

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mr Dragan M. Crnković, dipl.inž.tehnologije

**MULTIKRITERIJALNO MODELOVANJE I  
DISTRIBUCIJA TEŠKIH METALA I  
POLICIKLIČNIH AROMATIČNIH  
UGLJOVODONIKA U REČNIM SEDIMENTIMA  
SAVE I DUNAVA**

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Dragan M. Crnković, M. Sc. in technology

**MULTICRITERIAL MODELING AND THE  
DISTRIBUTION OF HEAVY METALS AND  
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS  
IN THE SAVA RIVER AND THE DANUBE  
RIVER SEDIMENTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020.

## Podaci o mentoru i članovima komisije

### Mentor:

---

dr Saša Drmanić, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

### Članovi komisije:

---

dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Dušan Antonović, redovni profesor u penziji  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Jasmina Nikolić, docent  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Ilija Brčeski, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

### Doktorand:

---

mr.sci. Dragan M. Crnković, dipl.inž.tehnologije

### Datum odbrane:

---

## ZAHVALNOST

Dr Saši Drmaniću na velikom strpljenju, upornosti, razumevanju i pomoći u izradi ove doktorske disertacije.

Dr Aleksandru Marinkoviću na iskrenoj posvećenosti, angažovanju, ažurnosti, neograničenoj energiji, podršci i nebrojenim savetima tokom izrade ove doktorske disertacije.

Dr Dušanu Antonoviću bez koga ne bi ni bila realizovana ova doktorska disertacija. Svojom profesionalnošću, iskustvom, smirenošću, strpljenjem i korisnim savetima dao mi je putokaz za realizaciju disertacije.

Dr Jasmini Nikolić na dragocnim savetima, strpljenju i razumevanju u izradi ovog rada.

Dr Iliju Brčeskom na velikoj pomoći i dragocnim savetima u pripremi i izradi ove doktorske teze. Hvala i na sugestijama i stručnim opservacijama za finalizaciju disertacije.

Neizmerna zahvalnost za pukovnika dr Zlatea Veličkovića na stručnim savetima, pomoći u dizajniranju modela i korisnim sugestijama u izradi disertacije.

Svim kolegama iz Laboratorije za humanu ekologiju Gradskog zavoda za javno zdravlje Beograd na nesebičnoj pomoći u eksperimentalnom radu.

Posebna zahvalnost Dr Slaviši Mladenoviću kao čoveku koji je verovao u mene kao kandidata i bodrio do samog kraja.

Svojoj dragoj porodici na podršci i nemerljivom doprinosu u izradi ove disertacije.

Na kraju disertacija je posvećena onome koji je najviše želeo, dragom ocu Mihailu.

# MULTIKRITERIJALNO MODELOVANJE I DISTRIBUCIJA TEŠKIH METALA I POLICIKLIČNIH AROMATIČNIH UGLJOVODONIKA U REČNIM SEDIMENTIMA SAVE I DUNAVA

## Rezime

Cilj ispitivanja u okviru ove doktorske disertacije je utvrđivanje sadržaja 8 teških metala i metaloida (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg, As) i 16 policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH-ova) u površinskim sedimentima Dunava i Save. Uzorkovanje je izvršeno na 30 lokacija sedimenta Dunava na profilima od Bezdana do Radujevca (km 1433-845) i 14 lokacija sedimenata Save (km 202-1). Istraživanja su obavljena u sezonama 2012., 2016. i 2017. godine. Ispitivanja polutanta su omogućila da se utvrdi stepen zagađenosti reka, veoma važnih za živi svet i Srbiju, Teški metali i PAH-ovi preko antropogenog uticaja dospevaju u vodotokove i lako se vezuju za čestice sedimenata reka. Metode korišćene u ovoj disertaciji su standardne akreditovane metode za uzorkovanje sedimenata i analizu teških metala i PAH-ova. Uzorkovanje sedimenta obavljeno je prema metodi SRPS ISO 5667-12:2005, analiza teških metala prema metodama SRPS ISO 11466:2004, EPA 200.7 i EPA 254.1 U smislu određivanja fizičko-hemijskih karakteristika sedimenta rađene su i analize sadržaja organske materije, ukupnog organskog ugljenika, sadržaja gline i pH vrednosti. Obrada dobijenih rezultata eksperimentalnim istraživanjem teških metala izvršena je različitim hemometrijskim tehnikama koje su dale uvid u kvalitet sedimenta i distribuciju teških metala i rezultati upoređeni sa vrednostima prema važećem pravilniku za zagađujuće materije u sedimentu (Sl.glasnik RS 50/2012). Hemometrijske tehnike primenjene u radu su samoorganizujuća mreža (SON), samoorganizujuća mapa (SOM), PROMETEJ i GAIA. Na osnovu SOM mapa izvršena je klasifikacija rečnih sedimenata, a pomoću SON mreža napravljena je klsterska analiza sedimenata. Preko modela PROMETEJ izvršeno je rangiranje predviđenih scenarija u uzorcima sedimenata. Dodatni deo modela PROMETEJ iskazan je preko grafičke vizuelizacije dobijenih rezultata-GAIA: Za evaluaciju toksičnosti sedimenata upotrebljen je srednji m PEC-Q koeficijent, koji izmerene koncentracije upoređuje sa vrednostima MekDonaldsove moguće efektivne koncentracije (PEC), koji predstavlja verovatnu efektivnu koncentraciju pojedinog kontaminanta u sedimentu. Srednji PEC-Q je neophodni alat za monitoring kojim se upoređuje kvalitet sedimenta između različitih lokacija. Na osnovu SOM mapa predviđena su 3 tri nivoa zagađenja na Dunavu: Klasa I-malo zagađenje (16 uzoraka), Klasa II-umereno zagađenje (9 uzoraka) i Klasa III-visoko zagađenje (5 uzoraka). Za malo zagađenje srednji PEC-Q je iznosio od 0,27-0,51, umereno zagađenje je imalo srednji PEC-Q od 0,50 - 0,70, dok visoko zagađeni uzorci imaju srednji PEC-Q od 0,77-0,97.

Savski sediment prema SON modelu ima 2 kategorije zagađenosti 1) srednja, Klase II, 2 uzorka savskog sedimenta koja su označena kao S10 (0,69) i S11 (0,65) i 2) visok nivo zagađenosti (Klasa III), u 12 uzoraka sa srednjim koeficijentom PEC-Q u rangju od 0,69-1,00. Najveće zagađenje bilo je zabeleženo na tački S8 nizvodno od Šapca. Pomoću SOM i SON modela napravljena je prostorna ditribucija izmerenih uzoraka teških metala i dobijeni su klasteri sa podklasterima. Na osnovu nivoa koncentracije metala i predviđenog rangiranja nivoa zagrađenosti (za remedijaciju, umereno zagađen i nezagađen) dobijeno je 5 podklastera. Najzagađeniji uzorci sedimenata Dunava formirali su poseban podklaster, dok je Sava imala 3 podklastera. Ispitivanja su pokazala da delovi Dunava u donjem toku i ka Đerdapskoj klisuri predstavljaju mesta sa najvećim zagađenjem (D26-Veliko Gradište, D28-Golubac, D30 Donji Milanovac i D32 Tekija). Pomoću vizuelne interpretacije GAIA napravljena je dvodimenzionalna grafička prezentacija podataka i izvršena klsterska analiza glavnih komponenata (PCA) sa 3 potencijalna scenarija prema modelu (ciljani, maksimalno dozvoljena kncedntracija i remedijacioni scenario). Za 2 uzorka sedimenta Save, S8 i S20 preporučena je remedijacija.

U istraživanju je obavljeno i ispitivanje 16 PAH-ova u rečnim sedimentima, Većina ovih jedinjenja iskazuje potencijalni karcinogeni i toksični efekat. Analiza dobijenih rezultata PAH-ova u sedimentima izvršena je pomoću RSM modela (metoda odaziva površina). U obzir su uzete opredeljujuće varijable koje su u direktnoj korelaciji sa PAH-ovima u sedimentu: sadržaj gline

(varijabla A), sadržaj organske materije u sedimentima (varijabla B) i pH vrednost sedimenta (varijabla C). Napravljen je trofaktorski D-optimalni model pomoću koga je izvršena evaluacija pojedinih promenljivih varijabli. Predviđeni model adsorpcije na sedimentu je veoma kompleksan i uzima se da je fiksna koncentracija PAH-a u vodi, a ostale promenljive koje utiču na proces adsorpcije su iskorišćene su u statističkom dizajnu eksperimenta. Prema predviđenim varijablama razvijen je kvadratni model adsorpcije PAH-a iz rečne vode na sedimentu preko kodiranih faktora.

Model sadrži negativne i pozitivne koeficijente. Koeficijenti sa negativnim predznakom A, BC, A<sup>2</sup>; B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup> iskazuju negativne efekte adsorpcije PAH-ova na sedimentima. Pozitivni koeficijenti u modelu su B, C, AB, AC i pokazuju povoljne efekte za proces adsorpcije PAH-ova na sedimentima. Koeficijent C<sup>2</sup> nije pokazao značajan uticaj na adsorpciju PAH-a na sedimentu kada je dolazilo do promene faktora. Model je dokazao da adsorpcija PAH-ova na sedimentu najviše zavisi od sadržaja organske materije i čestica gline, a pH vrednost ima neznatan uticaj.

Značajnost modela je proverena preko statističkog testa-analize varijanse (ANOVA) sa intervalom poverenja od 95% za adsorpciju PAH-ova na sedimentu. F testom su koeficijenti A, B, C, AB, AC, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> rezultirali kao značajni u modelu, stoga, utiču na adsorpciju PAH-ova na sedimentu primenom ovog modela.

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene ANOVA testom pokazale su pogodnost predviđenih modela ispitanih odziva i fitovanje modela sa eksperimentalnim podacima. 3D odziv površina daje slične odnose grafike interakcija sedimenata Dunava i Save.

Svi parametri modela pokazuju međusobno značajne interakcije na 3D odzivnoj površini. Ipak, najznačajnija interakcija predstavlja odnos sadržaja gline i sadržaja organske materije (AB) i daje najsnažniji efekat na adsorpciju PAH-ova na sedimentu, dok je korelacija između organske materije i pH vrednosti sedimenta (BC) imala najslabiji uticaj. Interakcije u unutrašnjosti sedimenta u uslovima fiksne koncentracije PAH-ova u rečnoj vodi utiču na adsorpciju PAH-ova. Interakcija između gline i organske materije kao najjača je dokazana i kod drugih istraživača. Dobijene koncentracije PAH-ova u sedimentima Dunava nisu prešle maksimalno dozvoljene vrednost prema važećem pravilniku, niti remedijacionu vrednost od 40 mg kg<sup>-1</sup>. Pojedini PAH-ovi su iznad zadatih pojedinačnih ciljane vrednosti u skladu sa važećom nacionalnom regulativom ali su daleko od MDK i remedijacione vrednosti. Na lokacijama donjeg toka Dunava u Srbiji zabeležene su koncentracije ukupnih PAH-ova koje su iznosile preko ciljane vrednosti od 1 mg kg<sup>-1</sup> (D24 Ram, D28 Veliko Gradište, D30 Donji Milanovac i D32 Tekija).

Sedimenti reke Save su imali veće koncentracije PAH-ova od sedimenta Dunava. Razlike dobijenih koncentracija PAH-ova nisu bile velike. Nijedna lokacija nije prešća remedijacionu vrednost od 40 mg kg<sup>-1</sup>. Neki od PAH-ovi prelaze zadate pojedinačne ciljane vrednosti ali su daleko od MDK vrednosti. Na lokaciji S8 Sava nizvodno od Šapca zabeležena je najveća koncentracija PAH-ova. Ispitivanja na ovoj lokaciji su u skladu sa istraživanjima teških metala na ovoj lokaciji, što je i potvrđeno klasifikovanjem pomoću modela SOM, SON i PROMETEJ. Rangiranjem ova tačka je prepoznata kao vrlo zagađena i zahteva posebno dugoročno posmatranje i uspostavljanje kontinuiranog monitoringa.

Pomoću statističkog alata Canoco 5,0 izvršeno je korelisanje podataka u određivanju PAH-ova. Urađenja je PCA analiza u sedimentima, koja je upotrebljena da bi se predvidele međusobne interakcije između 16 PAH-ova, obala reke (leva ili desna, sredina reke) na kojima je izvršeno uzorkovanje sedimenata, ukupnog organskog ugljenika (TOC) i pH vrednosti sedimenata. Pokazano je da je TOC u direktnoj korelaciji sa zagađenjem organskog porekla i većom koncentracijom PAH-ova. Na osnovu dobijenog dijagrama zavisnih promenljivih primećuje se da su više koncentracije PAH-ova nađene sa desne strane obale u odnosu na uzorke uzimane sa leve obale reke. Takav trend je bio u svim godinama ispitivanja, a zabeležen je i kod ispitivanja metala. Od ostalih uticaja pH pokazuje samo pozitivnu korelaciju sa benzo[a] pirenom, benzo[b]fluorantenom, benzo[k] fluorantenom i TOC-om.

Poreklo nastajanja PAH-ova u sedimentima je određeno na osnovu dijagnostičkih odnosa pojedinih PAH-ova. Za procenu porekla PAH-ova sedimentima najčešće se koristi odnos nisko molekulskih masa i visokomolekulskih masa (LMW/HMW), dijagnostički odnos Ant/(Ant+Phe) i Fla/(Fla+Pyr),

Phe/Ant, Fla/Pyr i Inp/Bpe. Na svim lokacijama uzorkovanja dobijene su veće koncentracije HMW PAH-ova nego LMW PAH-ova. Pretpostavljeni dijagnostički odnosi u rečnim sedimentima Dunava i Save dovode do zaključka da su PAH-ovi uglavnom poreklom od pirogenih izvora. Na lokacijama D3 Neštin, D30 Donji Milanovac i D38 Mihajlovac se može pretpostaviti poreklo nastajanja od sagorevanja ukupnih naftnih ugljovodonika (petrogeno poreklo). U svim godinama ispitivanja preovlađujući je pirogeni faktor ispitivanja. Koncentracije HMW su veće u odnosu na LMW PAH-ove i poreklo nastajanja je pirogeno.

U radu je prikazana prostorna i vremenska distribucija uzorkovanih PAH-ova rečnih sedimenata Save i Dunava. Distribucija polutanata pokazuje slične trendove po godinama. Koncentracije PAH-ova su date po profilima rečnog toka. Dobijene koncentracije su analizirane sa prethodnim ispitivanjima PAH-ova na lokacijama Save i Dunava kao i sa istraživanjima površinskih sedimenata širom sveta.

Ključne reči: teški metali i metaloid, policiklični aromatični ugljovodonici, sediment, modelovanje, klasifikacija, distribucija, remedijacija

Naučna oblast: Hemijske nauke

Uža naučna oblast: Hemija

# MULTICRITERIAL MODELING AND THE DISTRIBUTION OF HEAVY METALS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE SAVA RIVER AND THE DANUBE RIVER SEDIMENTS

## Abstract

The aim of this doctoral dissertation is to determine the content of 8 heavy metals and metalloids (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg, As) and 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments of the Danube and Sava. Sampling was performed at 30 sites of the Danube sediment on profiles from Bezdan to Radujevac (km 1433-845) and 14 sites of Sava sediments (km 202-1). Researches were conducted in the seasons 2012, 2016 and 2017. Examinations of pollutants made it possible to determine the degree of pollution of rivers, which is of a high importance for the living world and Serbia. Heavy metals and PAHs reach the watercourses through anthropogenic influence and easily bind to river sediment particles. In this study the used methods are accredited ones for sediment sampling and analysis of heavy metals and PAHs. Sediment sampling was performed according to the method of SRPS ISO 5667-12: 2005, analysis of heavy metals according to the methods of SRPS ISO 11466: 2004, EPA 200.7 and EPA 254.1. For the purposes of determining the physicochemical characteristics of sediments, analysis were carried out for the content of organic matter, total organic carbon, clay content and pH value. On the obtained data different types of chemometric techniques (Self-Organizing Network (SON), Self-Organizing Map (SOM), PROMETHEE and GAIA) were applied and the results have shown the quality of sediment and distribution of heavy metals. The results are given in comparison to the accordance of valid rulebook for pollutants in sediment (Official Gazette RS 50/2012). Based on SOM maps, river sediment classification was performed, and cluster sediment analysis was performed using SON networks. The PROMETHEE model ranked the predicted scenarios in sediment samples. An additional part of the PROMETHEE model is expressed through graphical visualization of the results obtained-GAIA. For the evaluation of sediment toxicity, the mean PEC-Q coefficient was used, which compares the measured concentrations with the values of MacDonald's potential effective concentration (PEC), that represents the likely effective concentration of a single contaminant in the sediment. Mean PEC-Q is a necessary monitoring tool for comparing sediment quality between different sites. Based on the SOM maps, three levels of pollution on the Danube are envisaged: Class I-low pollution (16 samples), Class II-moderate pollution (9 samples) and Class III-high pollution (5 samples). For low pollution, mean PEC-Q was 0.27-0.51, moderate pollution had mean PEC-Q of 0.50 - 0.70, while highly polluted samples had mean PEC-Q of 0.77-0.97. According to the SON model, Sava sediment has 2 pollution categories 1) medium, Class II, 2 Sava sediment samples designated S10 (0.69) and S11 (0.65) and 2) high pollution level (Class III), in 12 of samples with a mean PEC-Q ratio of 0.69-1.00. The highest pollution was found at site S8 downstream of Šabac. Using the SOM and SON models, spatial distribution of the samples of heavy metals was made and clusters with subclusters were made. Danube and Sava sediments, using cluster SOM analysis, got classified into 5 subclusters, based on levels of metal concentration and future ranking in 3 levels of pollution (for remediation, moderately polluted and unpolluted). The most polluted Danube sediment samples formed a separate sub-cluster, while the Sava had 3 sub-clusters. Studies have shown that parts of the Danube in the lower reaches and towards the Iron gate represent the places with the highest pollution (D26-Veliko Gradište, D28-Golubac, D30 Donji Milanovac and D32 Tekija). Using GAIA visual interpretation, a two-dimensional graphical presentation of the data was made and a cluster principal component analysis (PCA) was performed with 3 potential scenarios according to the model (targeted, maximum allowable concentration and remediation scenario). For two points of Sava river, S8 and S20, remediation is highly recommended.

The study also examined 16 PAHs in river sediments. Most of these compounds exhibiting potential carcinogenic and toxic effects. The analysis of the conducted results of PAHs in sediments was



performed using the RSM (surface response method). The determining variables that are directly correlated with PAHs in the sediment were taken into account, that is: clay content (variable A), organic matter content in sediments (variable B), and sediment pH (variable C). A three-factor D-optimal model was used to evaluate the individual variables. The predicted model of adsorption on sediment is very complex and is assumed to be a fixed concentration of PAH in water, and other variables affecting the adsorption process were used in the statistical design of the experiment. According to the predicted variables, a quadratic model of adsorption of PAHs from river water on sediment over coded factors was developed.

The model contains negative and positive coefficients. Odds with negative sign A, BC, A<sup>2</sup>; B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup> exhibit negative effects of adsorption of PAHs on sediments. The positive coefficients in the model are B, C, AB, AC and show favorable effects for the adsorption process of PAHs on sediments. The C<sup>2</sup> coefficient did not show a significant effect on the adsorption of PAH on the sediment when a factor change occurred. The model proved that the absorption of PAHs on sediment is most dependent on the content of organic matter and clay particles, and the pH value has low effect.

The significance of the model was checked via a statistical test-analysis of variance (ANOVA) with a 95% confidence interval for adsorption of PAHs on sediment. The contribution of each factor coefficient was determined using the F test and results indicate that A, B, C, AB, AC, BC, A<sup>2</sup>; B<sup>2</sup> represent significant model expressions and influence the adsorption of PAHs on sediment using this model.

The high values of the coefficient of determination obtained by the ANOVA showed the suitability of the predicted response test models and the fit of the model with the experimental data. The 3D surface response gives similar relationships between the Danube and Sava sediment interaction graphs.

All model parameters show significant interactions on the 3D response surface. Nevertheless, the most significant interaction is the relationship between clay content and organic matter content (AB) and gives the strongest effect on the adsorption of PAHs on sediment, while the correlation between organic matter and pH of sediment (BC) had the weakest effect. Inland sediment interactions under conditions of fixed concentration of PAHs in river water affect the adsorption of PAHs. The interaction between clay and organic matter as the strongest has been proven by other researchers. The resulting concentrations of PAHs in the Danube sediments did not exceed the maximum permissible value under the current regulation, nor the remediation value of 40 mg kg<sup>-1</sup>. Some PAHs are above the set individual target values in accordance with applicable national regulations but are far from MAC and remediation values. Lower PAHs in Serbia recorded concentrations of total PAHs that exceeded the target value of 1mg kg<sup>-1</sup> (D24 Ram, D28 Veliko Gradište, D30 Donji Milanovac and D32 Tekija). The Sava river sediments had higher concentrations of PAHs than the Danube sediments. The differences in the concentration of PAHs obtained were not huge, no location exceeds the 40 mg kg<sup>-1</sup> remediation value. Some of the PAHs exceed the set individual target values but are far from the MAC values. At the location S8, The Sava River was highest concentration of PAHs. Tests at this site are in accordance with heavy metal research at this site, as confirmed by classification using the SOM, SON, and PROMETEJ models. By ranking, this point is recognized as very polluted requires special long-term observation and continuous monitoring. Using the statistical tool Canoco 5.0, the correlation of data in the determination of PAHs was performed. A sediment PCA analysis was used to predict the interactions between the 16 PAHs, river banks (left or right, middle of the river) where sediment sampling, TOC and pH of sediment were performed TOC has been shown to be directly correlated with organic pollution and who a higher concentration of PAHs. It is observed that higher concentrations of PAHs were found on the right side of the shore compared to samples taken on the left side of the river. This trend can be seen in all years of testing, and was also observed in heavy metal testing. Value pH shows only a positive correlation with benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene and TOC.

The origin of PAH formation in sediments was determined based on the diagnostic ratio of individual PAHs. Low molecular weight to high molecular weight (LMW/HMW) ratios, Ant/(Ant

+Phe) and Fla/(Fla +Pyr), Phe /Ant, Fla/Pyr and Inp ratios are most commonly used to evaluate the origin of PAHs by sediment. Higher concentrations of HMV PAHs were found at all sampling sites than LMV PAHs. The assumed diagnostic connections in the river sediments of the Danube and the Sava lead to the conclusion that PAHs are mainly from pyrogenic sources. Locations D3 Neštin, D30 Donji Milanovac and D38 Mihajlovac can be assumed to originate from the combustion of total petroleum hydrocarbons (of petrogenic origin). The pyrogenic factor of the test dominates all years of testing. HMV concentrations are higher than LMV PAH and the origin is pyrogenic. The spatial and temporal distribution of the sampled PAHs of the Sava and Danube river sediments is presented in the paper. The distribution of pollutants shows similar trends by age. Concentrations of PAHs are given by river flow profiles. The concentrations obtained were analyzed with previous PAH studies at Sava and Danube sites as well as with surface sediment studies worldwide.

Keywords: heavy metals and metalloid, polycyclic aromatic hydrocarbons, sediment, modeling, classification, distribution, remediation

Field: Chemistry science

Scientific field: Chemistry

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPŠTI DEO</b> .....	<b>3</b>
2.1. PREGLED LITERATURNIH PODATAKA ZA TEŠKE METALE .....	3
2.1.1. Poreklo teških metala u sedimentu .....	4
2.1.2. Ponašanje metala u sistemu voda-sediment .....	5
2.1.3. Olovo (Pb).....	6
2.1.4. Kadmijum (Cd).....	7
2.1.5. Cink (Zn) .....	7
2.1.6. Bakar (Cu).....	9
2.1.7. Nikl (Ni).....	10
2.1.8. Hrom (Cr).....	11
2.1.9. Arsen (As).....	12
2.1.10. Živa (Hg) .....	12
2.2. POLICIKLIČNI AROMATIČNI UGLJOVODONICI (PAH).....	14
2.2.1. Nastanak policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH-ova).....	16
2.2.2. Prisustvo PAH - ova u životnoj sredini .....	17
2.2.3. Antropogeni izvori policikličnih aromatičnih ugljovodonika.....	17
2.2.4. Ponašanje PAH-ova u zemljištima i sedimentima.....	19
2.2.5. Toksičnost PAH-ova.....	19
2.2.6. Kancerogenost PAH-ova.....	21
2.2.7. Genotoksičnost i teratogenost PAH-ova .....	21
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	<b>21</b>
3.1. MESTA UZORKOVANJA.....	22
3.2. SAKUPLJANJE I PRIPREMA UZORAKA .....	23
3.2.1. Oprema za uzorkovanje.....	23
3.2.2. Priprema uzoraka za analizu .....	26
3.3. UKUPNI SADRŽAJ TEŠKIH I TOKSIČNIH METALA I METALOIDA.....	29
3.3.1. Postupak razaranja uzoraka sedimenta carskom vodom prema standardu SRPS ISO 11466:2004: Kvalitet zemljišta-ekstrakcija elemenata u tragovima rastvorljivih u carskoj vodi.....	30
3.3.2. Analiza dobijenog ekstrakta ICP-OES tehnikom.....	31
3.3.3. Spektralne smetnje.....	31
3.3.4. Background (pozadinska) emisija i rasipanje svetlosti .....	31
3.3.5. Fizičke smetnje .....	31
3.3.6. Hemijske smetnje.....	32
3.3.7. Memori efekti .....	32
3.4. ICP-OES TEHNIKA (APARATURA).....	32
3.5. TEHNIKA HLADNE PARE (APARATURA) .....	32
3.6. KALIBRACIJA INSTRUMENTA ZA ODREĐIVANJE ICP-OES TEHNIKOM .....	33
3.6.1. Pravljenje kalibracionih standarda.....	34
3.7. KONTROLA KVALITETA.....	34
3.7.1. Kalibracija instrumenta kalibracionim standardima .....	34
3.7.2. Postupak obogaćivanja uzorka spajkovanjem.....	35
3.7.3. Rastvori i QC uzorci za kontrolu kvaliteta .....	35
3.7.4. Radni uslovi za tehniku ICP-OES .....	35
3.8. IZRAČUNAVANJE .....	35
3.9. TEHNIKA HLADNE PARE (CVAAS)-ODREĐIVANJE ŽIVE.....	36
3.10. ODREĐIVANJE ŽIVE DIREKTNO (DMA ANALIZA) .....	36
3.10.1. Princip DMA analize.....	36
3.10.2. SMETNJE .....	37
3.11. Oprema i pribor.....	37
3.12. ODREĐIVANJE PAH-OVA U SEDIMENTU – GASNO HROMATOGRAFSKA METODA SA MSD DETEKTOROM .....	39
3.12.1. Predmet i područje primene.....	39
3.12.2. Princip metode .....	40
3.12.3. Referentne supstance, interni standardi .....	41
3.12.4. Standardni rastvori za GC-MS.....	41
3.12.5. Osnovni rastvori pojedinačnih jedinjenja .....	41
3.12.6. Osnovni rastvor smeše standarda PAH-ova.....	42
3.12.7. Osnovni rastvor smeše internih standarda.....	42
3.12.8. Kalibracioni rastvori standarda.....	42

3.12.9. Aparatura .....	42
3.12.10. Postupak: Metod A .....	42
3.12.11. Postupak prečišćavanja .....	43
3.13. GASNO HROMATOGRAFSKA ANALIZA SA MASENOM SPEKTROMETRIJSKOM DETEKCIJOM .....	43
3.13.1. Kalibracija metodom internog standarda .....	45
3.13.2. Izračunavanje masene koncentracije .....	45
3.14. ODREĐIVANJE SADRŽAJA GLINE U SEDIMENTU .....	47
3.15. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ORGANSKE MATERIJE (GUBITAK ŽARENJEM U SEDIMENTU) .....	48
3.15.1. Princip metode .....	49
3.15.2. Oprema i pribor .....	49
3.15.3. Uzorci koji ne sadrže volatile .....	49
3.15.4. Izračunavanje .....	49
3.16. ODREĐIVANJE PH VREDNOSTI SEDIMENTA .....	50
3.16.1. Pripremanje suspenzije i merenje pH vrednosti .....	50
3.17. ODREĐIVANJE UKUPNOG ORGANSKOG UGLJENIKA U SEDIMENTU (TOC) .....	50
3.17.1. Metoda B (direktni postupak) .....	51
3.17.2. Uklanjanje neorganskog ugljenika i određivanje TOC .....	51
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA .....</b>	<b>51</b>
4.1. ZAKONSKA REGULATIVA U REPUBLICI SRBIJI .....	51
4.2. METODE MULTI-KRITERIJALNE ANALIZE I STATISTIČKA OBRADA ISPITIVANIH SEDIMENATA NA KONCENTRACIJE TEŠKIH METALA I METALOIDA .....	57
4.2.1. Nenadgledane veštačke neuronske mreže .....	59
4.2.2. PROMETEJ (PROMETHEE) .....	60
4.2.3. SON multi kriterijalna klasifikacija (samoorganizujuće veštačke mreže) .....	64
4.2.4. SOM multi kriterijalna klaster analiza .....	66
4.2.5. Multi kriterijalno rangiranje koristeći modele Prometej i Gaja .....	67
4.2.6. Distribucija teških metala na ispitivanim lokacijama .....	76
4.3. REZULTATI I DISKUSIJA - PAH-OVI U REČNOM SEDIMENTU .....	79
4.3.1. Metoda multi-kriterijalne analize i statistička obrada ispitivanih sedimenata na koncentracije policikličnih aromatičnih ugljovodonika .....	79
4.3.2. Modelovanje varijabli koje utiču na vezivanje PAHova na sedimentu .....	79
4.3.3. Statistička analiza .....	80
4.3.4. Analiza dobijenih rezultata PAH-ova u sedimentu .....	85
4.3.5. Identifikacija izvora PAH-ova u sedimentu .....	89
4.3.6. Poređenje koncentracije ispitivanih PAH-ova sa rezultatima sedimenata u svetu .....	90
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>94</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>99</b>
<b>7. PRILOG .....</b>	<b>105</b>

## 1. UVOD

Zagađeni rečni sedimenti iskazuju negativne efekte na živi svet u vodenim ekosistemima i predstavljaju na svetskom nivou problem koji se naročito manifestuje u zemljama koje imaju razvijenu industriju kao i u onima koje poput naše nisu dovoljno pridavale pažnju životnoj sredini. Problem postaje teži u sredinama koje nemaju efikasan sistem za prečišćavanje i preradu otpadnih voda. Sa naglim tehničko-tehnološkim dostignućima i napretkom u razvoju industrije, dolazi do povećanja koncentracije zagađivača u životnoj sredini. Ljudi su ekstremnom eksploatacijom vodotokova doprineli da se naruše vodeni resursi i degradira kvalitet rečnih sedimenta, narušavajući na taj način celokupni ekosistem. Fizičko-hemijske analize i karakterizacija sedimenata su postali neophodni iz više razloga.

Unutar samog sedimenta odvijaju se izmene jona, kao i složeni hemijski odnosi u vidu adsorpcije-sorpcije u procesu vezivanja toksičnih i kancerogenih hemijskih jedinjenja poput policikličnih aromatičnih ugljovodonika. U tom smislu sedimenti postaju mesto u kome se skladište kancerogena, mutagena, toksična i organska perzistentna jedinjenja nastala pod ljudskom aktivnošću. Zagađen sediment ispoljava negativan uticaj na faunu rečnog dna i ostavlja prostor u kome toksična jedinjenja postaju u dugom vremenskom trenutku izvor zagađenja. Takvi polutanti ispoljavaju degradirajući uticaj na žive organizme i životnu sredinu kroz lanac ishrane, putem vode ili neposrednog kontakta. Kada jednom narušite i zagađite reke, vremenom iste mogu postati izvor novog sekundarnog zagađenja.

Poplave i razne vrste industrijskih i hemijskih akcidenta koje su učestale na našim prostorima u zadnjoj deceniji dovele su do izmena u akvatičnim ekosistemima. Pojedina zagađujuća jedinjenja u sistemu odnosa sorpcija-desorpcija se nalaze ponovo u sistemu sediment-voda i iskazuju nove potencijalne rizike [1, 2]. Kontaminirani sediment indirektno može narušiti kvalitet podzemnih voda i dovesti u opasnost njihovu moguću upotrebe kao resursa vodosnabdevanja.

Tokom poslednjih deset godina, naša zemlja je počela da razvija i primenjuje zakonsku legislativu u oblasti upravljanja kvalitetom voda, sedimenata, zemljišta i otpada. Takvi zakonski propisi dali su motiv i oslonac svima onima koji se bave životnom sredinom da bi podstakli neophodna istraživanja. Kontaminirani sedimenti se nalaze svuda u svetu, a naročito u nedovoljno razvijenim svetskim područjima pa i u zemljama sa jakom ekonomskom moći poput SAD-a i Kine. Holandija kao zemlja sa dugom tradicijom u oblasti ispitivanja zemljišta i sedimenata, kao i SAD i Kanada su dali najveći doprinos u proučavanju sedimenta razvivši testove toksičnosti i ekotoksičnosti kao i mehanizme i razna tela koja bi se bavila praćenjem i kontrolom zagađenosti sedimenata. Evropska iskustva su nešto drugačija. Heterogeni sastav evropske unije nametnuo je da svaka od zemalja članica ima sopstvene pojedinačne kriterijume i normative kojima prati monitoring voda i sedimenata. Ipak, donošenjem Okvirne direktive Evropske unije o vodama početkom ovog veka (2000/60/EC)- (engleski Water Frame Directive – WFD, 2000/60/EC) dolazi do značajnog preokreta u većini evropskih zemalja. Briga o vodama i vodenim resursima učiniće da se promeni naš neodgovorni odnos prema vodenim ekosistemima.

Repubilika Srbija je 2012. usvojila zakonsku regulativu u oblasti upravljanja sedimentima i donela nacionalni propis kojim se reguliše ispitivanje sedimenata.

Kvalitet sedimenta postaje bitan jer je on sastavni deo akvatičnog ekosistema. Član 1. direktive nas opominje da se mora uspostaviti zakonski okvir za zaštitu svih vidova voda-kopnenih, površinskih, priobalnih i podzemnih voda, da se stalno mora raditi na zaštiti vodenih resursa i unapređivati akvatična sredina. Emisija hazardnih supstanci mora biti praćena i dovesti ako je moguće do njihovog nestanka. U periodu preko jedne decenije neophodno je postići dobar vodeni status,

odgovorno upravljati rečnim slivovima, pratiti i kontrolisati kvalitet voda i uspostaviti princip da onaj ko zagađuje plaća i redovno informisati javnost o statusu voda i sedimenta. Republika Srbija je 2012. usvojila zakonsku regulativu u oblasti upravljanja sedimentima i donela nacionalni propis kojim se reguliše ispitivanja sedimenata.

Sediment je bitna komponenta svakog akvatičnog sistema koji je zbog svoje snažne interakcije pravi depo prioritenih, toksičnih i dugotrajnih organskih zagađujućih supstanci antropogenog porekla [3]. U dužem vremenskom razdoblju hazardne supstance akumuliraju se u sedimentu i ispoljavaju štetne efekte na ekosistem. Ti efekti mogu biti primećeni i neprimećeni. Primećeni su vidljivi i golim okom, a manje primećeni efekti su oni koji deluju na biološke zajednice i vodene ekosisteme i predstavljaju posledicu različitih zagađujućih materija u sedimentu. One materije koje predstavljaju polutante mogu prouzrokovati različite efekte toksičnosti i ekotoksičnosti u zavisnosti od načina i stepena vezivanja za sastavne delove sedimenta. U najvećoj meri stepen vezivanja zagađujućih materija zavisi od njihovih fizičko-hemijskih osobina. U dvokomponentnom sistemu voda-sediment se dešavaju jake interakcije izazvane procesima sorpcije i desorpcije. Jednu od najjačih reakcija pokazuju hidrofobna organska jedinjenja. Sastav organske materije ima bitnu ulogu u heterogenim vodenim ekosistemima.

Akvatična sredina predstavlja izuzetno složen i kompleksan sistem. Vezivanje metala za sedimente zavisi od oblika u kome se metali pojavljuju, od procesa mobilizacije i imobilizacije. Procesu poput koagulacije i adsorpcije snižavaju koncentracije metala u sedimentima, dok suprotni procesi poput desorpcije, rastvaranja hidroksida i karbonata ili izmene jona dovode do ispuštanja metala iz sedimenta u vodenu sredinu. Pojava teških i toksičnih metala u sedimentu je izazvana antropogenim i geohemijskim uticajima. Za same sedimente toksični metali predstavljaju veliku opasnost. Naime, zbog mogućeg prodiranja u kompleksni sistem sedimenta, sposobnosti da dugotrajno opstanu u njemu, toksičnosti i sposobnosti da se bioakumuliraju. Teški i toksični metali koji poseduju geohemijsko (prirodno) poreklo, mogu se naći u prirodi u tragovima ili oblicima koji nisu dostupni. Toksičnost i pokretljivost metala u sedimentima i zemljištima zavisno je od metalnog stanja (prisutnosti metala kao slobodan jon ili je vezan u kompleksnom stanju u pornoj vodi), od oblika precipitiranja sa organskim i neorganskim jedinjenjima, od akumuliranja u organima biote ili vezanim za hidrokside gvožđa i mangana ili vezani za neki drugi mineral [4-6].

Predmet istraživanja u ovoj disertaciji su ispitivanja rečnih sedimenata Save i Dunava, određivanje koncentracije teških metala, policikličnih aromatičnih ugljovodonika, određivanje sadržaja gline, organske materije, ukupnog organskog ugljenika, pH vrednosti a zatim da se utvrdi potencijalna toksičnost sedimenta i analiziraju interakcije između pojedinih jedinjenja i parametara ispitivanja.

Osnovni ciljevi istraživanja u ovoj tezi su: (a) dobijanje relevantnih podataka o zagadjenosti sedimenata teškim metalima i policikličnim aromatičnim ugljovodonicima reka Dunava i Save duž cele Srbije, (b) da se predvidi ponašanje i poreklo ovih polutanata u sedimentu i (c) ocena kvaliteta sedimenta prema važećoj zakonskoj regulativi kao i određivanje njegove moguće toksičnosti.

Takođe, primenom hemometrijskih tehnika i višekriterijumskom analizom neophodno je sagledati dobre mogućnosti vizuelnog predstavljanja rezultata, kao značajne potencijale u predskazivanju koncentracije i osobine zagađujućih materija, kao i u simulaciji procesa u oblasti životne sredine.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja prikazaće se prostorna distribucija kontaminanata u analiziranim sedimentima prema profilima uzorkovanja.

## 2. OPŠTI DEO

U ovom poglavlju predstaviće se osnovne činjenice o rečnom sedimentu kao kompleksnom sistemu, ponašanju teških metala i policikličnih aromatičnih ugljovodonika u sedimentu i daće se pregled opštih literaturnih podataka za ispitivane polutante (osnovne fizičko-hemijske karakteristike, nalaženje u sedimentima, interakcije sa vodenom sredinom, toksičnost i karcinogenost ispitivanih polutanata). Sediment je sastavni deo vodenog ekosistema. U obliku je čvrste faze sa biološkim, biohemijskim i hemijskim ostacima materijala i fizičko-hemijskim procesima vezuje kontaminante (organske i neorganske) koji dospevaju u vodeni sistem. Iako egzistira više definicija sedimenata, američka agencija za zaštitu životne sredine (US EPA) precizirala je sediment kao bitnu, dinamičku komponentu svih vodenih sistema koji zbog snažno izražene tendencije vezivanja mogu da postanu depo u kome se skladište kancerogene, toksične i perzistentne supstance geohemijskog i pretežno antropogenog porekla [7]. U ovakvom sistemu je najbitnija porna (intresticijalna) voda koja se definiše kao voda koja se nalazi u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta i zauzima odnos od 1/3 do 2/3 zapreminskog prostora sedimenta. Porna voda je prilično statična u sedimentu i njen fizičko - hemijski sastav je odraz ravnotežnih interakcija, od kojih su najbitniji odnosi sorpcija i raspodele, između vode koja se nalazi u porama sedimenta i površine čestica čvrste faze.

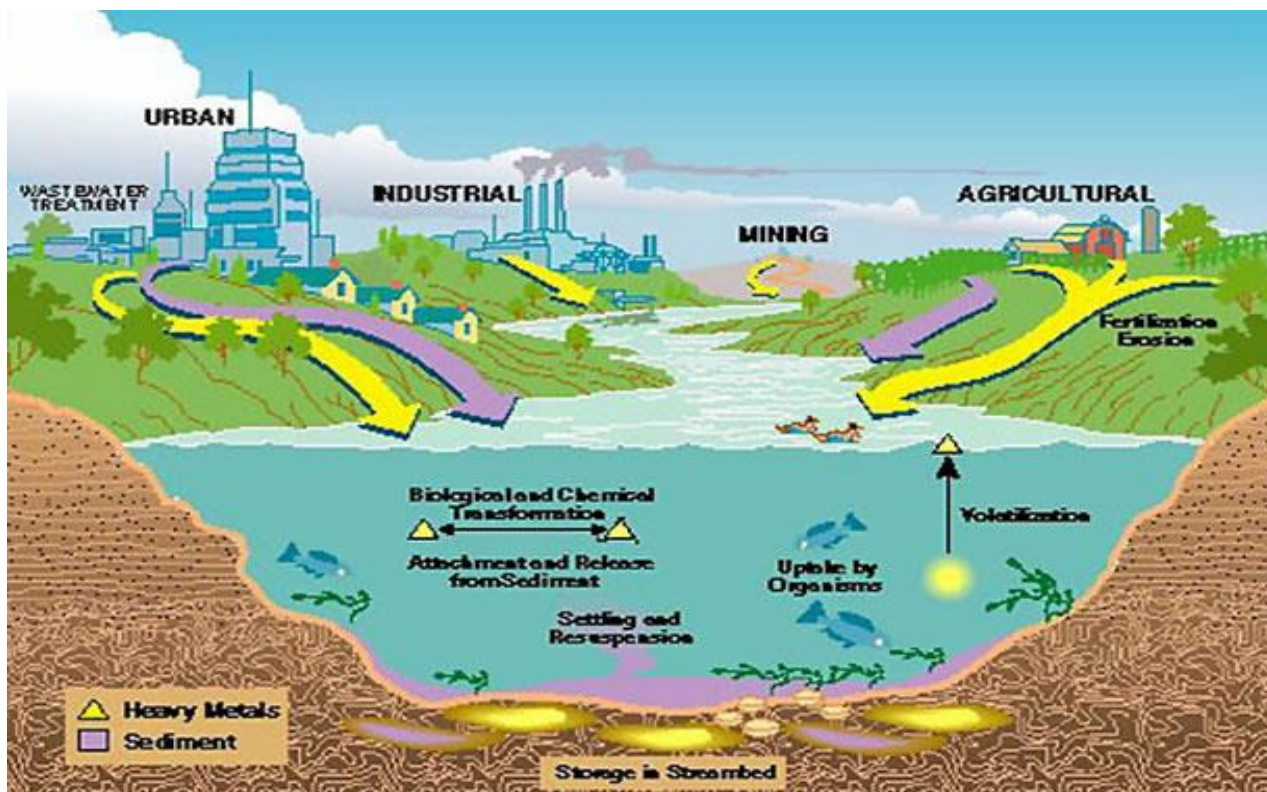
Kvalitet sedimenta je izuzetno važan za monitoring kvaliteta voda i za procese u vodenim ekosistemima. Razni fizičko-hemijski i biohemijski procesi utiču na raspodelu materija u sistemu sediment-voda i opredeljuju u kom obliku će se naći i kako će se ponašati zagađivači [8]. Najbitniji od ovih procesa su: rastvaranje, adsorpcija, desorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksidoredukcija, stvaranje micela, taloženje, jonska izmena, stvaranje kompleksnih jedinjenja, metabolički procesi i bioakumulacija. Hemijske i strukturalne karakteristike sedimenta utiču na njegovu aktivnost prema različitim polutantima koji se mogu naći u životnoj sredini. U složenom i kompleksnom odnosu sediment-voda dolazi do međusobnih reakcija minerala i huminskih materija iz sedimenta sa neorganskim i organskim jedinjenjima prisutnim u vodi. Stabilnost polutanata u sistemu sediment-voda određuje i inkorporiranje u sam sediment, bilo kao postojeći oblik polutanta bilo kao proizvod razgradnje i odigravanja hemijske reakcije. Odnos fizičko-hemijskih karakteristika sedimenta (pH vrednost, redoks-potencijal, sadržaja lako isparljivih sulfida (skraćeno AVS na engleskom od acid-volatile sulfide) i drugih bitnih komponenata determiniše mogućnost ponovnog rastvaranja toksičnih i hazardnih jedinjenja i njihovih metabolita u vodi. Dominantno se ovakav proces odvija u slučaju metala koji mogu menjati razna oksidaciona stanja i javljati se u vidu rastvornih i nerastvornih soli i složenih kompleksnih jedinjenja. Ako sistem pređe u ravnotežu, takvo stanje nije konstantno stanje već može biti poremećeno u zavisnosti od uslova sredine (pH vrednost, redoks potencijal, prisutnosti kompleksnih organskih jedinjenja ili drugih faktora). U procesu resuspenzije dolazi do povećanja intenziteta, a to za posledicu ima izraženije oslobađanje metala i organskih jedinjenja u vodu gde se povećava mogućnost biodostupnosti za žive organizme. Naročito treba obratiti pažnju prilikom čišćenja rečnih dna u procesu izmuljavanja sedimenata.

### 2.1. PREGLED LITERATURNIH PODATAKA ZA TEŠKE METALE

Pojam "teški metali" najčešće se odnosi na hemijske elemente koji su bitni za kontaminaciju životne sredine svojim mogućim štetnim, mutagenim i kancerogenim dejstvima po žive organizme [9]. Gledajući samo hemijske pojmove ne postoji egzaktno objašnjenje kako definisati teške metale. Jedan od najčešće definisanih pojmova jeste da su to hemijski elementi gustine preko  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ili  $6 \text{ g cm}^{-3}$  [10]. Kako su visoko toksični, njima se još pridodaje i berilijum (gustine  $1,85 \text{ g cm}^{-3}$ ) i metaloid arsen i antimon [10]. Pojedini autori definišu ih grupišući teške metale ukoliko je atomski broj iznad 38 [11]. Na osnovu najnovijih preporuka međunarodnih nadležnih institucija, podela na

teške ili lake metale zasniva se i na riziku toksikoloških i ekotoksičnih dejstava metala na životno okruženje [12]. Jako su heterogeni elementi. Često se zbog svog niskog sadržaja u pojedinim matriksima deklariraju kao „elementi u tragovima” (eng. „trace elements”).

U niskim koncentracijama mogu se naći olovo, hrom, živa i arsen koji je metaloid. Česte kontaminacije sedimenta teškim metalima, prvenstveno živom, kadmijumom i cinkom bile su predmet raznih istraživanja [13].



Slika 1. Izvori dospevanja teških metala u sediment [14]

### 2.1.1. Poreklo teških metala u sedimentu

Načini kako će se raspodeliti i migrirati metal u akvatičnim sredinama određeni su karakteristikom sedimenata u samoj sredini. Jačinom migracije upravljaju karakteristike sedimenata. Kako priroda i ljudsko delovanje snažno deluju na na oblikovanje sedimenata i migriranje metala, ovakvi rečni sistemi se odlikuju raznovršnošću i složenim odnosima [15].

Sledeće karakteristike u sedimentu opredeljuju oblike pojavljivanja teških metala: pH vrednost, oksido-redukcioni potencijal, ukupni organski ugljenik, granulometrijski sastav, prisutnost sulfidnih jedinjenja, oksida, mangana i drugih metala. U tom slučaju pokretljivost teških metala se menja, a kao posledica oni se bioakumuliraju i biomagnifikuju u živom svetu. Metali nađeni u rečnim sistemima, mogu nastati prirodnim putem ili mogu poticati od antropogenog dejstva (npr. nekontrolisanom emisijom otpadnih voda, stvaranjem depozita iz atmosfere nakon sagorevanja uglja i sl.) [16].

Izvori zagađenja sedimenata su prirodni i veštački. Prirodni izvori zagađenja sedimenata su erupcije vulkana, šumski požari, klimatske promene, poplave, zemljotresi, spiranje sa stena, prodor podzemnih dubinskih voda u površinske vode i drugi prirodni procesi. Teški metali u nezagađenim



prirodnim sedimentima potiču iz stenskog i mineralnog dela Zemljine kore i spiranjem dospevaju u vodotokove.

Veštački izvori zagađenja sedimenata često nazvani tehnološki ili antropogeni su poreklom iz industrije, poljoprivrede, rudarskih istraživanja i drugih procesa. Sediment se može kontaminirati i nekontrolisanim ispuštanjem zagađujućih materija, slučajnim akcidentnim situacijama, prirodnim zagađenjem i antropogenim zagađenjem koje može biti tačkasto-koncentrisano ili rasuto-difuzno.

Tačkasti (koncentrisani) izvori zagađenja su poznati tačno po lokaciji i mogu da se lako drže pod kontrolom (ispuštanjem komunalnih, industrijskih otpadnih voda u recipijente), rasuti izvori zagađenja, neprijatni za kontrole (slivanje u gradskim sredinama ili sa poljoprivrednog zemljišta u ruralnim sredinama, zagađenjem izazvano atmosferskim uticajem) ili preko podzemnih voda.

Antropogeni primeri zagađivanja sedimenata teških metalima su sledeći:

-vađenje i obrada mineralnih sirovina pri čemu su najveći izvori zagađenja reagensi koji se koriste u procesima flotacije

-proizvodnja energije u termoelektranama, sagorevanjem uglja i zagađivanjem sa deponija pepela  
-hemijska industrija od kojih je najizraženija proizvodnja mineralnih kiselina-sumporne i fosforne natrijum-hidroksida, žive, hlora, vodonika, amonijaka i drugih hemijskih proizvoda

-metalurgija u procesima ispuštanja otpadnih voda pri čemu dolazi do oslobađanja metala

-naftna i petrohemijska industrija

-poljoprivredna proizvodnja pri čemu je najveće zagađenje potiče od primene veštačkih đubriva, pesticida, nakupljanja soli minerala zbog navodnjavanja, odlaganjem stajskih đubriva i otpadnih voda nastalih mokrim izđubranjem

-saobraćaj-zagađivanje vode pri radu sa transportnim sredstvima, plovilima, utovarom ili istovarom iz plovnih objekata, emitovanjem otpadnih voda sa brodova, oštećenjem i potapanjem brodova, zaostalim brodovima iz Drugog svetskog rata i sl.

-deponije otpada-degradacijom deponovanog materijala pri čemu nastaje deponijska procedna voda koja je u neposrednom su kontaktu sa površinskim i podzemnim vodama

-komunalne i gradske otpadne vode-ostaci iz kanalizacionih sistema

### 2.1.2. Ponašanje metala u sistemu voda-sediment

Teški i toksični metali dospevanjem u reke izazivaju velike poteškoće jer se ne razgrađuju, već deponuju u sedimentu. U sedimentima se nalaze i karbonati, organska materija, oksidi gvožđa i mangana, sulfidne materije i porna voda. Fizičke karakteristike sedimenata kao što su specifična težina, temperatura, salinitet vodnog tela, granulometrijski sastav, poroznost ili hemijske kao što su sadržaj organske materije, razne vrste oksida, pH vrednost ili soli bitno determinišu odnos metal-sediment i izazivaju kancerogenost i toksičnost organizama [17].

Kako će se ponašati čestice metala u sedimentu, opredeljuju fizičke karakteristike sedimenata. Najbitnije karakteristike su veličina i površina čestica. Teški metali imaju veći afinitet vezivanja za sitnije čestice sedimenta, pre nego što će se vezati za grublje materijale. Predstavnici finih čestica su sposobni da vežu za sebe veće koncentracije metala [18]. Metali se uglavnom nalaze vezani za frakciju gline (čestice manje od 2  $\mu\text{m}$ ), dok su oni u tragovima obično prisutni u frakcijama peska i prašine [19]. Hidroksidi metala i slojeviti silikati čine mineralnu frakciju sedimenata. Silikatna struktura je zastupljena u vidu tetraedara.

Najznačajniji hemijski procesi koji se dešavaju u sedimentima su: površinska adsorpcija na sitnim česticama, precipitiranje i koprecipitiranje sa hidratisanim jedinjenjima gvožđa (Fe) i mangana

(Mn), asocijacija sa organskim jedinjenjima, nastanak organo-metalnih jedinjenja i ubacivanje u kristalnu strukturu minerala [20]. Sam proces adsorpcije je u najširem značenju promena neke od komponenata sistema (metal-voda), kada metali iz vodenog rastvora se vezuju na čestice sedimenta i zavisna je od kapaciteta izmenljivosti jona. Snažniji kapacitet jonske izmene sedimenata povlači za sobom i veću količinu vezanih jona metala. Redoks status sedimenta često se navodi kao važan parametar preko koga se proučava mobilnost i dostupnost As i teških metala u sedimentima [20]. Kada kod sedimenata preovladavaju redukcionni uslovi, tada metali obrazuju nerastvorne sulfide, organske komplekse Fe i nikla (Ni), hidroksidne komplekse hroma (Cr) dok u oksidacionim uslovima metali grade mobilnije forme i pokretljiviji su i tada nastaju karbonati, hidroksidi, oksidi ili silikati.

Smanjenje pH vrednosti dovodi do rastvaranja karbonata i hidroksida, a veće pH vrednosti sedimenata u uslovima smanjenog oksido-redukcionog potencijala dovode do precipitacije iz vodenog dela [21]. Oksidna jedinjenja mangana značajni su sorbenti metala iz vodene faze i mogu se vezati za mineralne čestice. Sa izmenom oksido-redukcionih stanja dolazi do mobilnosti metala iz sedimenta u vodenu sredinu [21, 22].

### 2.1.3. Olovo (Pb)

Pb pripada 14 grupi periodnog sistema zajedno sa ugljenikom, germanijumom, silicijumom i kalajem. Halkofilni je metalni element sa izraženim karakteristikama u svojoj grupi, koncentracijom od (<0,1 težinski) na stenama i zemljištu. Metal je sive boje i bez sjaja. Zanimljivo je da nije bio u upotrebi do 1800. godine. Nalazi raznovrsne mogućnosti korišćenja u vrstama delatnosti, ali i je kontaminant koji izaziva značajne karcinogene, toksične i mutagene efekte po živi svet i životnu sredinu. U prirodi se olovo najviše pojavljuje kao jon  $Pb^{2+}$ , a jedinjenja su mu uglavnom nerastvorna u vodi. Sadržaj Pb u litosferi je oko 15 mg  $kg^{-1}$  [22]. Ima veoma jak afinitet prema sumporu, pa je koncentrisan u sulfidnim stenama i mineralima naročito galenitu ( $PbS$ ). U značajnim količinama nalazi se i u anglezitu ( $PbSO_4$ ), ceruzitu ( $PbCO_3$ ) i minijumu ( $Pb_3O_4$ ). Pratilac je urana kao produkta raspadanja radionukleida. Karakteristični prirodni izotopi su  $^{204}Pb$ ,  $^{206}Pb$ ,  $^{207}Pb$  i  $^{208}Pb$ , od kojih je najzastupljeniji ovaj poslednji sa 52% od totalne mase.

Antropogeni izvori zagađenja olovom su poreklom iz rudnika i topionica olova, iz proizvodnje akumulatora, kao i metalurških procesa, izduvni gasovi transportnih sredstava, primena otpadnih muljeva i insekticida koji sadrže olovo-arsenat ( $PbAsO_4$ ), boje i farbe koje sadrže olovo, plastični materijali koji u aditivima sadrže ovaj element. Takođe prisustvo olova i njegovih jedinjenja može biti iz ovih procesa: rafinerijski, koksare, termoelektrana i drugih postrojenja za insineraciju, iz proizvodnje metala, mineralne i hemijske industrije poput industrije kože, proizvodnje baterija, proizvodnje drveta i hartije, u procesima peskarenja ili emitovanjem u vazduh iz motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Specifičnost raspodele i migracije Pb u akvatičnom sistemu određena je intezivnim procesima taloženja i pravljenjem kompleksnih jedinjenja, pri čemu nastaju veoma stabilna helatna jedinjenja.

U sedimentima intenzitet sorpcije olova zavisi od sadržaja jedinjenja organskog porekla i glinovitih čestica. Koncentracija olova u sedimentu može biti od svega nekoliko ppm pa do vrednosti od preko 5000 mg  $kg^{-1}$  suve mase. Na pH vrednostima koje su veće od 6, dolazi do stvaranja  $Pb(OH)^+$  usled procesa hidrolize. U baznoj sredini gradi se nerastvorljivi  $Pb(OH)_2$ , koji tom prilikom redukuje toksičnost olova. Ako nema kompleksnih oblika, olovo se procesom sorpcije istaloži na pH vrednostima koje su veće od 6,0 [21]. Povratna reakcija se zapaža pri pH većim ili jednakim od 6,5 kada nastaju kompleksna jedinjenja Pb sa huminima. Pb se jako asocira sa sulfidima u redukcionim uslovima. Mobilnost olova je ograničena sorpcijom na glini, organskoj materiji, sekundarnim

oksidima gvožđa i mangana i formiranjem sekundarnih minerala koji imaju jako malu rastvorljivost poput anglezita  $\text{PbSO}_4$ , ceruzita  $\text{PbCO}_3$  i piromorfita  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ .

Koncentracije olova u rečnim i morskim sedimentima u blizini rudnika i mesta gde nastaje jalovina iskopavanjem ruda iznose  $6000 \text{ mg kg}^{-1}$  suve mase, pa i preko tih vrednosti [15]. Ostali industrijsko-komunalni izvori pojavljivanja olova kao zagađivača ispoljavaju manji uticaj na sadržaj olova u sedimentima u kojima se sadržaj kreće do  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ . U nezagađenim područjima sadržaj olova varira od 2 do  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Pre više stotina godina je uočena pojava akutnog trovanja olovom-plumbizam. U ljudski organizam Pb dospeva preko respiratornog, digestivnog trakta i kože i veoma je toksičan, teratogen i mutagen. Transportuje se putem krvi i deponuje u kostima. Ukoliko se u organizam unosi svakodnevno u količini od 2 mg za nekoliko meseci može doći do trovanja, što se dešavalo i kod nas u selu Zajača kod Loznice, gde je smešteno postrojenje za reciklažu istrošenih olovnih akumulatora. Količina olova od 10 mg dovodi do trovanja za samo nekoliko nedelja.

#### 2.1.4. Kadmijum (Cd)

Kadmijum pripada drugom redu prelaznih metala. Zajedno sa cinkom (Zn) i živom (Hg) smešten je u 12 grupi u periodnom sistemu. U pitanju je redak metal koji se nalazi na 67 mestu po prisutnosti u litosferi, koncentracije do  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Redni broj Cd je 48, atomska masa 112. Metal je srebrnasto-bele boje. Iskazuje mutagena, toksična i kancerogena svojstva. U pitanju je litofilni i halkofilni hemijski element sa glavnim oksidacionim stanjem +2. Najčešće je zamena za Hg, Pb, bakar (Cu) i cink (Zn) u sulfidnim mineralima, posebno u rudama sfaleritu  $\text{ZnS}$  i smitsonitu  $\text{ZnCO}_3$ . Sfaleriti bogati kadmijumom su kristofiti. Hemijsko ponašanje kadmijuma je slično ponašanju cinka (Zn). Geohemijski kadmijum je u direktnoj vezi sa cinkom zbog elektronegativnosti. Zagađenje životne sredine kadmijumom naglo se povećavalo poslednjih decenija usled njegove široke primene, a rezultat je veće potrošnje kadmijuma zbog industrije i primene fosfornih đubriva, proizvodnje Ni-Cd baterija, boja, pigmenata, stabilizatora u proizvodnji plastike. U životnoj sredini pri oksidacionim uslovima i vrednostima pH ispod 8 je najmobilniji. Kadmijum iznad vrednosti pH 8 je u obliku  $\text{Cd}^{2+}$  (ako u toj u sredini nema fosfata i sulfata koji ga mogu istaložiti). Prosečan sadržaj Cd u zemljištima varira između 0,06 do  $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok na svetskom nivou srednja koncentracija u zemljištima iznosi  $0,53 \text{ mg kg}^{-1}$  [22]. Prosečne koncentracije kadmijuma u rečnim vodama su najčešće ispod  $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$  [23]. Kadmijum se dobija kao nus proizvod u topionicama sulfidnih ruda i minerala gde se delom zamenjuje cinkom. Pored sfalerita bitna su i mineralna jedinjenja koja sadrže 0,2-0,4% Cd.

U sedimentnim stenama Cd se nalazi u većim koncentracijama u odnosu na druge tipove stena. Visoke koncentracije kadmijuma mogu se naći u fosfatnim rudama i škriljcima. U oba tipa stena koje se obrazuju na organski bogatim sedimentima pod anaerobnim uslovima, akumuliraju se teški i toksični metali u sulfidima i organskim kompleksnim jedinjenjima. Najznačajniji antropogeni izvor Cd u razvijenim delovima Evrope su fosfatna đubriva sa udelom od 58%, atmosferski gasovi sa udelom od oko 40% i muljevi iz kanalizacije sa prosečnim udelom od oko 3,5% iako je MDK vrednost prema Evropskoj direktivi broj 86/278/EC od 12.06.1986. godine za korišćenje kanizacionog mulja u poljoprivredi dozvoljen sadržaj od  $3 \text{ mg kg}^{-1}$  Cd. U stajskom đubrivu prosečna koncentracija Cd je oko  $0,55 \text{ mg kg}^{-1}$  [24]. Visoke vrednosti Cd na zemljišnim površinama zabeležene u Velikoj Britaniji, na mestima gde je primenjivan kanizacioni mulj. Takva područja sadržala su  $114 \text{ mg Cd po kg zemljišta}$ . Obogaćivanje površinskih slojeva zemljišta sa Cd praćeno je i povećanom koncentracijom Pb,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Sb i dobijeno je konstatnom primenom mineralnih đubriva, atmosferskim deponovanjem i ostacima poteklim od biljaka [22].

Glavna komponenta preko koje Cd ulazi u sastav površinskih voda i sedimentata jeste industrijski otpad. Oko 90% Cd nađenih u biljnom svetu je poreklom iz zemljišta. Cd lako apsorbuje i akumulira u ljudskim tkivima, a glavni izvori u ishrani su riba i proizvodi od žitarica [25]. Sadržaj Cd u slatkovodnim sedimentima kreće se od 0,1 mg kg<sup>-1</sup> suve mase do preko 3000 mg kg<sup>-1</sup> suve mase. U neposrednoj blizini fabrika gde se proizvode baterije koje sadrže Cd, sadržaj ide do 50 g kg<sup>-1</sup>, a najzagađeniji morski sediment sadrže svega 0,01 mg kg<sup>-1</sup>, a u industrijskim oblastima nivo može da premaši 50 mg kg<sup>-1</sup> [15].

Cd kao polutant identifikovala je na svoju listu prioriteta i US EPA. Kao element nema esencijalnu biološku funkciju, ali ima tendenciju da se akumulira u biljkama i akvatičnim sistemima, sa izazivanjem problema toksičnosti. Za ljude je toksičan i lako se unosi u organizam inhalacijom prašine ili putem pušenja odnosno udisanjem duvanskog dima, izazivajući oštećenja pluća i nakon dugotrajnog izlaganja može izazvati kancer. Najveći izvor inhalacione intoksikacije kadmijumom je pušenje.

### 2.1.5. Cink (Zn)

Cink je halkofilni hemijski element koji se javlja i u nekoliko formi minerala, uključujući sfalerit (ZnS) kao najčešći mineral cinka, smitsonit (ZnCO<sub>3</sub>), cinkit (ZnO). Element sa rednim brojem 30 i atomskom masom 65, sa glavnim oksidacionim stanjem od +2 i 5 prirodnih izotopa (<sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn, <sup>68</sup>Zn i <sup>70</sup>Zn), od kojih su najprisutniji <sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn i <sup>68</sup>Zn, sa prisustvom od 48,6%, 27,9% i 18,8% respektivno od ukupne mase. Hemijsko ponašanje cinka je najbliže ponašanju kadmijuma.

U litosferi je prisutnost u koncentracijama do 0,008%. Magmatske stene imaju uniforman sastav Zn, a kod sedimentnih je najviše vezan za prisustvo feromagnetnih silikata. Količine Zn u sedimentima su vezane za organska jedinjenja, granulometrijski sastav i vrednosti pH. Cink se u zemljištima i sedimentima posebno dobro vezuje za okside gvožđa, gvožđe i mangan. Glina je važna za njegovo vezivanje. Činioci zagađenja sedimentata cinkom su razni topioničarski procesi, rudnici u kojima je cink nezaobilazni pratilac, ispuštanje otpadnih voda u vodotokove, različiti industrijski procesi poput industrije tekstila ili papira, korišćenje otpadnih muljeva, veštačkih đubriva i pesticida, u procesima cinkovanja metalnih površina kao i procesima sagorevanja, atmosferska depozicija, saobraćaj. U dobroj je korelaciji sa olovom. Nezaobilazan je za proizvodnju baterija, automobila, za antikoroziivnu zaštitu čelika i legura, proizvodnju pigmentata. Najzastupljeniji metal u pneumaticima i gumenim proizvodima je cink. Sulfatni Zn se koristi kao komponenta pesticida i dodaje se neposredno u zemljište za sprečavanje nedostataka Zn, u proizvodnji električne i elektronske opreme, za medicinska sredstva. Velike koncentracije cinka zabeležene su na mestima gde se odvijaju rudarske aktivnosti. U nekoliko zemalja pored rudnika su zabeležene visoke vrednosti i do 12500 mg kg<sup>-1</sup> u regionu Lavriona u Grčkoj [26], kao i u basenu Vesdre u Belgiji i u Pirinejima koji pripadaju Francuskoj.

Emitovanje cinka iz sedimenta je uvećano kada se stvore uslovi koji vladaju u životnoj sredini kao što su velika količina rastvorenog kiseonika, niska pH vrednost. Rastvoreni Zn je prisutan u obliku kompleksnog [Zn (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> jona i neorganskih jedinjenja [15].

U slatkovodnim sedimentima nivo ukupnog sadržaja cinka u oblastima eksploatacije metala prevazilazi i 1000 mg kg<sup>-1</sup> suve mase. Niski nivo sadržaja cinka karakterističan je za reke koje protiču kroz urbane sredine u nezagađenim oblastima u kojima sadržaj cinka ne prelazi 50 mg kg<sup>-1</sup>.

Zn ima mali nivo toksičnosti. Njegova štetna dejstva su limitirana na trenutne efekte, poput ljudi koji rade u livnicama i bili su izloženi udisanju čestica prašine sa povećanim sadržajem teških metala u kojima je prednjačio cink ili cinkova isparenja ("metalna groznica"). Takve pojave su česte

i na industrijskim lokacijama gde cinkana prašina predstavlja nus proizvod. Ukoliko dođe do kontinuiranog izlaganja cinku i njegovim jedinjenjima može doći do anemije, oštećenja unutrašnjih organa i metaboličkih poremećaja.

### 2.1.6. Bakar (Cu)

Bakar kao d element je član prvog reda prelaznih metala. Zajedno sa srebrom i zlatom pripada 11. grupi i 4 periodi periodnog sistema sa atomskim brojem 29 i atomskom masom 63,546. Prepoznatljivo je crvenkaste boje. Poznat je čoveku još od praistorijskih vremena pa je jedna čitava epoha zbog njegove primene dobila i svoje obeležje - bakarno doba. Pripada prelaznim elementima. Ima 2 prirodna izotopa  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{65}\text{Cu}$ . Bakar je po elektroprovodljivosti treći hemijski element. Provodljivost mu je  $58 \Omega \text{ mm}^{-2}$ . Sadržaj Cu u litosferi iznosi oko  $55 \text{ mg kg}^{-1}$ , što ga svrstava na 26. mesto po prisustvu.

Cu je veoma prisutan u prirodnom okruženju. Njegovi najbitniji minerali su sulfidni halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) i kovelit ( $\text{CuS}$ ), karbonatni mineral malahit  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , ali je najšire rasprostranjen u biotitu, piroksenu i amfibolu. Jedan je od 7 elemenata poznat iz antičkog doba. Koristi se za izradu električnih provodnika, u elektrotehnici i računarskoj opremi i proizvodnji električnih aparata, poljoprivredi i domaćinstvima. Najčešće kontaminacije akvatičnih sistema sa bakrom su: topioničarski procesi i rafinisanje bakarnih ruda i koncentrata, otpadne vode iz industrijskih procesa, sagorevanje uglja u industriji, galvanizacioni procesi, štavljenje kože, primena preparata u poljoprivredi sa aktivnom materijom na bazi bakra-insekticidi, fungicidi, u procesima crne metalurgije i raznim drugim industrijskim delatnostima. Cu je vrlo čest zagađivač životne sredine. U sedimente dospeva i iz prirode (trošenjem mineralnih materija, destrukcijom magmatskih i eruptivnih stena, vulkanskim aktivnostima i podvodnim termalnim izvorima). Velike količine stvorenog Cu završe u morima i okeanima.

Cu u rečni sediment dospeva i neposrednim deponovanjem čvrstog industrijskog materijala. Najčešće se nalazi u anoksičnim slojevima sedimenata. U takvim uslovima njegov redoks potencijal je nizak. Dolazi do efikasne prirodne imobilizacije metala jer je visok sadržaj sulfidnih jona usled prisustva anaerobnih mikroorganizama i tada nastaju sulfidna jedinjenja bakra. Remobilizacija je mogućna u procesu vađenja taloga iz reka, pri čemu je promenljiva toksičnost samog taloga. U procesu zagađivanja sedimenta bakrom značajan uticaj imaju industrijski, gradski ili poljoprivredni ispusti naročito nakon primene sredstava za zaštitu bilja. U najmanjoj meri ga sadrže granitne stene a najviše bazaltne u koncentraciji od oko  $140 \mu\text{g g}^{-1}$  [15].

Intenzivna sorpcija bakra uslovljava njegov visok sadržaj u sedimentima, a vreme sorpcije zavisi od prisustva gline, liganada, huminskih kiselina, oksida Fe i Mn, pH sedimenata kao i prisustva drugih katjona. U koncentracijama (više od  $1 \text{ g kg}^{-1}$ ) u sedimentima je vezan uticajem tečnih materijala koji se emituju iz rudnika nakon flotacionih procesa i spiranjem sa jalovišta. Zapaženo da je u mestima sa jakom industrijom koncentracija bakra dostizala i do  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  suve mase [15]. Ipak, prema istraživanjima sprovedenim u Kini i Hongkongu [27] prosečne vrednosti bakra u sedimentu bile su od  $8\text{-}753 \text{ mg kg}^{-1}$ , a na nekim lokacijama nadjene su i vrednosti od  $4000 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Njegova važnost kao elementa je bitna. Sastojak je velikog broja enzima. Cu kao teški metal sa ekotoksikološke strane ne predstavlja veliku opasnost, ali zbog industrijskih aktivnosti ne sme se potceniti njegova prisutnost u životnoj sredini.

Male doze su neophodne za funkcionisanje enzimskih procesa. Veće doze Cu mogu biti toksične za čoveka i biljke [28]. Dnevna doza od  $200 \text{ mg}$  bakra dnevno može prouzrokovati trovanje. Nepovoljne manifestacije trovanja dovode do abdominalnih bolova, mišićne slabosti, vrtoglavice i

slabljenja imuno sistema. Kod životinja kontinuiranim unošenjem u višku, Cu se akumulira u jetri što prouzrokuje oštećenje njene funkcije.

### 2.1.7. Nikl (Ni)

Nikl pripada 10 grupi periodnog sistema, zajedno sa platinom (Pt) i paladijumom (Pd). Njegov atomski broj je 28, atomska masa 59, najčešće se pojavljuje u dva glavna oksidaciona stanja (+2 and +3) i 5 prirodnih izotopa ( $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  and  $^{64}\text{Ni}$ ), od kojih je izotop  $^{58}\text{Ni}$  najzastupljeniji sa 68,3% od ukupne mase. Nikl je siderofilni metalni element sa halkofilnim i litofilnim afinitetima i formama nekoliko minerala, uključujući pentlandit  $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ , nikelin NiAs i ulmanit NiSbS.

Koncentracija Ni u litosferi je oko 0,008% [29], a po zastupljenosti je dvadeset treći. Pojedine stene sadrže od 1400–2000 mg kg<sup>-1</sup>, dok na primer u granitu sadržaj iznosi 5–20 mg kg<sup>-1</sup>. Sedimentne stene imaju do 90 mg kg<sup>-1</sup>, a velike količine sadrže škrljci [30]. Pratilac je feromagnezijumskih i silikatnih minerala, gvožđevih oksida i manganovih oksida, kao i čestica gline. Nikl potiče iz litosfere i antropogenih izvora i jedan je od široko rasprostranjenih elemenata koji se oslobađa u životnoj sredini. Značajni izvor nikla su rudnici i topionice metala (najčešće gvožđa, bakra i nikla), galvanizacije, sagorevanje fosilnih goriva, insineracija otpada, razne vrste katalizatora u industrijskim procesima, proizvodnja Ni-Cd i Ni-metal hidridnih baterija, mineralna đubriva i otpadni muljevi. Značajne koncentracije nikla u vodama mogu biti prouzrokovane izluživanjem raznih vrsta otpada i iz kanalizacije.

Nikl se najčešće pojavljuje u sastavu sulfidnih jedinjenja u prirodnim uslovima. Nakon dezintegracije mineralnih stena prisutan je u različitim mineralima gvožđa. Često se nikl geohemijski asocira sa gvožđem i kobaltom. Zemljišta sa visokim sadržajem nikla imaju obično i visoke koncentracije gvožđa i kobalta. Sadržaj nikla u zemljištu varira od jako malog od 0,2 mg kg<sup>-1</sup> pa do visokih vrednosti od 450 mg kg<sup>-1</sup> [31]. Organska materija pokazuje izraženu tendenciju vezivanja nikla. Degradacija stenskog materijala je osnov njegovog prisustva u zemljištima i sedimentima. Vodeni ekosistemima sadrže Ni koji gradi helatna jedinjenja koja su vrlo stabilna.

Ni odlično interaguje sa neorganskim ligandima gradeći halidna, sulfatna i fosfatna jedinjenja i u korelaciji je sa hromom. Preko kiseonika i azota može da asocira sa organskom materijom. Ako su prisutne organska kompleksna jedinjenja, sposoban je da gradi ili neutralna jedinjenja ili negativne jone čineći ga mobilnim u odnosu na tragove drugih elemenata u kompleksu. U dvokomponentnom sistemu voda-sediment povezan je i sa oksidima Fe, Al i Mn, organskom materijom i glinom. Sadržaj nikla varira u sedimentima. Neki ekstremni sadržaji sa više od 500 mg kg<sup>-1</sup> suve mase nikla pronađeni su u jezerskim sedimentima u pojedinim oblastima Kanade. Kod nekih drugih oblasti pronađene su koncentracije nikla u vrednostima od 50 do 100 mg kg<sup>-1</sup>.

Biljke imaju veoma male sadržaje nikla. Uvenuće biljnog sveta se javlja kod velikih doza nikla. Neophodan je kao element i za funkcionisanje mikroorganizama i esencijalnu ulogu kod metabolizma ljudi.

Međutim, visoke koncentracije nikla kod industrijskih radnika koji dolaze u dodir sa niklom i njegovim jedinjenjima izazivaju profesionalna oboljenja. Veće koncentracije nikla u hrani mogu dovesti do pojave alergije [32]. Utvrđeno je da Ni poseduje kancerogeno i genotoksično dejstvo i da indukuje kancer kao i neurološke i kardiovaskularne smetnje. On deluje na respiratorne organe tako što iritira pluća i hroničnim izlaganjem niklom može izazvati smrt. Pošto je Ni prisutan u većini metalnih predmeta (nakiti, narukvice, satovi, metalni novčići, kopče i drugo), može kao alergen izazvati kontaktni alergijski dermatitis.

### 2.1.8. Hrom (Cr)

Hrom se nalazi u 6 grupi periodnog sistema i član je prvog reda serije elemenata koje nazivamo prelazni elementi. Cr ima atomski broj 24, atomsku masu 52, dva glavna oksidaciona stanja (+3 i +6) i 4 prirodna izotopa ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  i  $^{54}\text{Cr}$ ), od kojih je izotop  $^{52}\text{Cr}$  najzastupljeniji sa 84% od ukupne mase. Mali mu je procenat prisustva u litosferi i zauzima sedamnaesto mesto sa koncentracijama do  $185 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Hrom je litofilni metalni element koji formira nekoliko minerala, uključujući hromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  i retki krokoit  $\text{PbCrO}_4$  i prisutan je kao konstituent u nekoliko drugih minerala, kao što su spinel, amfibol, mika, piroksen i garnet. Hrom je prisutan u ultramafitnim stenama u koncentraciji od  $1000\text{--}3000 \text{ mg kg}^{-1}$ , zajedno sa niklom. Olivin je generalno siromašan sa hromom, ali piroksen, amfibol i mika mogu biti obogaćeni sa hromom [33]. Prema Mielke [34] vrednosti hroma u magmatskim stenama su sledeće u  $\text{mg kg}^{-1}$ : ultramafitne  $1600$ , bazaltne stene  $1720$  i granitne do  $22$ .  $\text{Cr}^{3+}$  se često supstituiše sa  $\text{Al}^{3+}$ . U sedimentnim stenama, hrom može biti prisutan u primarnoj detritalnoj fazi kao što su hromit, magnetit i ilmenit. Hrom ima malu mobilnost, specijalno u oksidacionim i redukcionim uslovima i uslovima blizu neutralnih pH vrednosti.

Hrom je u zemljištima i sedimentima najviše prisutan u trovalentnom obliku kao  $\text{Cr}^{3+}$  i heksavalentnom obliku  $\text{Cr}^{6+}$ . Pošto ima mogućnost lake transformacije iz jednog oksidacionog stanja u drugo, njegovo geohemijsko ponašanje je veoma složeno.

Ponašanje hroma u zemljištima i sedimentima je u korelaciji sa pH vrednošću, redoks-potencijalom, oksidacionim stanjem u kojem se nalazi i organskom materijom. Procenat adsorpcije na glini je u korelaciji sa pH vrednosti. Adsorpcija  $\text{Cr}^{6+}$  povećava se smanjenjem pH vrednosti i adsorpcija  $\text{Cr}^{3+}$  povećava se sa povećanjem pH vrednosti. Dominantan efekat organske materije je stimulacija redukcije  $\text{Cr}^{6+}$  u  $\text{Cr}^{3+}$  sa brzinom koja se povećava sa kiselošću sedimenata [28]. Katjonske forme  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  su glavne forme hroma u redukcionim uslovima koji vladaju u životnoj sredini i to na pH vrednostima koje su nalaze između  $5$  i  $9$ . U alkalnim oksidacionim uslovima hrom može biti prisutan u obliku  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Usled prisustva antropogenih izvora zagađenja, utvrđeno je povećanje nivoa sadržaja hroma u sedimentima. Obogaćivanje sedimenata je u tesnoj vezi sa dospevanjem pepela iz različitih izvora sagorevanja-sagorevanjem nafte, uglja u termoelektranama, sagorevanjem drveta uz napomenu da su uređaji za prečišćavanje na dimnjacima značajno doprineli snižavanju hroma u sedimentima. U sedimentima je sklon vezivanju za organsku materiju i sulfide.

Takođe, hrom ima široku primenu u industriji čelika kao sastojak čeličnih legura u koncentraciji od  $10\text{--}26\%$ , za proizvodnju pigmenta, đubriva, drvoprerađivačkoj i kožarskoj industriji. Može dospeti na zemljište i sedimente i prilikom odlaganja otpadnih muljeva nakon prečišćavanja otpadnih voda. Veće koncentracije Cr beleže se u okolini različitih antropogenih izvora, kao i u industriji kože kao hromna štava ili hromna strugotina i galvanizacionim procesima. Najopasniji je kao  $\text{Cr}^{6+}$ . Cr je najslabiji Ni po dejstvima.

Ljudskom telu je neophodan u malim količinama za delovanje insulina i metabolizma proteina i ugljenih hidrata. Hrom snažno utiče na disajne puteve, na organe za varenje, imunološki, hematološki i dermatološki sistem kod ljudi. Potencijalno je i kancerogeni element za čoveka zbog jakog oksidacionog potencijala šestovalentnog hroma. Hrom je drugi najjači kožni alergen posle nikla [35].

### 2.1.9. Arsen (As)

As kao metaloid nalazi se u 15. grupi periodnog sistema zajedno sa P, Sb i Bi. Izotop  $^{75}\text{As}$  je prisutan u prirodi i stabilan je. As je prisutan u litosferi sa sadržajem od 2,5 ppm i 52. je element po zastupljenosti. Najviše ima ga u obliku minerala arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ). Pored njega prisutan je i orpimentu ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) i realgaru ( $\text{AsS}$ ). Glavna oksidaciona stanja As jesu -3, +3 i +5. Arsen je jako halkofilan i nalazi se u različitim oblicima sulfidnih jedinjenja. Hemija i geochemija arsena su najbližiji antimonu (Sb). As je široko prisutan kao dodatni hemijski element u drugim sulfidnim mineralima poput galenita, pirita i sfalerita. Jedinjenja As mogu parcijalno menjati anjone u mineralima. Stenski materijali sadrže malo As. Vode sadrže 2 sledeća oblika- trovalentni i petovalentni As. Koncentracija As u podzemnim vodama predstavlja globalni problem [36].

ORP i vrednosti pH su dominantni činioci koji određuju vrste As. Kada predovladavaju uslovi oksidacije, dominantna vrsta na pH ispod 7 je  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , dok na višim pH vrednostima, oblik jona  $\text{HAsO}_4^{2-}$  postaje preovlađujući ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$  i  $\text{AsO}_4^{3-}$  opstaju u jako kiselim ili baznim sredinama), dok u uslovima redukcije na pH vrednostima manjim od 9,0 dominira nenaelektrisani  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  [37].

As je specifičan po formiranju oksianjona sa elementima svoje grupe, kao i sa vanadijumom, hromom i uranom. Arsen je u korelaciji u podzemnim vodama sa molibdenom, antimonom, selenom, vanadijumom, uranom a naročito je to primećeno u regionu Mediterana u alkalnim uslovima. Mobilnost As se onda povećava i po pravilu podzemne vode sa povećanom koncentracijom As okružene su sa sedimentima koji imaju sasvim prosečan sadržaj arsena. As je sklon procesima adsorpcije na metalnim oksidima i hidroksidima, kao i na glini i to je važno za transport As.

Glavni izvori zagađenja životne sredine arsenom su livnice metala, šljake i pepeo preostali nakon sagorevanja uglja u termoelektranama i individualnim ložištima, sredstva za zaštitu bilja na bazi As, fungicidna sredstva za impregnaciju drveta. Nažalost, još uvek se koristi As u proizvodnji sredstava za zaštitu bilja. Posledica korišćenja takvih preparata jesu povećane koncentracije As na poljoprivrednim zemljištima.

Neophodno je istaći da su soli arsena(III) izuzetno toksične. Kontinuirano izlaganje arsenu kao vrlo toksičnom elementu može dovesti do ozbiljnih zdravstvenih problema ljudske populacije. Mogu se pojaviti razni oblici kancera, srčane smetnje, neurološki poremećaji, periferne i vaskularne bolesti i dijabetes. Izloženost može biti udisanjem, adsorpcijom preko kože, putem unosa hrane i pića koje predstavlja i najveći rizik trovanja arsenom. Zbog procesa rastvaranja minerala arsen se prirodno nalazi i u podzemnim vodama. Prilikom korišćenja takvih voda ljudi mogu biti izloženi niskim dozama arsena. Vojvodina ima dosta problema sa pijaćom vodom zbog povećane koncentracije arsena. U Aziji i Africi veliki deo ljudske populacije ne može da koristi vodu zbog velikog sadržaja As.

### 2.1.10. Živa (Hg)

Hg je teški metal, smeštena u 12 grupi periodnog sistema zajedno sa Zn i Cd. To je hemijski element sa atomskim brojem 80, atomskom masom 201 i sa dva glavna oksidaciona stanja (+1 i +2) i nekoliko stabilnih izotopa ( $^{196}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$  i  $^{202}\text{Hg}$ ), od kojih je izotop  $^{202}\text{Hg}$  čini 29,6% od ukupne mase. Hg ima drugačije hemijske osobine od elemenata sa kojima je smeštena u istoj grupi periodnog sistema. Prirodna pojava je vrlo niska, ( $\text{Hg}^0$ ), a značajno više kao sulfid ( $\text{HgS}$ ) cinobar, najbitniji mineral Hg. Može je biti u primarnoj formi pored prirodne žive, kao minerali: korderoit  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  i livingstonit  $\text{Hg}_3\text{Sb}_4\text{S}_8$ . Sekundarni živini minerali uključuju kalomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  i



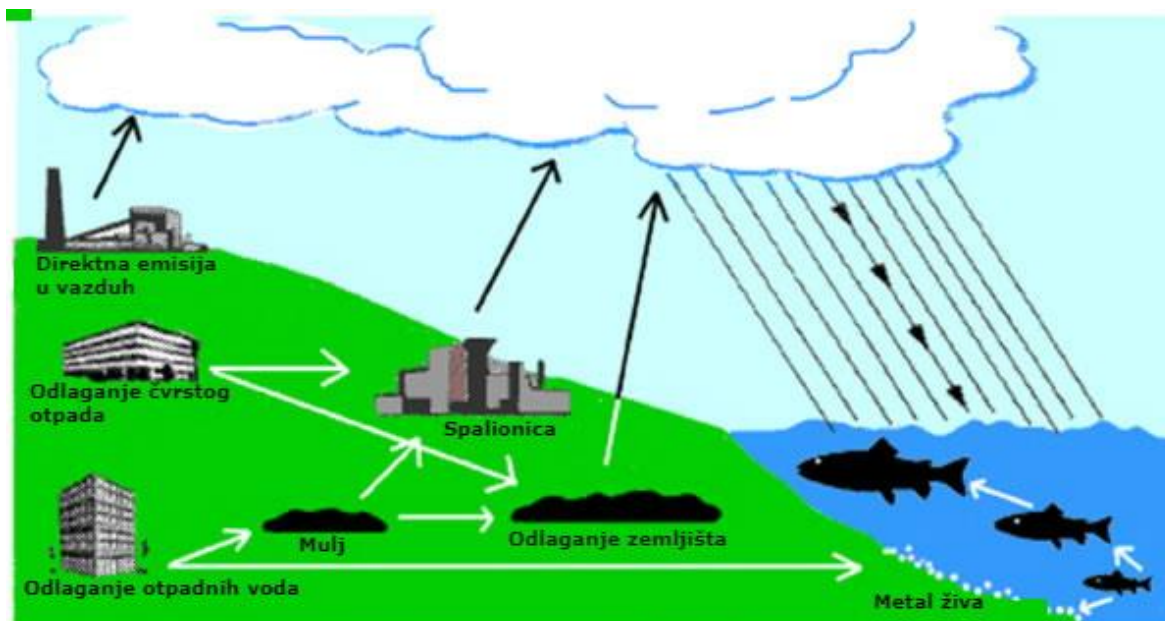
šuteit  $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$ . Takođe Hg se može pojaviti u tragovima u sulfidnim rudama, npr. u sfaleritu  $\text{ZnS}$ .

Vrlo je redak halkofilni element. Hemija Hg u prirodnom okruženju je vrlo kompleksna i teško je predvideti njeno ponašanje u geohemijskim uslovima i u prisustvu organske materije. U prirodnim vodama Hg se pojavljuje u nekoliko oblika, uključujući elementarnu živu koja je retka u nezagađenim vodama, jonska Hg i metilovane oblike žive ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  i  $\text{CH}_3\text{Hg}$ ). Njeni minerali cinabar i metacinabar su nerastvorni u normalnim uslovima i metalna Hg neće reagovati sa vodama direktno.

Njena pojava u životnoj sredini je pored prirodne izazvana i antropogenom aktivnošću. Najviše se emituje sagorevanjem fosilnih goriva, rudarskom aktivnošću, topljenjem ruda, sagorevanjem čvrstog otpada i dejstvom fungicida. Hg koja se emituje u atmosferu se raspršava i transportuje na velike udaljenosti pre nego što se deponuje u vodenoj sredini ili padne na tlo. U sedimentima tempo sorpcije Hg uglavnom zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika sedimenata. Koliko će se Hg adsorbovati u sedimentu zavisi od površine sedimenata, sadržaja organske materije, jonoizmenjivačkih sposobnosti katjona i veličine čestica. Konstanta vezivanja menja se po nizu: sadržaj organske materije > veličina čestice > jonoizmenjivačka sposobnost katjona > površina. Vezivanje Hg i metala sa sedimentom može se oštro menjati po intenzitetu u zavisnosti od tipa hemijske veze pri sorpciji. Prelaz sedimentima sorbovane Hg u vodu zavisi od koeficijenta raspodele, kao i od pH vrednosti sedimenata, redoks potencijala, sadržaja hlora i prirodnih i sintetičkih helatizujućih agenasa.

Sedimenti zagađeni prirodnim izvorima obično sadrže manje od  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  Hg [15]. U površinskim slojevima zemljišta nalažene su koncentracije do  $400 \mu\text{g kg}^{-1}$  Hg [22]. Akumulacija Hg u zemljištu usko je povezana sa koncentracijom ugljenika i sumpora. Ona se lako vezuje sa drugim metalima i sklona je procesima širenja i temperaturnim promenama. Dilatacione karakteristike daju joj široke mogućnosti primene u energetskim postrojenjima, ali zbog svoje toksičnosti istovremeni gubi korak u širokoj primeni u medicini ili industrijskim postrojenjima (termometri, medicinski instrumenti, živine lampe, barometri, releji sa Hg, dentalni preparati, baterije).

Metalna Hg je relativno inertna, ali je volatilna i njene pare su veoma toksične. Soli žive su visoko toksične. Lanac kretanja žive u prirodi prikazan je na slici 2. Mogu se uočiti svi činiooci bitni u samom procesu koji su uzajamno povezani. Pored već spomenutih izvora nastajanja žive mogu se uočiti i muljevi kao mesta u kome je Hg prisutna pored drugih izvora emitovanja.



Slika 2. Lanac kretanja žive u prirodi

Analizirajući sliku 2. koju je izradio Departman za očuvanje Aljaske, zapaža se da nakon dospevanja Hg iz raznih izvora u akvatične ekosisteme, djeluju bakterije koje pretvaraju Hg u metil-živu i ista se pri tome taloži u tkivima riba. Zatim tu ribu u lancu ishrane konzumiraju divlje životinje (lasice i druge životinje poput rečnih) ili ljudska populacija. Kako Hg čvrsto veže za mišićnu masu riba, nema nikakve mogućnosti pripreme ribe da se eliminiše, odnosno redukuje sadržaj Hg koja je uneta u ribu.

Toksični efekti Hg na ljudski organizam pretežno se javljaju preko hrane, ali i ingestijom njenih para iz kompaktnih sijalica, neispravnih manometara i toplomera u domaćinstvima. U ekstremnim slučajevima može doći do neuroloških poremećaja, oštećenja hromozoma, moždanih funkcija, nasleđenih bolesti pa i pobačaja kod trudnica.

## 2.2. POLIČIKLIČNI AROMATIČNI UGLJOVODONICI (PAH)

Policiklični aromatični ugljovodonici (na engleskom polycyclic aromatic hydrocarbons PAH) predstavljaju veoma široku grupu organskih aromatičnih jedinjenja za čiju su strukturu karakteristični dva ili više kondenzovanih aromatičnih prstenova [38]. Predstavljaju globalnog polutanta koji primarno nastaje nekompletnim sagorevanjem organskih materijala i uslovima nedostatka ili smanjenog prisustva kiseonika. Njihovo ispitivanje u svim supstratima životne sredine je neophodno jer zbog svoje toksičnosti, kancerogenosti i mutagenosti predstavljaju veliki rizik za žive organizme [39]. Niska rastvorljivost PAH-ova u vodi i visok koeficijent raspodele u sistemu sediment-voda, omogućuju nisku biodostupnost za mikroorganizme i pri tome se oni visoko talože u čvrstoj fazi životne sredine.

Prema smernicama Američke agencije za zaštitu životne sredine (US EPA) i Evropske unije (EU) odlučeno je da se 16 PAH-ova nađu na listi prioritarnih polutanata životne sredine. Ta jedinjenja su sledeća: naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo[*a*]antracen, kizen, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*a*]piren, dibenzo[*a,h*]antracen, benzo[*ghi*]perilen i indeno[*1,2,3-cd*]piren. Molekulske težine PAH-ova, broj prstenova i druga fizička svojstva prikazana su u Tabeli 1.

Tabela 1. Neka od fizičkih svojstava 16 USEPA PAH-ova [40].

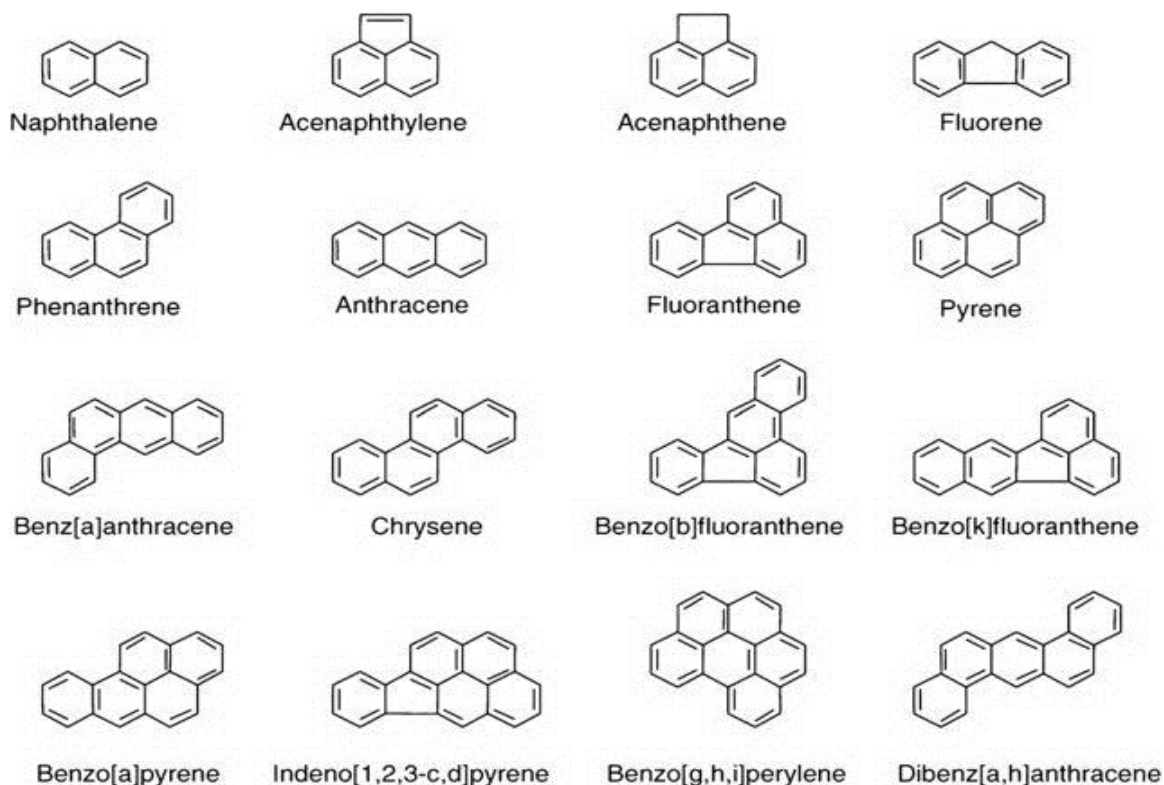
Naziv PAH-a	Broj prstenova	Molekulska težina u $\text{g mol}^{-1}$	Rastvorljivost u vodi ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Napon pare (Pa)	Log $K_{ow}$
Naftalen	2	128	31	$1,0 \times 10^2$	3,37
Acenaftilen	3	152	16	$9,0 \times 10^{-1}$	4,00
Acenaften	3	154	3,8	$3,0 \times 10^{-1}$	3,92
Fluoren	3	166	1,9	$9,0 \times 10^{-2}$	4,18
Fenantren	3	178	1,1	$2,0 \times 10^{-2}$	4,57
Antracen	3	178	0,045	$1,0 \times 10^{-3}$	4,54
Piren	4	202	0,13	$6,0 \times 10^{-4}$	5,18
Fluoranten	4	202	0,26	$1,2 \times 10^{-3}$	5,22
Benzo[ <i>a</i> ]antracen	4	228	0,011	$2,8 \times 10^{-5}$	5,91
Krizen	4	228	0,006	$5,7 \times 10^{-7}$	5,91
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranten	5	252	0,0015	-	5,80
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranten	5	252	0,0008	$5,2 \times 10^{-8}$	6,00
Benzo[ <i>a</i> ]piren	5	252	0,0038	$7,0 \times 10^{-7}$	5,91
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antracen	5	278	0,0006	$3,7 \times 10^{-10}$	6,75
Indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]piren	6	276	0,00019	-	6,50
Benzo[ <i>ghi</i> ]perilen	6	276	0,00026	$1,4 \times 10^{-8}$	6,50

Može se primetiti da najviše ima zastupljenih PAH-ova sa 3 prstena u strukturi. PAH-ovi koji sadrže 5 ili više aromatičnih prstenova nazivaju se teški PAH-ovi ili PAH-ovi veće molekulske mase (HMW na engleskom). PAH-ovi sa manje od 5 prstenova su male molekulske mase i nazivaju se laki PAH-ovi (LMW na engleskom). Fizičke i hemijske osobine im određuju njihovu toksičnost i kancerogenost u životnoj sredini.

Rastvorljivost PAH-ova u vodi je relativno slaba, ali se lako rastvaraju u nepolarnim rastvaračima i mastima. Boje čvrstih PAH-ova variraju preko blede žute do zelene boje pa do onih bezbojnih. Fizičke i hemijske osobine, su određene konjugovanim alfa – elektron sistemom. Sa porastom molekulske mase i broja prstenova, menjaju se i vrednosti za svaki parametar u okviru cele klase.

Odlikuju se i visokim tačkama ključanja i topljenja, niskim vrednostima napona pare i slabom rastvorljivošću u vodi. Organski rastvarači veoma dobro rastvaraju PAH-ove. Razlog za takvo ponašanje PAH-ova jeste njihova visoka lipofilnost. Sa povećanjem molekulske mase, smanjuje im se rastvorljivost u vodi. Hemijski su inertni. Od bitnih reakcija koje iskazuju najvažnije su

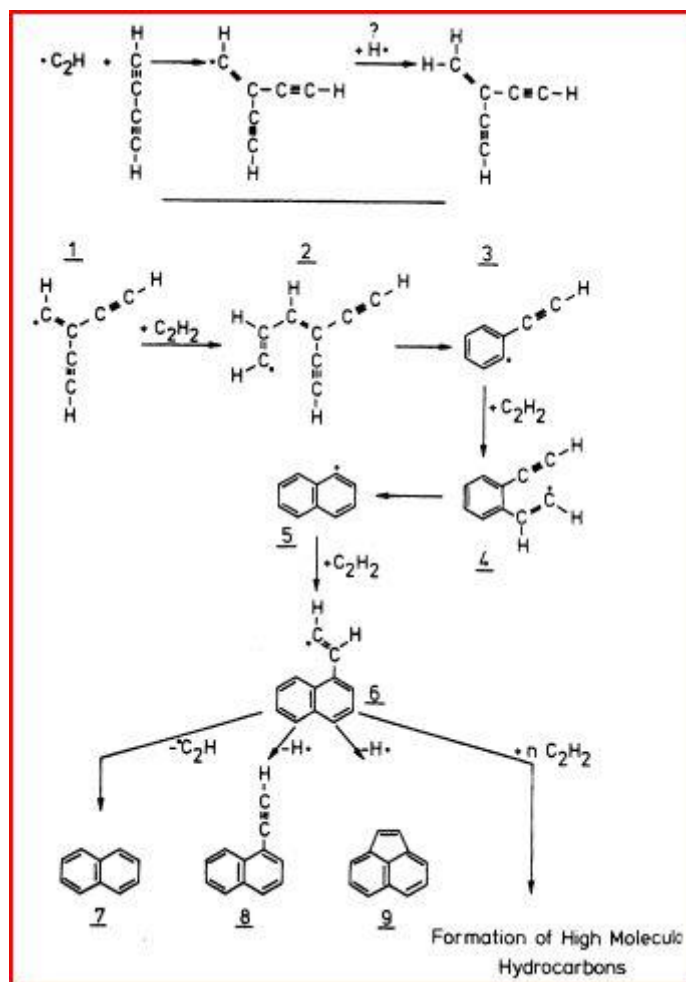
elektrofilna supstitucija i adicija. Poseduju vrlo karakteristične UV spektre. Svaka prstenasta struktura ima svoj jedinstveni UV spektar. Na slici 3. prikazane su strukturne formule PAH-ova i njihovi nazivi na engleskom jeziku. Nabrojanih 16 US EPA PAH-ova su predmet istraživanja u ovom radu.



Slika 3. Strukture 16 PAH-ova US EPA koji se nalaze na listi prioritetnih polutanata [41].

### 2.2.1. Nastanak policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH-ova)

Sam postupak formiranja PAH-ova nije sasvim objašnjen. Reakcije sagorevanja i pirosinteze su glavni razlog nastajanja PAH-ova. Na visokim temperaturama dolazi do razgradnje na manje stabilne konstituente koji nastavljajući reakcije, međusobno interreaguju stvarajući na taj način stabilna policiklična aromatična jedinjenja. Tako dobijena jedinjenja pokazuju termostabilnost. Postupak reakcionog mehanizma formiranja PAH-ova prikazan je na slici 4.



Slika 4. Mehanizam formiranja PAH-ova [42].

### 2.2.2. Prisustvo PAH - ova u životnoj sredini

Ova jedinjenja se nalaze u svim supstratima životnog okruženja-vazduhu, vodama, zemljištima i sedimentima. Često se postavlja pitanje odakle su PAH-ovi svuda prisutni. Odgovor bi se mogao naći u nekompletnom sagorevanju organske materije kao što su ugalj, drvo ili ulje. Po pravilu što su niže temperature sagorevanja ili manjak kiseonika proizvodnja PAH-ova je sve veća. Velike količine PAH-ova dospevaju u atmosferu u procesima koje ljudska ruka ne može kontrolisati a to su vulkanske erupcije, degradacija sedimentne organske materije ili nekontrolisani šumski požari. Ipak, formiranje PAH-ova prirodnim putem je vrlo malo izraženo u odnosu na njihov nastanak izazvan ljudskom aktivnošću. Takvi izvori nastajanja PAH-ova su prirodni izvori. PAH-ovi u vodene sredine dospevaju ispuštanjem otpadnih voda, naftnih jedinjenja i gasova. Najveće koncentracije PAH-ova u vezanom ili u slobodnom obliku, nađene su ipak u uzorcima zemljišta. PAH-ovi mogu nastati i antropogenim putem.

U prirodnom okruženju PAH-ovi mogu postati na nekoliko načina [43]:

- termičkim razlaganjem na visokim temperaturama pri čemu se raspada organska materija i nastaju jedinjenja sa malom molekulskom masom (pirolitičko poreklo)
- degradacijom biogenog materijala na niskim i srednjim temperaturama kada nastaju fosilna goriva
- sporom transformacijom organske materije u geotermalnim procesima (naftni ugljovodonici).

Akcidentalno izazvani šumski požari, nekontrolisano spaljivanje poljoprivrednih otpadaka, plastičnih masa i ostataka od prerade biomase kontinuirano doprinose povećanju sadržaja PAH-ova, pogotovu u atmosferi. U zavisnosti od vrste organske materije koja je podvrnuta sagorevanju variraće i količina emitovanih PAH-ova u atmosferu. PAH-ovi nastali posle katastrofalnih šumskih požara koji su zahvatili i pojedine delove Evrope zadnjih godina, imaju jak afinitet da se vezuju na čestice prisutne u vazduhu i mogu sa vremenom istaložiti na zemljišnim i vodenim ekosistemima. Postoje i određena jedinjenja PAH-a koji zaostaju u atmosferi. Takvi PAH-ovi doživljavaju hemijske transformacije i izloženi su fotolizi. PAH-ovi imaju sposobnost dugog zaostajanja u atmosferi i sporog raspadanja.

Fizičko-hemijske karakteristike PAH-ova i karakteristike čestične materije su najbitnije za prisustvo i ponašanje PAH-ova u različitim delovima životne sredine. Esencijalni supstrat jeste atmosfera i u njoj se odvija transport PAH-ova. PAH-ovi manje molekulske mase koji su prisutni u gasovitoj fazi se lako adsorbuju na površinama čestične materije. To je izraženo za benzo[*a*]piren i upravo čestična materija i vetar dovode do mogućnosti da se PAH transportuje na velike distance od mesta nastajanja [44]. U gradskim sredinama gust saobraćaj predstavlja osnovni uzrok nastajanja PAH-ova. U našoj zemlji je veliki broj vozila starijih od 15 godina, naročito sa dizelskim motorima koji predstavljaju značajan problem zagađenja vazduha.

Veoma važan nastanak PAH-ova jesu i delatnosti poreklom iz industrije. Najznačajnije takve aktivnosti su: proizvodnja pigmenata, boja, pesticida, proizvodnja aluminijuma, agrohemijskih sredstava, termostabilne plastike, koksa, incineracija otpada, industrija cementa, rafinerije nafte, petrohemijska industrija, livnice, proizvodnja čelika, proizvodnja pneumatika i gumenih proizvoda, sagorevanjem uglja u termoelektranama. U ambijentalnom vazduhu prisutni su u čestičnim frakcijama a u gasnoj frakciji se nalaze kao slobodna jedinjenja. Primećeno je da je koncentracija PAH-ova u vazduhu veća u gradskim sredinama tokom zimskih uslova. Nakon nastanka PAH-ova prirodnim putem ili ljudskom delatnošću, oni se deponuju u vodi, zemljištu i vazduhu. Kroz lanac ishrane brzo stižu do ljudi. Preko zagađenog zemljišta veoma lako dospevaju u vodeni svet, a preko vazduha dospevaju u biljke.

Na nesreću, velika količina PAH-ova nastaje u procesima spremanja i prerade hrane, naročito roštiljske hrane. Najveći sadržaj u hrani detektovan je u dimljenom mesu i mesnim proizvodima, ribi i mekušcima. Na visokim temperaturama nastaju potencijalno karcinogena jedinjenja. Na temperaturi preko 500 °C, dolazi do kidanja veza između ugljenika i vodonika i nastajanja radikala i kao krajnji proizvod obrazuju se PAH-ovi. Najviše je prisutan kancerogeni benzo[*a*]piren, pa je njegov sadržaj pokazatelj kontaminiranosti ovim jedinjenjima i on se najčešće analizira. Koncentracija PAH-ova u vodenoj sredini je reda nanograma po litru. Već smo istakli da su slabo rastvorljivi u vodi i to prouzrokuje činjenicu njihovog lakog deponovanja u sedimentima i vodenom svetu.

Fosilna goriva predstavljaju bitan izvor nastajanja PAH-ova. Treba naglasiti da u u svom sastavu nafta, ugalj, goriva na bazi bitumena sadrže PAH-ove kao normalnu komponentu u svom sastavu. Ugalj u svom sastavu sadrži i do 75 % ugljenika sa najzastupljenijim prstenovima od 6 članova. Procesima dijageneze na temperaturama između 100-150 °C dolazi do postepenog sagorevanja organske materije [45]. U ovom procesu nastaju alkilovani PAH-ovi, a nesupstituisanih vrlo mali udeo. Na visokim temperaturama u rasponu do 350 °C- 1200 °C nastaju pirogeni PAH-ovi u uslovima nepotpunog sagorevanja organskih jedinjenja i u urbanim sredinama pronađene su velike koncentracije PAH-ova na mestima blizu izvora sagorevanja [46].

Nafta, sirova nafta, lož ulje, razni akcidenti sa naftom i naftinim derivata dovode do postojanja petrogenih PAH-ova [47]. Sintezom mikroorganizama, algi, biljaka, termita nastaju i PAH-ovi biogenog porekla [48].

### 2.2.3. Antropogeni izvori policikličnih aromatičnih ugljovodonika

PAH-ovi koji nastaju poreklom iz antropogenih izvora su od onih delatnosti karakterističnih za pirolitičke procese i nekompletno sagorevanje materije organskog porekla. Iz izvora odakle nastaju, određuje se njihova dalja sudbina u životnoj sredini. Antropogeni izvori nastajanja PAH-ova su industrijski procesi, domaćinstva, saobraćaj i poljoprivreda. U domaćinstvima procesi zagrevanja prostorija i kuvanja su ključni za njihovo nastajanje (peći za grejanje, šporeti na naftu i gas, sagorevanje uglja [49], drva, spaljivanje ostataka od poljoprivrednih radova u cilju dobijanja energije). U procesima zagrevanja individualnih domaćinstava ili korišćenjem centralnog grejanja u atmosferu se najviše emituju fenantren, fluoranten, piren i krizen. Naročito se koncentracije PAH-ova povećavaju u zimskom periodu u toku grejne sezone. Industrijski procesi dovode do najveće koncentracije PAH-ova u atmosferi.

Najbitniji stacionarni industrijski izvori PAH-ova su: proizvodnja koksa, dobijanje ugljovodoničnih goriva, livnice metala i legura metala, proizvodnja katrana, termoelektrane. U termoelektranama manipulacijom uglja nastaje samozapaljiva i toksična ugljena prašina. Analizom ugljene prašine nađene su velike koncentracije fenantrena, pirena, krizena i benzo[*g,h,e*]perilena, ali mogu biti prisutne i druge vrste PAH-ova. U procesima prerade sirove nafte radi dobijanja goriva na bazi ugljovodonika i ostalih derivata nafte, stvaraju se značajne koncentracije ovih jedinjenja. U ovakvim procesima većina njih ostaje sa oblicima koji odlikuju visoke tačke ključanja i tada se emituju u atmosferu i otpadni gasovi sa visokim sadržajem PAH-ova [50]. Topionice aluminijuma predstavljaju izvor nastanka PAH-ova zbog ugljeničnih anoda koje se koriste u procesu. Saobraćaj u vidu vodenog i kopnenog je takođe izvor nastajanja PAH-ova. U dizel gorivima i benzinu zabeležene su koncentracije reda  $\text{mg kg}^{-1}$ . Fluoranten i piren prevladavaju sagorevanjem benzina, a za dizele su karakteristični nastajanje naftalena i acenaftena.

Bitan način nastajanja PAH-ova iz antropogenih izvora jeste i spaljivanje i kospaljivanje industrijskog i komunalnog otpada. U zavisnosti od materijala koji se spaljuje zavisi i koncentracija emitovanih PAH-ova u atmosferu. Pored pomenutih antropogenih izvora treba navesti i pripremu hrane, konzumiranje cigareta, potrošnjom guma u saobraćaju, otpad iz krematorijuma i drugih aktivnosti kojim se mogu formirati. Možemo zaključiti da će PAH-ovi nastati u svim procesima u kojima se organski materijal izlaže visokim temperaturama.

### 2.2.4. Ponašanje PAH-ova u zemljištima i sedimentima

U zemljištima i sedimentima ponašanje PAH-ova je veoma slično. PAH-ovi poreklom iz atmosfere u kontinualnom procesu se talože kao naslage na površini zemljišta. Ova pojava je naročito izražena na onim zemljištima koja su blizu izvora zagađenja i na mestima odvijanja intenzivnog saobraćaja. Zemljišta se lako kontaminiraju i nepropisnim odlaganjem komunalnog i industrijskog otpada, naročito otpada na bazi gume. Spaljivanjem otpada u blizini obradivog poljoprivrednog zemljišta nastaju značajne količine PAH-ova koji postaju jako pokretljivi.

U takvim okolnostima oni su sposobni da se bioakumuliraju, isparavaju ili vežu za organsku materiju iz zemljišta ili sedimenta ili za mineralnu frakciju [51]. Kako će se ponašati PAH-ovi u zemljištima zavisi od klimatskih uslova, biljne vegetacije, količine mineralne frakcije u zemljištu, prstenastim strukturama PAH-ova, koliko su rastvorljivi, lipofilni i kako se distribuišu kroz zemljište. Od lipofilnosti i perzistentnosti zavisi i njihova dužina zadržavanja u zemljištima. Pošto se istalože na površinskim slojevima zemljišta, PAH-ovi se mogu akumulirati na povrću i drugoj bioti i lako putem lanca ishrane dospovati do ljudskog organizma. Najbitniji parametar za sorpciju PAH-a u zemljištu jeste odnos smese oktanol-voda. Ukoliko se takav odnos povećava, rastvorljivost vodene faze se smanjuje, a raste se mogućnost da se PAH-ovi zadrže na čestičnoj materiji.

Povećana elektroprovodljivost i pH zemljišta pojačavaju ekstraktabilnost pojedinih PAH-ova u zemljištu [52]. PAH-ovi imaju jaku tendenciju fotodegradacije u vodi i čvrstim matriksima.

U zavisnosti od težine PAH-ova, vremenu ekspozicije, teksturi zemljišta i sedimentata zavisi i stepen fotodegradacije. Vrlo su osetljivi na svetlost i pojedina istraživanja su pokazala da rastvoreni PAH-ovi su podložniji fotodegradaciji nego oni vezani za čvrstu materiju. Međutim, neophodno je naglasiti da postoje fotodegradacioni procesi kod kojih se dobijaju pojedina jedinjenja PAH-a koja iskazuju štetnija svojstva nego početna. Sudbina ovih jedinjenja u vodenim okruženjima je takva da se oni adsorbuju na površini mineralnih i organskih jedinjenja i proces se odvija pod kontrolom raznovrsnih mikroorganizama. Pojedine alge, bakterije iz reda pseudomonasa, kao i gljive koje se nalaze u sedimentima izazivaju pojavu biodegradacije PAH-ova [53]. Od prisutnih mikroorganizama, vrste i broja, od uslova životne sredine zavisi i stepen degradacije PAH-ova. U procesu biodegradacije PAH-ovi se transformišu u manje složene metabolite, a procesom mineralizacije dobijaju se voda, mineralna neorganska jedinjenja i ugljen-dioksid. Broj aromatičnih prstenova, pH uslovi sredine, aerobni ili anaerobni uslovi sredine su jako bitni za degradaciju. Kako će se ponašati PAH-ovi u sedimentu zavisi od depozicije čestica na vodenim sredinama. Vazдушnim putem oni se transportuju i vezuju za sedimente, a u gradskim sredinama usled depozita poreklom iz atmosfere, kanalizacije i svih vrsta saobraćaja. Hemijska nepolarost PAH-ova dovodi do njihove slabije mobilnosti u sedimentima. Sa povećanjem sadržaja organske materije, prirode organske materije, primećen je i porast koncentracije PAH-ova, tako da je organska materija direktno korelisana sa PAH-ovima. Nekoliko studija opisivalo je na koji način se PAH-ovi ponašaju u sedimentu ili zemljištu. Istraživanja su pokazala da postoje značajne korelacije između veličine čestica u sedimentima, koncentracije PAH-ova, ukupnog organskog ugljenika (TOC) kao i drugih fizičko-hemijskih faktora u sedimentima [54, 55].

### 2.2.5. Toksičnost PAH-ova

Štetnost PAH-ova zavisi od niza faktora, uključujući vrstu PAH-ova, način izlaganja, molekulsku strukturu. PAH-ovi male molekulske mase (LMW) su akutno toksični i nekancerogeni za akvatične organizme. Istraživanja su pokazala da LMW PAH-ovi pokazuju u slatkovodnim i morskim sedimentima toksičnost, mortalitet, kao i subletalne efekte u koncentracijama većim od graničnih vrednosti.

Toksičnost PAH-ova u akvatičnim organizmima je direktno zavisna od metabolizma i fotooksidacije. Njihova toksičnost se značajno povećava u prisustvu UV svetlosti. Štetno dejstvo im je naročito izraženo na vodeni svet, biljke i ptice. Kod biljaka je korenski sistem činilac preko koga se adsorbuju PAH-ovi iz zemljišta i prenose se do drugih delova biljke. Izuzetno su opasni i za ljudsku populaciju. U čovečji organizam ulaze najčešće inhalacijom, dermalnim kontaktom i ingestijom. Mogu izazvati razne vrste respiratornih problema, pojavu bronhitisa, promene na koži, uticaj na nervni sistem, izazivanje kancera i oštećenja DNK materijala. U profesionalnoj praksi ljudi koji rade sa materijalima i procesima koji se dešavaju na visokim temperaturama su najviše izloženi dejstvu PAH-ova. (naftna industrija, razne vrste livnica, proizvodnja koksa, procesi asfaltiranja, gumarska industrija i slično). Putem kože, udisanjem i krvi transportuju se kroz organizam. Naročito je opasan zagađen vazduh u urbanim sredinama i industrijskim postrojenjima jer se u štetnim gasovima nalaze različite specije ovih kontaminanata. Radnici koji se bave roštiljskim poslovima ili procesima kuvanja i pripremanja hrane su veoma ugroženi.

Neke od studija opisale su stanje zagađenja PAH-ovima različitih vrsta hrane, način i puteve unošenja hrane kao i mere za smanjenje prisustva PAH-ova i pooštavanjem kontrole hrane i novih propisa u oblasti zakonodavstava [56]. Neka od jedinjenja PAH-ova iskazuju različita štetna svojstva za ljude, pa su i istraživanja išla u pravcu da se odrede koliki su toksični ekvivalentni faktori za pojedinačne PAH-ove. Još 2002. godine praćenjem koncentracije PAH-ova u dimljenim



proizvodima, komisija za hranu Evropske Unije razmatrala je da je neophodno uvođenje toksičnog ekvivalentnog faktora (na engleskom toxic equivalency factor, TEF), koji je pogodan da se proceni koliki je stepen rizik smeše hemijskih jedinjenja i da se utvrdi njihov potencijal relativne toksičnosti i kancerogenosti i često se kod PAH-ova izražava u odnosu na benzo[*a*]piren. Prema US EPA kod karcinogenih jedinjenja on iznosi 1, a kod nekarcinogenih PAH-ova on je 0. Za korišćenje TEF vrednosti neophodno je da postoji referentno jedinjenje.

### 2.2.6. Kancerogenost PAH-ova

Rastuća stopa industrijalizacije na globalnom nivou dovela je do pojave zabrinutosti u pogledu stepena kontaminacije životne sredine. U tom smislu zagađenje životne sredine PAH-ovima predstavlja poseban problem zbog toga što su ova jedinjenja prepoznata kao toksična, karcinogena i teratogena. Sedam PAH-ova su klasifikovani kao najverovatnije potencijalno karcinogena i mutagena jedinjenja za ljudsku vrstu i okarakterisana kao kategorija B po stepenu karcinogenosti: benzo[*a*]antracen, benzo[*a*]piren, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*k*]fluoranten, krizen, dibenzo[*ah*]anthracen i indeno[1,2,3-*cd*]piren [57]. Benzo[*a*]piren poseduje najveći karcinogeni potencijal od različitih vrsta PAH-ova. PAH-ovi su odgovorni za nastajanje više vrsta kancera, primarno izazivajući rak na plućima ali i na drugim organima, kao i pojavu astme kod školske dece [57-59]. Izloženost intenzivnom saobraćaju pri čemu se oslobađaju PAH-ovi u vazduhu takođe dovodi do pojave astme. Naročito je to izraženo u milionskim gradovima Kine gde su primećene velike koncentracije benzo[*a*]pirena i povećane koncentracije PM čestica u vazduhu.

### 2.2.7. Genotoksičnost i teratogenost PAH-ova

Najveći broj PAH-ova nije geno-toksičan. Međutim, ispitivanja su pokazala da dugotrajnim izlaganjima PAH-ovima mogu postati geno-toksični i na ljudsku populaciju. Razne vrste eksperimentalnih životinja bile su podvrgnute ispitivanjima uticaja PAH-ova na njih. Pokazalo se da PAH-ovi koji potiču iz sirove nafte poreklom iz petrogenih izvora zagađenja jako utiču na embrione riba i drugih vodenih organizama [60]. Istraživanja sprovedena na malim životinjama potvrdila su da udisanje visokih koncentracija kancerogenog benzo[*a*]pirena tokom graviditeta izazivaju prevremenu reproduktivnu senescenciju a kasnije i pojave tumora na jajnicima [61]. Za ljude nisu potvrđene ovakve pojave, ali su neka istraživanja pokazala da prilikom rođenja može doći do gubitka težine prouzrokovane dugotrajnom izlaganju PAH-ovima, smanjenjem koeficijenta inteligencije kod male dece i njihovog devijantnog ponašanja u predškolskom uzrastu. Neke studije su identifikovale prisustvo PAH-ova u pupčanim vrpčama plodova i tkivima placente što je dokaz da su ova opasna jedinjenja putem krvi dospela i do embriona. Na DNK materijalima kod ljudi koji su bili izloženi PAH-ovima dolazilo je do oštećenja ćelija i pojave genetskih mutacija.

## 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanja parametara sedimenata, sadržaja teških i toksičnih metala i policikličnih aromatičnih ugljovodonika u sedimentima, kao i analize sadržaja organske materije, pH vrednosti sedimenta i ukupnog organskog ugljenika rađene su u Laboratoriji za higijenu i humanu ekologiju, Jedinici za analize zemljišta, sedimenata i otpada u Gradskom zavodu za javno zdravlje Beograd. Laboratorija je ovlašćena od Akreditacionog tela Republike Srbije (skraćeno ATS), na osnovu standarda SRPS ISO/IEC 17025:2017 pod brojem 01-036. Delatnosti svih organizacionih jedinica Gradskog zavoda za javno zdravlje Beograd su u skladu sa važećim normama: Za kvalitet ISO 9001:2015 (Tüv Süd Management service GmbH broj sertifikata 12100 41478 TMS) i Sistem upravljanja zaštite životne sredine ISO 14001:2015 (broj sertifikata 1210 41478 TMS).

Ispitivanje sadržaja gline prema standardu ISO 11277:2009 rađeno je u Laboratoriji Geom iz Beograda.

### 3.1. Mesta uzorkovanja

Ispitivanje rečnih sedimenata Save i Dunava vršeno je na lokacijama koje se protežu od njihovog uliva u zemlju Srbiju, zaključno sa mestom gde se Sava kao pritoka Dunava uliva u njega u Beogradu i na izlazu iz Srbije vezano za Dunav duž granice sa Rumunijom. Kvalitet vode i sedimenata ovih dveju reka je jako bitan jer su od velikog značaja za život stanovništva Srbije i okolnih zemalja u regionu. U cilju praćenja kvaliteta sedimenata reke Dunava (km 1433-845) i reke Save (km 202-1) odabrane su tačke za uzorkovanje na značajnijim mestima velikih reka i u blizini većih gradova ili naselja, poljoprivrednih industrijskih aktivnosti. Nakon izvršenog uzorkovanja određivan je sadržaj 8 teških i toksičnih metala i metaloida, kao i 16 policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Lokacije uzorkovanja prikazane su na slici 5.



Slika 5. Oznake mesta uzorkovanja sedimenata Save i Dunava na teritoriji Srbije

Mesta uzorkovanja su birana tako da se ispita uticaj kakav je kvalitet sedimenata, naročito u glavnom gradu Beogradu, u blizini velikih gradova poput Novog Sada, ili mesta sa razvijenom industrijskom delatnošću poput Smedereva, Prahova, Šapca, Sremske Mitrovice ili Obrenovca, kao i na mestima u blizinama izraženih poljoprivrednih aktivnosti ili saobraćajnih uticaja. Beograd kao mesto na kome se reka Sava uliva u Dunav predstavlja kapiju Balkana i smatra se prestonicom jugoistočne Evrope. Kvalitet vode i sedimenata reka koje prolaze kroz Beograd je od velike važnosti, jer voda iz ovih dveju reka je izvor sistema za snabdevanje stanovništva pijaćom vodom u Beogradu i očekivana zagađenost je antropogenog porekla i odnosi se na industrijske izvore i kanalizacione ispuste otpadnih voda. Uzorci su uzimani tokom 2012., 2016. i 2017. godine. Tačne oznake uzoraka i mesta uzorkovanja sedimenata su date u Prilogu ove teze.

Reka Dunav kao druga reka po dužini u Evropi, protiče kroz Srbiju na rastojanju od 588 km. Uliva se kod Bezdana u Srbiji na tromeđi Srbije, Hrvatske i Mađarske. Izlazna tačka iz Srbije je na 845 km plovnog puta kod Prahova i tu granicu deli sa Rumunijom. Svaki četvrti stanovnik Srbije živi na teritoriji oko reke Dunava.

U bivšoj Jugoslaviji Sava je bila najveća reka. Protiče ili čini granicu sa četiri zemlje nastale raspadom SFRJ- Slovenije, Hrvatske, Bosne i Srbije. Dužina rečnog toka Save iznosi 945 km, sa površinom sliva od 95.720 km. Sava kao druga najveća pritoka daje Dunavu oko 1800 m<sup>3</sup> vode u sekundi.

Interesantno je da tokom svog tečenja od izvora Sava prolazi kroz slovenačke kotline pa do Zagreba menja svojstva od planinske reke do ravničarske reke i karakteristična je po velikom krivudanju. Upravo ta osobina joj određuje karakteristiku da nije u stanju da narušava obalu u takvoj meri da bi bila u stanju da odnosi čestice suspendovanog materijala. Poznata je velikom broju sprudova i plićaka.

### 3.2. Sakupljanje i priprema uzoraka

Uzorkovanje sedimenata vršeno je prema seriji sledećih standarda koji su bili aktuelni u vreme uzorkovanja:

-SRPS EN ISO 5667-1:2008 Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka, Deo 1: Smernice za izradu programa i postupke uzimanja uzoraka (aspekti za uzimanje voda, otpadnih voda, efluenata, muljeva i taloga sa dna)

-SRPS ISO 5667-3:2007 Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka, Deo 3: Smernice za zaštitu uzoraka i rukovanje uzorcima (za uzorke koji se tranporuju do laboratorije)

-SRPS ISO 5667-12:2005 Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka, Deo 12: Smernice za uzimanje uzoraka taloga sa dna

Izbor lokacija na kojima je predviđeno uzimanje uzoraka površinskog sedimenta zavisio je od od fizičkih ograničenja, kao što su veličina čamca ili dubina vode, a u najvećoj meri zavisio od svrhe istraživanja. Kada je cilj istraživanja proučavanje hemijskog sastava ili kontaminacije, tačke za uzimanje uzoraka umnogome zavise od geofizičkih uslova dna. Izbor neophodnih mesta za uzimanje uzoraka potreban je preduslov za pravljenje programa uzorkovanja, ali tačno mesto uzorkovanja uvek se definiše na terenu. Uzorci su uzimani sa leve i desne obale reke kao i na nekim mestima sa sredine reka.

Prilikom određivanja mesta uzorkovanja uziman je u obzir blizina uzvodnih dotoka, uticaj mešanja tokova, kao i ostale faktore, na primer: vodeno rastinje.

Za kvalitetno i pravilno uzorkovanje važni su i uslovi koji su prisutni na lokacijama.

Uobičajeno je da su neki od ovih uslova poznati pre nego što se uzimanje uzoraka obavi i treba ih uzeti u obzir kada se vrše pripreme i prilikom odabira opreme za prikupljanje taloga.

Važni su sledeći uslovi:

- klimatološki;
- hidrografski;
- geološki;
- rečni.

Izbor metoda uzimanja uzoraka umnogome zavisi od:

- zahteva za neporemećenim uzorkom radi stratigrafskog prikaza;
- prihvatanjem poremećenog uzorka koji je uzet iz površinskog sloja dna radi uopštenog morfološkog ili hemijskog ispitivanja.

Takođe izbor metode uzorkovanja i korišćene opreme zavisi od cilja ispitivanja, vrste i stanja taloga dna, dubine vode, brzine protoka, pristupačnosti mestu uzorkovanja i drugih okolnosti koje mogu uticati na odabir metode uzorkovanja, a sve u cilju dobijanja reprezentativnih uzoraka sedimenta.

Poželjno je uzeti uzorke sedimenta čija je frakcija čestica manja od 1 mm, odnosno najsitnija frakcija koja se na lokalitetu može naći. Učestalost i vreme uzimanja uzoraka su definisani u u ciljevima planiranjima uzorkovanja i programima ispitivanja. Za praćenje sastava taloga u dužem vremenskom roku neophodan je mnogo veći period posmatranja kako bi se otkrile razlike u samom vodenom sistemu. Kada se uzimanje uzorka radi sistematski, neophodno je obezbediti da se učestalost uzimanja uzoraka ne podudara sa prirodnim ciklusom sistema. U slučaju taloga ovo može biti sezonska promena.

Uzorci sedimenata u ovim istraživanjima su uzeti kao "poremećeni" uzorci površinskih sedimenata.

"Poremećeni" uzorak sedimenta se dobija uzorkovanjem tokom koga dolazi do mešanja slojeva sedimenta u opremi za uzimanje uzorka. Ova metoda uzorkovanja se primenjuje kada nije potrebno praviti razliku u sadržaju parametara ispitivanja ili slojevitosti po dubini, a što je vezano za period nastanka (starost) sedimenta.

"Neporemećeni" uzorak sedimenta se dobija uzorkovanjem kojim je obezbeđena intaktnost (nepovredivost) postojeće slojevitosti sedimenta (po dubini-vertikali), na mestu uzimanja uzorka. Ova tehnika uzorkovanja se primenjuje kada je od značaja pratiti razlike u sadržaju određenih parametara ispitivanja u funkciji vremena, odnosno perioda formiranja sedimenta, kao i praćenja slojevitosti taloga dna (sedimenta).

Uzorci sedimenta ("poremećeni" i "neporemećeni") mogu biti: pojedinačni i kompozitni (mešoviti).

Pojedinačni uzorci su oni uzorci koji se neposredno po zahvatanju na određenim lokacijama, pakuju u odgovarajuću ambalažu i kao takvi dostavljaju u laboratoriju.

Kompozitni (mešoviti) uzorci sedimenta predstavljaju smešu pojedinačno zahvaćenih (pod) uzoraka uzetih tokom jedne serije ispitivanja (u toku određenog vremena sa odabranih lokacija).

Kompozitni uzorci se dobijaju mešanjem istih količina dva ili više "poremećena" uzoraka, uzetih sa različitih lokacija ili iz istih slojeva (iste dubine) dva ili više "neporemećena" uzorka. Sa obzirom da je nekada teško sa sigurnošću utvrditi dubinu slojeva sedimenta uzetih sondom ("neporemećeni" uzorak) sa dve ili više lokacija, sa oprezom se pristupa formiranju kompozitnih uzoraka ovim postupkom. Prilikom formiranja kompozitnog uzorka vrši se prethodna homogenizacija (pod) uzoraka koji ulaze u sastav kompozita, kao i samog kompozita nakon unošenja svih (pod) uzoraka. Po pravilu kompozitni uzorci se formiraju mešanjem više (pod)uzoraka iste geološke strukture. Ukoliko postoji jasna razlika u vrsti i strukturi materijala koji gradi talog dna (sediment), nije opravdano praviti kompozit.

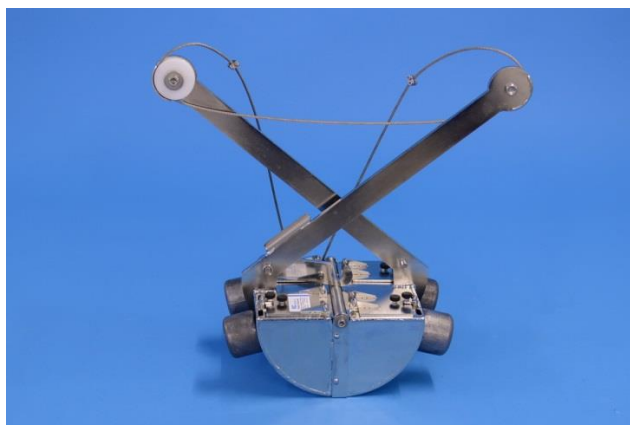
Kompozitni uzorak daje informaciju srednje vrednosti koncentracija ispitivanih parametara, te se često koristi kao alternativa analizi većeg broja pojedinačnih uzoraka, kojima se naknadnom obradom izračunava srednja vrednost parametara kao krajnji rezultat.

### 3.2.1. Oprema za uzorkovanje

Postoje dve vrste opreme za uzorkovanje sedimenta i to:

- sistemi sa hvataljkama – za prikupljanje površinskog sloja sedimenta, koja omogućava dobijanje podataka o horizontalnoj distribuciji parametara koji se ispituju;
- sondažni sistemi- za prikupljanje sedimenta po dubini profila, pri čemu se dobija materijal za određivanje vertikalne distribucije parametara koji se ispituju.

Najpoznatiji sistem sa hvataljkama je makazasti hvatač, poznati i kao "bageri", kao i po autorima koji su ih konstruisali (Van Veen, Ekman, Peterson i dr.). Obično se hvatač sastoji od jedne ili više posuda sa zglibom koje se zatvaraju dok se sistem podiže. Tokom zatvaranja dolazi do poremećaja uzoraka taloga. Dubina zahvata varira od 5 cm do 50 cm, u zavisnosti od veličine i mase pribora i od strukture dna. Zbog specifične konstrukcije hvatača verovatno će se deo najfinijeg i/ili gornjeg sloja izgubiti.



Slika 6. Van Veen uzorkivač za uzorkovanje poremećenih uzoraka sedimenta

Uzimanje uzoraka korišćenjem sonde zavisi od načina zabijanja cilindra u dno, pri čemu talog ispunjava sondu. Uzorak se uzima izvlačenjem cevi iz dna. Ovaj princip uzimanja uzoraka koristi se na različite načine. Razlikuju se sistemi kod kojih se cev, po potrebi produžena štanglama, ručno gura u dno i sistemi u kojima cev prodire sopstvenom težinom ili mehanizmom vibracije.

Za dobijanje "poremećenih" uzoraka sedimenta najčešće se koriste makazasti hvatači, poznatiji i kao "bageri", kao i po autorima koji su ih konstruisali (Van Veen, Ekman, Peterson i dr.). Uzorkovanje poremećenih uzoraka sedimenta izvršeno je pomoću Van Veen bagera (Slika 6.).

Za dobijanje "neporemećenih" uzoraka sedimenta koriste se odgovarajuće sonde.

Uzorci neporemećenog stuba sedimenta najčešće se uzimaju sa Ejkelkamp-ovom „corer“ opremom. Na slici 7. dat je primer uzorkovanja neporemećenih sedimenta.

Uzorkovanje sedimenta se može obaviti sa plovila, obale, pontona, mostova i slično ali se po pravilu zbog postizanja najboljih uslova za uspešno uzorkovanje, po pravilu sprovodi sa plovila.



Slika 7. Kor uzorkivač sedimenta-proizvođača Eikelkamp

Planom uzorkovanja je definisana vrsta ambalaže za smeštaj uzoraka i u zavisnosti od parametara analitičkih ispitivanja. Ukoliko se vrši ispitivanje na sadržaj organskih jedinjenja u tragovima, smetnje može izazvati pribor od plastičnih masa, koji se koristi pri rukovanju sa uzorcima. Takođe, pošto se vrši ispitivanje sadržaja teških metala, smetnje mogu izazvati metalne špatule.

Uzorcima sedimenata nakon uzorkovanja su čuvani u staklenim posudama, skladišteni i transportovani uz hlađenje u frižideru za čuvanje uzoraka (ili na ili ispod 4 °C).

Promene u stratifikaciji izbegavaju se razdeljivanjem zamrznutog jezgra na segmente pre otapanja. Posude sa uzorcima dostavljaju se u laboratoriju dobro zatvorene, zaštićene od svetla i visokih temperatura, jer se uzorci mogu brzo poremetiti zbog razmene gasova, hemijskih reakcija i metabolizma organizama.

### 3.2.2. Priprema uzoraka za analizu

Sedimenti su tretirani pomoću analitičke mućkalice AAS 200 proizvođača RETSCH. Mućkalica služi za odvajanje, frakcionisanje i određivanje veličine čestica kod praškastih, krupnih čvrstih materijala i suspenzija i pogodna je i za prosejavanje vlažnih produkata. Na aparaturi su

postavljena sita od 1 mm i 63  $\mu\text{m}$  proizvođača RETSCH i sva određivanja su izvršena na frakciji manjoj od 63  $\mu\text{m}$ . Vlažnim prosejavanjem dolazi do kontakta uzorkovanog materijala i vode sve dok se ne napravi suspenzija. Takva suspenzija se podvrgava vibratomnom mućkanju. Proces može potrajati i do 30 minuta u zavisnosti od uzorkovanog sedimenta. Za prosejavanje je neophodan i određen protok vode. Sistem je povezan sa analitičkim sitima pri čemu suspendovani materijal prvo prolazi kroz sito od 1mm pa onda kroz 63  $\mu\text{m}$ . Oba sita u ovim ispitivanjima su sertifikovana prema standardu ISO 3310-1.

Na slici 8. je prikazan je jedan od sistema za prosejavanje vlažnih uzoraka proizvođača Retsch.



Slika 8. Sistem za vlažno prosejavanje uzoraka sedimenata

Nakon odvajanja čvrste i tečne faze, centrifugiranja, dekantovanja, izvršeno je sušenje uzoraka sedimenata na vazduhu. U uzorcima se odredi procenat vlažne materije, odvoje neophodne porcije za one analitičke metode koje se rade iz vlažnih uzoraka. Dalje usitnjavanje, mlevenje i homogenizacija uzoraka rađeno je na aparatu Mortar Grinder, Retsch, RM Mill 200 koji predstavlja svojevrsni avan sa pesnicom za sitnjenje i drobljenje uzoraka pri čemu se obezbeđuje fina praškasta frakcija uzoraka za dalju digestiju. Velika je važnost dobre pripreme laboratorijskih uzoraka i poduzoraka u cilju preciznog analitičkog određivanja, Homogeni i dobro pripremljeni uzorci lako se digestuju ili ekstrahuju.



Slika 9. Uređaj za usitnjavanje uzoraka sedimenata MILL RM 200, Retsch

Nakon usitnjavanja i homogenizacije uzoraka, pristupljeno je raspodeli uzoraka za različite vrste analiza. Razdeljivanje uzoraka izvršeno je pomoću uređaja PT 100 proizvođača Retsch.

Razdeljivač uzoraka prikazan na slici 9. (eng. divider) PT100 deli uzorak tako da sastav svake frakcije uzorka odgovara tačnom sastavu originalnog uzorka. Ovo se odnosi i na grube materijale, kao i na fine i praškaste materijale. Proces sipanja i razdvajanja odvija se automatski, bez prekidanja i bez ikakvih gubitaka mase uzorka. Pogodan je za primenu na različitim poljima: hemikalijama, građevinskom materijalu, đubrivu, brašnu, žitaricama, metalima, mineralima u prahu, pesku, semenkama, praškovima, zemljištu. Razdeljivačem sa vibratornim levkom deljeno je po 8 porcija homognog uzorka u sedimentu.





Slika 10. Uređaj sa razdeljivačem uzoraka PT100 Divider sa vibratornim levkom, proizvođača Retsch

### 3.3. Ukupni sadržaj teških i toksičnih metala i metaloida

Metoda za određivanje koncentracije teških metala u uzorcima sedimenata se sastoji od metoda digestije uzoraka i metoda određivanja. Priprema teških metala u sedimentu se sastoji od pripreme uzoraka sedimenata prema standardu SRPS ISO 11466:2004-metoda pripreme carskom vodom [62].

Kvantitativno određivanje pripremljenih uzoraka sedimenata vrši se prema metodi EPA 200.7 [60], za sve metale, osim za živu koja se kvantitativno određuje prema metodi EPA 245.1 [63].

Ova metoda primenjuje se za analizu sledećih elemenata u sedimentima: Ag, Al, Sb, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Sn, Tl, V i Zn (ICP-OES), Hg (CVAAS-tehnika hladne pare-atomska apsorpciona spektrofotometrija). ICP-OES tehnika predstavlja optičku emisionu spektroskopiju sa indukovanom kuplovanom plazmom.

Važno je naglasiti da metoda SRPS ISO 11466:2004 nije totalna digestiona tehnika za mnoge uzorke, ali je veoma agresivna tehnika koja može rastvoriti skoro sve elemente koji se nalaze u prirodnom okruženju. Prema eksperimentalnom dizajnu ova metoda nije namenjena za razaranje čestica uzoraka silikatne strukture kao što ni one nisu mobilne u prirodi. Ako je potrebna

apsolutna digestija onda se mora primeniti tehnika mikrotalasnog razaranja, gde se mora uključiti razaranje uzoraka sa fluorovodoničnom kiselinom.

Koncentracije teških metala (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, As) u pripremljenim uzorcima sedimenata određene su metodom ICP - OES na uređaju Vista - Pro, Axial, Varian (slika 11.), a koncentracija žive metodom tehnike hladne pare na atomskom apsorpcionom spektrofotometru Spectra AA 200, Varian (slika 12.)



Slika 11. ICP-OES uređaj za određivanje koncentracije metala

### 3.3.1. Postupak razaranja uzoraka sedimenta carskom vodom

Odmeri se približno 3 g prethodno sprasenog poduzorka sedimenta, sa tačnošću od 0,001 g, u reakcionu posudu zapremine 250 mL. Ovlaži se sa oko 0,5 mL do 1,0 mL dejonizovane vode i dodaje se uz mešanje 21 mL hlorovodonične kiseline, a zatim 7 mL azotne kiseline, kap po kap ako je to potrebno, da bi se smanjilo penušanje. Nakon toga se doda 15 mL azotne kiseline u posudu. Spoje se apsorpciona posuda i kondenzator sa reakcionom posudom i ostave da stoje na sobnoj temperaturi 16 h. Sporiji postupak digestije omogućava sporu oksidaciju organske materije u otpadu. U praksi je uobičajeno da se u reakcionu posudu sa uzorkom direktno dodaju hlorovodonična kiselina, a zatim i azotna kiselina, i pusti da carska voda nastane u reakcionoj posudi. Međutim, problemi nastaju sa materijalima koji su bogati karbonatima, kada se bitna količina hlorovodonične kiseline potroši pre nego što se doda azotna kiselina. Zbog takvih okolnosti neizvestan je pravilan nastanak carske vode. Količina carske vode je dovoljna samo za oksidaciju 0,5 g organskog ugljenika. Ako postoji bilo kakva sumnja o sadržaju ugljenika, izvodi se određivanje sadržaja organske materije u skladu sa ISO 10694. Ako ima više od 0,5 g organskog ugljenika u 3 g poduzorka, postupak se obavlja na sledeći način. Sačeka se da se prva reakcija sa carskom vodom stiša. Onda se doda još 1 mL azotne kiseline za svaki 0,1 g organskog ugljenika iznad 0,5 g. Ne dodaje se više od 10 mL azotne kiseline ni u kom slučaju i ne dopušta se nikakva reakcija pre daljeg postupka.

Reakciona smeša se zagreva lagano do refluksa kondenzatora i održava tokom 2 h, uz osiguranje da je zona kondenzacije niža od 1/3 visine kondenzatora. Polako se vremenom hladi. Doda se sadržaj iz apsorpcione posude u reakcionu posudu preko kondenzatora, ispiranjem i apsorpcione posude i kondenzatora sa sledećih 10 mL azotne kiseline.

Ostavi se reakciona posuda da stoji toliko dugo dok se veći deo nerastvorljivih ostataka istaloži iz suspenzije. Odlije se tečnost iznad taloga bez sedimenata pažljivo kroz filtrir-papir, sakupljajući filtrat u normalni sud od 100 mL. Ostavi se da sav prvobitni filtrat prođe kroz filter-papir, onda se

isperu nerastvorljivi ostaci na filter-papiru minimalnom količinom azotne kiseline. Spoji se ovaj filtrat sa prvim. Ispere se filter i ostaci tri puta sa 5 ml tople (na oko 50°C) razblažene azotne kiseline (5% v/v) i pusti da se ohladi i razblaži sa sa azotnom kiselinom (5% v/v) do crte u normalnom sudu. Prenese se odmah rastvor iz normalnog suda u čistu i suhu polietilensku bocu od 100 ml. Na isti način pripremi se i blank(nula).

### 3.3.2. Analiza dobijenog ekstrakta ICP-OES tehnikom

Ovako pripremljen ekstrakt spreman je za određivanje elemenata u tragovima. Analiza pripremljenog ekstrakta određuje se nekom od sledećih tehnika: AAS, ICP-OES ili ICP-MS.

Primenom ICP-OES tehnike pripremljeni ekstrakt se usisava u izvor plazme gde dolazi do njegovog isparavanja i destrukcije na atomska i jonska stanja. Stanje plazme predstavlja jonizacioni gas sa dvojnou funkcijom. Ona ima istovremeno ulogu atomizera i ekscitacionog izvora. Na visokoj temperaturi dolazi do razgradnje analita na atome i jone pri čemu se pobuđuju nastale čestice. Ovakva stanja su vrlo nestabilna i dovode do toga da čestice atoma ili jona gube određenu količinu energije međusobno se sudarajući ili dolazi do energetskog prelaza sa viših na niže energetske nivoe. U takvim okolnostima dolazi do pojave spontane emisije zračenja emitovanog spektra. Nastali spektar sadrži višestruke atomske ili jonske linije. Zbog toga ICP-OES spektrometar mora da ima odličnu moć rezolucije i sposobnost korekcije pozadine.

Iz ovako pripremljenog ekstrakta može se analizirati i Hg tehnikom hladnih para (na engleskom CVAAS). To je besplamena atomska apsorpciona tehnika koja je utemeljena na apsorbovanju živinih para na 253,7 nm. Živa se u aparaturi za određivanje žive, ispiralici redukuje do elementarne Hg rastvorom stano hlorida ( $\text{SnCl}_2$ ). Živine pare se transportuju do kvarcne cevi koja je centrirana u odnosu na zrak šuplje katodne lampe za živu i određuje na atomskom apsorpcionom spektrofotometru. Izvođenje analize ICP-OES tehnike ometaju različite smetnje: spektralne, fizičke, hemijske, pozadinska emisija, rasipanje svetlosti, memorijski efekti od prethodnog uzorka.

### 3.3.3. Spektralne smetnje

Spektralne smetnje nastaju kao posledica background (pozadinske) emisije zračenja koje nastaje kao rezultat kontinualnih ili fenomena rekombinovanja, rasipanja svetlosti emisionih linija elemenata visokih koncentracija, preklapanja sa spektralnom linijom nekog drugog elementa ili nerazdvojenog preklapanja traka molekulskih spektara.

### 3.3.4. Background (pozadinska) emisija i rasipanje svetlosti

Background emisija i rasipanje svetlosti se obično mogu kompenzovati oduzimanjem izmerene background emisije određene merenjima u susedstvu talasne dužine analitičkog pika. Spektralni snimci uzoraka ili rastvora sa jednim analitom u analitičkim opsezima ne samo da mogu ukazati kada je, u slučaju ozbiljnih spektralnih smetnji potrebno izabrati neku alternativnu talasnu dužinu, već će takođe i ukazati kada je neophodno obezbediti odgovarajuću procenu background emisije interpolacijom merenja sa obe strane pika ili merenje background emisije sa jedne strane. Određivanje položaja za merenje intenziteta background emisije zavisi od složenosti spektra u okolini analitičkog pika na datoj talasnoj dužini. Položaj(i) koji se koriste za rutinska merenja ne smeju imati off-line spektralne smetnje (interelementarne ili molekulske) ili treba da budu adekvatno korigovani sa istim uticajem na promenu intenziteta backgrounda i analitičkog pika.

### 3.3.5. Fizičke smetnje

Uticaj fizičkih smetnji vezan je za procese raspršavanja i transporta uzorka. Razlike u viskozitetu i površinskom naponu uzoraka mogu izazvati ozbiljne greške analize, posebno kod uzoraka koji sadrže visoke koncentracije rastvorenih materija ili velike koncentracije kiselina. U slučaju prisustva fizičkih smetnji one se moraju smanjiti primenom: visoko čvrstih (eng. high-solids) raspršivača, razblaživanjem uzorka, korišćenjem peristaltičkih pumpi ili upotrebom odgovarajućeg internog standarda. Kod uzoraka sa velikom koncentracijom rastvorenih materija može doći do još jednog problema a to je rast kristala soli na vrhu raspršivača, što utiče na vrednost protoka aerosola a time i do značajnog drifta signala na instrumentu. Ovaj problem se rešava primenom high-solid raspršivača, vlaženjem argona pre raspršavanja ili razblaživanjem uzorka. Takođe, boljom kontrolom protoka argona posebno kroz raspršivač, popravljaju se stabilnost i preciznost instrumenta, što se postiže korišćenjem regulatora masenog protoka argona.

### 3.3.6. Hemijske smetnje

Hemijske smetnje nastaju kao rezultat pojave stvaranja molekulskih komponenti, efekata jonizacije i efekata isparavanja rastvarača. Ove smetnje nisu značajne kod ICP-OES tehnike. Ukoliko se zapaze, ove smetnje se mogu minimizirati pažljivim izborom radnih uslova (primenjena snaga ili visina posmatranja), puferisanjem uzorka ili primenom procedure standardnog dodatka. Hemijske smetnje jako zavise od vrste matriksa i analita.

### 3.3.7. Memori efekti

Memori efekti nastaju kada je koncentracija analita u prethodnom uzorku u odnosu na analizirani veoma visoka. Memori efekti mogu nastati kao rezultat veoma značajnih naslaga na crevu koje vodi ka raspršivaču, na površini baklje ili komore za raspršavanje. Zbog toga se mora izvršiti njihovo ispiranje ispirnim rastvorom između uzoraka i pre analize je neophodno izvršiti procenu vremena ispiranja. Ovo se može izvršiti aspiriranjem i analizom standarda čija je koncentracija jednaka gornjoj granici linearnog dinamičkog ranga (LDR) ili deset puta veća od one koja se obično dobija kao rezultat merenja uzoraka. Vreme aspiriranja treba da bude jednako uobičajenom vremenu analize praćeno analizom ispirnog blanka u određenim intervalima. Vreme ispiranja mora biti takvo da signal prilikom analize analita u ispirnom blanku bude uvek u opsegu dvostruke vrednosti signala granice detekcije za dati element. U svakom slučaju ispirno vreme između dva uzorka ili standarda ne sme da bude manje od 60 sec. Ukoliko se primeti postojanje smetnji zbog prisustva memori efekata, dati uzorak se mora ponovo analizirati nakon značajnog vremena ispiranja.

## 3.4. ICP-OES tehnika (aparatura)

Od aparature neophodno je posedovati optički emisijski spektrometar sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES). Instrument mora biti kompjuterski kontrolisan sa mogućnošću background (pozadinske) korekcije. Radio-frekventni generator instrumenta mora imati dovoljnu snagu da bi merenja bila dobra i efikasnost kuplovanja, kao i postigne stabilnost plazme za uspešno izvođenje analitičkih merenja.

Podena konfiguracija spektrometra je sa trokanalnom peristaltičkom pumpom, promenljivog protoka, koja se koristi za unos uzoraka, kalibracionih standarda, internog standarda i sredstava za sprečavanje jonizacije. Takođe, spektrometar mora imati regulator masenog protoka argona. Regulator masenog protoka omogućuje optimalnu i reproduktivnu kontrolu parametara plazme.

### 3.5. Tehnika hladne pare (aparatura)

Za izvođenje tehnike hladne pare neophodno je posedovati atomski apsorbcioni spektrometar. Konfiguracija sistema za određivanje žive sastoji se od kvarcne cevi za određivanje žive i šuplje katodne lampa za živu. Na slici 12. prikazan je uređaj na kome su analizirani razoreni uzorci sedimenata.

Kvarcna cev za živu predstavlja standardnu staklena cev dužine 16,5 cm dužine zatvorena sa oba kraja sa kvarcnim prozorima. Pomoću nosača kvarcne cev se postavlja na plamenik i centrira u odnosu na zrak svetlosti. Centriranje kvarcne cevi se postiže regulacijom horizontalnog, vertikalnog i rotacionog položaja za maksimum propuštene svetlosti (transparence).

Za izvođenje analize neophodna je i vazдушna pumpa: Svaka pumpa kojom se može postići protok od  $1 \text{ lit min}^{-1}$

Za sušenje uzorka koristi se cev koja sadrži 20 g magnezijum perhlorata. Napunjena cev je umetnuta između ispiralice i kvarcne cevi. Umesto cevi sa magnezijum perhloratom za sušenje iznad kvarcne cevi može se postaviti i sijalica od 60 W. Time se sprečava kondenzovanje vlage unutar kvarcne cevi. Temperatura vazduha u kvarcnoj cevi treba da bude za  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  iznad temperature ambijenta.



Slika 12. Uređaj za određivanje žive tehnikom hladne pare, Varian, Spectra AA-200

### 3.6. Kalibracija instrumenta za određivanje ICP-OES tehnikom

Kalibracija instrumenta se vrši uvek nakon centriranja optike i kalibracije talasnih dužina. Ukoliko se dan analize nastavlja sledećeg dana, instrument se ne gasi, ostaje pod gasovima i u nastavku sledećeg dana nakon termostatiranja uz upaljenu plazmu od minimum 0,5 h, vrši

verifikacija kalibracije sa razblaženim smešama analita u 5 % HNO<sub>3</sub> kalibracionog standarda CL-CAL-2, u kojima su koncentracije analita 1 i 10 µg ml<sup>-1</sup> (ukoliko je potrebno). Ukoliko odstupanje koncentracija analita u navedenim smešama nije veće od zadatog kriterijuma (20%), analiza uzoraka se nastavlja.

Nakon analize kalibracionih rastvora i rastvora za verifikaciju kalibracije izvrši se provera i eventualna korekcija fitovanja kalibracionih dijagrama u odnosu na zadate kriterijume.

### 3.6.1. Pravljenje kalibracionih standarda

Osnovni kalibracioni standardni rastvori se prave u pet različitih smeša, kako bi se sprečila međusobna hemijska nekompatibilnost i međusobno spektralno preklapanje tj., spektralne smetnje tokom kalibracije:

MIXTD 1A ( As-100,0 µg ml<sup>-1</sup>, Ca-100,0 µg ml<sup>-1</sup>, Sb-50,0 µg ml<sup>-1</sup>, Se-50,0 µg ml<sup>-1</sup>, B-20,0 µg ml<sup>-1</sup>, Cd-20,0 µg ml<sup>-1</sup>, Cu-20,0 µg ml<sup>-1</sup>, Mn-20,0 µg ml<sup>-1</sup>, Ba-10,0 µg ml<sup>-1</sup> i Ag-5,0 µg ml<sup>-1</sup>),

MIXTD 2A (K-200,0 µg ml<sup>-1</sup>, Mo-100,0 µg ml<sup>-1</sup>, Na-100,0 µg ml<sup>-1</sup>, Li-50,0 µg ml<sup>-1</sup> i Sr-10,0 µg ml<sup>-1</sup>),

MIXTD 3A (P-100,0 µg ml<sup>-1</sup>, Co-20,0 µg ml<sup>-1</sup>, V-20,0 µg ml<sup>-1</sup> i Ce-20,0 µg ml<sup>-1</sup>),

MIXTD 4A (Al-100,0 µg ml<sup>-1</sup>, SiO<sub>2</sub>-100,0 µg ml<sup>-1</sup>, Ti-100,0 µg ml<sup>-1</sup>, Cr-50,0 µg ml<sup>-1</sup>, Zn-150,0 µg ml<sup>-1</sup> i Sn-40,0 µg ml<sup>-1</sup>),

MIXTD 5A (Fe-100,0 µg/ml, Mg-100,0 µg/ml, Pb-100,0 µg/ml, Ti-50,0 µg/ml, Ni-20,0 µg/ml i Be-10,0 µg/ml).

### 3.7. Kontrola kvaliteta

Interna kontrola kvaliteta sprovodi se sa svakom serijom uzoraka sedimenata i to u četiri faze:

- kalibracija instrumenta sa kalibracionim standardima, sa tri do pet nivoa koncentracije (u zavisnosti od analita)
- verifikacija kalibracije sa rastvorom Cl-Cal - 2, koncentracije od 1 µg ml<sup>-1</sup>
- analiza slepe probe metode
- analiza uzorka obogaćenog analitima, koji se analiziraju;

Interni standard se pravi od rastvora skandijuma koncentracije od 1 µg ml<sup>-1</sup> i dodaje se automatski pomoću trokanalne peristaltičke pumpe tokom rada instrumenta.

#### 3.7.1. Kalibracija instrumenta kalibracionim standardima

Verifikacija uspešnosti kalibracije se radi na početku i kraju analize serije svih uzoraka. Rezultati se čuvaju u Excelkontrol 2.1-x chart (provera rezultata se radi prema NORDTEST TR 569), za svaki analit pojedinačno.

Analizom uzoraka obogaćenim ispitivanim analitom, koja se takođe radi sa svakom serijom uzoraka, za analite od interesa, dodatkom standarda određene koncentracije. Preračunava se recovery, koji se beleži i čuva u Excelkontrol 2.1-recovery rate chart ( provera rezultata se radi prema NORDTEST TR 569 ), za svaki analit pojedinačno.

Prihvatljivi kriterijumi kontrole kvaliteta su:

- Kontaminacija analitom ne sme da bude veća od granice detekcije metode.
- Rezultati verifikacije kalibracije moraju biti u opsegu +/- 20% od vrednosti za kalibraciju.
- Za svaki analit, srednja tačnost (recovery), treba da bude između 85% i 115 % .

Ukoliko rezultati analize prve faze ispunjavaju zadate kriterijume, pristupa se drugoj odnosno trećoj fazi. Ukoliko su dobijeni rezultati izvan zadatih kriterijuma dalja analiza se zaustavlja, utvrđuje se analiza uzroka i postupak kalibracije i pripreme uzoraka se ponovo izvodi.

### 3.7.2. Postupak obogaćivanja uzorka spajkovanjem

Neophodno je da se odrade po četiri probe istog uzorka. Dva uzorka su „nulti uzorci“, a druga dva uzorka se obogaćuju sa poznatom koncentracijom analita koji se određuje. Količina uzorka koja se odmerava mora da bude ista kao i količina uzorka koja se koristi za analizu prema proceduri. Koncentracija dodatog analita treba da odgovara maksimalno dozvoljenoj vrednosti u sedimentima ili da bude na granici kvantifikacije.

Priprema i analiza „nultih“ i obogaćenih uzoraka vrši se na isti način kao i uzoraka.

Odmere se četiri probe uzorka sedimenta po 1 g. U dve probe doda se po: 1 ml smeše standarda u kome su koncentracije K, P od 100 mg l<sup>-1</sup>; Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn od 20 mg l<sup>-1</sup> i Ag od 5 mg l<sup>-1</sup>, što odgovara koncentracijama K, P 1 mg kg<sup>-1</sup>; Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn 0,2 mg kg<sup>-1</sup> i 0,05 mg kg<sup>-1</sup> kada se uzorak prenese u normalni sud od 100 ml nakon pripreme. U ove dve probe posebno se doda 5 ml standarda Hg koncentracije 0,1 mg l<sup>-1</sup>, što odgovara koncentraciji Hg od 0,005 mg kg<sup>-1</sup> kada se uzorak prenese u normalni sud od 100 ml nakon pripreme.

### 3.7.3. Rastvori i QC uzorci za kontrolu kvaliteta

Slepa proba za kalibraciju i verifikaciju kalibracije – 5% HNO<sub>3</sub>;

Slepa proba uzoraka – priprema se na isti način kao i uzorak za analizu.

Kao QC (engl. QC je quality control) uzorci mogu se koristiti: sertifikovani referentni materijali, uzorci sa međunarodnih laboratorijskih poređenja PT-a (engleski Proficiency testing), uzorci u kojima je analit prisutan u koncentraciji koja se nalazi u opsegu kalibracije za dati analit, uzorci obogaćeni sa poznatom koncentracijom analita koji se određuje, spajkovani uzorci.

Standard za verifikaciju kalibracije CL-CAL-2 koncentracije analita od 1 µg ml<sup>-1</sup> ( Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn ).

### 3.7.4. Radni uslovi za tehniku ICP-OES

Instrument: ICP-OES (Varian-Vista PRO).

Snaga radiofrekventnog (RF) generatora: 0,7-1,7 kw za Axial.

Brzina protoka gasa u plazmi (Ar): 15 L min<sup>-1</sup> (Axial).

### 3.8. Izračunavanje

$C = \text{Can} \cdot xV \cdot F / G$ , gde je

Can.-dobijena analitička koncentracija sa krive (za teški metal) u mg l<sup>-1</sup>,

V-zapremina pripremljenog uzorka u (ml)

G-odmerena test porcija čvrstog uzorka u (g)

F-faktor za preračunavanje vlage na suhu masu

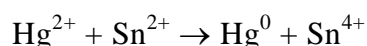
C-koncentracija traženog metala u mg kg<sup>-1</sup> suve mase

### 3.9. Tehnika hladne pare (CVAAS)-određivanje žive

Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) je analitička tehnika kod koje uzorak mora biti u tečnom stanju, pre nego što se pristupi merenju. Kod AAS uzorak se postavlja na putu snopa svetlosti određene talasne dužine i meri se količina apsorbovanog zračenja. Svaki hemijski element ima svoju karakterističnu talasnu dužinu, što zahteva da se za svaki element koristi različit izvor zračenja. Zbog toga nije moguće meriti više elemenata istovremeno. U zavisnosti od načina atomizacije uzorka, metoda AAS može biti: plamena AAS (FL-AAS, eng. Flame Atomic Absorption Spectroscopy), gde se uzorak uvodi aspiracijom u plamen, najčešće od vazduh/acetilen smeše (nešto ređe se koristi azot suboksid/acetilen); AAS sa hidridnom ili tehnikom hladne pare (skraćeno CVAAS na engleskom Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry), što se najčešće koristi za analizu elemenata koji lako formiraju metalne hidride (arsen, selen) i živu koja se prevodi u gasno stanje. Pre uvođenja ovih elemenata u snop svetlosti razvija se hemijska reakcija da bi se dobio željeni oblik elementa; elektrotermalna AAS (GF-AAS, na engl. GF- graphite furnace je grafitna peć), gde se mala količina uzorka direktno injektira u grafitnu tubu koja se električno greje i zatim se izvede atomizacija.

Tehnika hladne pare zasniva se na osobini žive da ima jako visok napon pare na sobnoj temperaturi i da je para stabilna. U samom određivanju dolazi do redukcije jednovalentne Hg ili Hg do metala, a potom nastalu paru strujanjem inertnog gasa ili vazduha uneti u atomizer.

Živa se u razorenom uzorku u aparaturi za određivanje žive, ispiralici, redukuje rastvorom stanohlorida do elementarne žive.



Elementarna živa se u recirkulacionom toku transportuje do kvarcne cevi koja je centrirana u odnosu na zrak šuplje katodne lampe za živu i određuje na atomskom apsorpcionom spektrofotometru. Smetnje pri određivanju žive mogu nastati u prisustvu sulfida, hlorida, bakra i telura. Takođe, konstatovano je da prisustvo organskih materija koje imaju široke apsorbcione trake u UV oblasti u okolini 253,7 nm mogu ometati određivanje žive. Isparljive materije (na primer hlor) koje apsorbuju na 253,7 nm daju pozitivne smetnje. U tom smislu, pre dodavanja rastvora stanohlorida potrebno je iz ispiralice izventilirati svaku isparljivu ometajuću materiju. Određivanje Hg ometaju različite kontaminacije uzoraka. Smetnje obično nastaju usled nečistoća čiji su izvori: hemikalije koje se koriste u analizi, prljavi sudovi, prašina i isparenja u laboratorijskom vazduhu, nečistoće na radnim i ostalim površinama u laboratoriji, na ili u opremi za uzorkovanje i analizu, neadekvatni materijali koji u bilo kojoj fazi dolaze u kontakt sa uzorcima. Gubici analita nastaju usled efekta adsorpcije analita uzorka na zid suda. Ovo se sprečava upotrebom adekvatnog postupka konzerviranja uzoraka. Gubici analita mogu nastati i tokom pripreme uzoraka. Gubici moraju se izbeći pažljivim radom prilikom pripreme i pridržavanjem uputstva za pripremu uzoraka.

### 3.10. Određivanje žive direktno (DMA analiza)

U novije vreme napravljeni su uređaji koji mogu direktno da u čvrstim i tečnim uzorcima različitih matriksa odrede koncentraciju Hg. Analiza se skraćeno zove DMA (direct mercury analysis)-direktno određivanje žive bez digestije uzoraka. Serija uzoraka sedimenata tokom 2016. i 2017. godine za određivanje žive urađena je i direktnom metodom određivanjem na živinom analajzeru, DMA 80 Milestone. Nije primećena razlika u rezultatima u određivanju klasičnom metodom od direktnog analiziranja žive na analajzeru.



### 3.10.1. Princip DMA analize

Kontrolisano zagrevanje u oksigenoj peći za razlaganje se koristi za oslobađanje žive iz čvrstih i tečnih uzoraka u instrument. Uzorak se suši a potom termalno i hemijski razlaže u peći. Proizvode razlaganja nosi kiseonik do katalitičkog dela peći. Tu je oksidacija završena a halogeni, azotni ili sumporni oksidi su zarobljeni. Zaostali produkti razlaganja se nose u amalgamator koji selektivno hvata živu. Kroz sistem protiče kiseonik koji uklanja zaostale gasove i produkte razlaganja, amalgamator se brzo zagreva i oslobađa pare žive. Kiseonik nosi živine pare kroz absorpcionu ćeliju kroz koju prolazi svetlost određene talasne dužine. Absorbanca (oblast pika) se meri na 253,7 nm kao funkcija živine koncentracije.

Uobičajeni radni opseg ove metode je 0,05-600 ng.

Živine pare prvo prolaze kroz dugačku absorpcionu ćeliju a potom kroz kraću. (Dužina prve i druge ćelije su u odnosu 10:1) Ista količina žive se meri dva puta, koristeći različite osetljivosti.

Detekcioni limit instrumenta (IDL) za ovu metodu je 0,01 ng ukupne žive.

### 3.10.2. Smetnje

Rastvarači, reagensi, staklo i drugi pribor pri radu, mogu dovesti do smetnji tokom analize uzoraka. Za sve ove materijale demonstracija čistoće se izvodi analizom metod blanka.

U oblastima gde je kontaminacija živom veliki problem, background signal može biti značajno povećan.

Memori efekti između analiza mogu nastati kada se analizira uzorak sa visokom koncentracijom žive (400 ng) pre analize uzorka sa niskom koncentracijom (25 ng). Obično, da bi se smanjio memori efekat, prvo se analiziraju oni sa nižom koncentracijom. Ukoliko ovo ne može da se postigne, analizira se blank sa produženim vremenom razlaganja.

Apsorbujući gasovi, kao što su slobodan hlor i neki organski gasovi, ne bi trebalo da ometaju određivanje žive zbog oslobađanja proizvoda razlaganja u peći.

Treba obratiti pažnju na da su mnoga živina jedinjenja toksična ako se progutaju, udahnu ili apsorbuju kroz kožu.

Uzorci sa visokim organskim sadržajem, moraju se pažljivo analizirati.

Količina uzorka mora da se smanji da ne bi došlo do paljenja uzorka u katalitičkoj cevi.

### 3.11. Oprema i pribor

Uređaj za uvođenje uzorka u sistem sastoji se od metalnih i kvarcnih sudića, pogodnih za čvrste i tečne uzorke. Niklovani sudići imaju kapacite 0,5-1,0 ml tečnosti. Kada se uzorak stavi u sud, sud se automatski unosi u katalitičku cev. Katalitička cev se greje pomoću dve nezavisno programirane peći (peći za razlaganje i katalitičke peći) i svaka peć može da održava temperaturu na najmanje 750 °C. Uzorak se suši i termalno razlaže u sredini bogatoj kiseonikom i tako se oslobađaju pare žive. Živine pare se nose kiseonikom u amalgamator, koji hvata živu. Kada je uzorak potpuno razgrađen, uhvaćena živa se brzo desorbuje zagrevanjem amalgamatora. Živine pare prolaze kroz dve kivete, koje su odvojene kolektorskom bocom izvan optičke ose. Put protoka kroz spektrometar i kivete, održava se na oko 120 °C da bi se

sprečila kondenzacija. Živina lampa se koristi kao izvor svetlosti. Nakon određivanja koncentracija žive, podaci se šalju na računar koji je povezan sa detektorom.

DMA-80 direktni analizator žive (Milestone) je instrument koji je testiran za korišćenje metode EPA 7473. Ova metoda nije ograničena na generaciju živinih para termalnom razgradnjom i nije ograničena na analizu ukupne količine žive. Alternativno, može se koristiti drugi sistem za uvođenje živinih para. Metodom se mogu odrediti i pojedinačne vrste žive koje su odvojene odgovarajućom metodom.

Od opreme se koristi i poluanalitička vaga, sa 3 decimale, za merenje tečnih i čvrstih uzoraka u sudovima za živin analizator.



Slika 13. Uređaj za direktno određivanje žive u čvrstim i tečnim uzorcima, DMA 80 Milestone

Kontrola sprovedenih ispitivanja (QC kontrola) teških metala u sedimentima izvršena je pomoću referentnog materijala SRM 2710a (Montana soil). Uzorak referentnog sertifikovanog materijala SRM 2710a (Montana soil) je pripremljen u šest proba na dva načina i to: postupkom kisele digestije prema metodi EPA 3050 B tako što se uzme 1-2 g (vlažnog) ili 1 g (suvog) uzorka koji se digestuje uz ponovljeno dodavanje porcija koncentrovane  $\text{HNO}_3$  i/ili koncentrovane  $\text{HCl}$  i/ili 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  i prema metodi SRPS ISO 11466:2004 (metoda pripreme carskom vodom).

Kvantitativno određivanje sadržaja žive u pripremljenim uzorcima sedimenata se vrši na atomskom apsorpcionom spektrofotometru SpectrAA 200 prema metodi EPA 245.1 ili na DMA-80 analajzeru. Instrument je pripremljen prema uputstvu proizvođača za izvođenje analize u tehnici hladnih para, izvršena je kalibracija instrumenta sa kalibracionim standardima, a zatim analiza uzoraka.

Provera koncentracije teških metala (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, Hg, As) u pripremljenim uzorcima sedimenata izvršena je sa sertifikovanim referentnim materijalom SRM 2710a Montana Soil i teški metali su određeni tehnikom ICP - OES na uređaju Vista - Pro, Axial, Varian. Istovremeno određena je čitava serija teških metala koji su sertifikovani u pomenutom materijalu. Dobijeni su zadovoljavajući rezultati prema zadatima validacionom kriterijuma analitičke metode. Procenat rikaverija za 8 ispitivanih metala iz disertacije kretao se u rasponu od 97,4 % za Pb do 113,3 % za Ni.

Tabela 2. Mediana vrednosti analize SRM 2710a šest laboratorija pripremanog metodom SRPS ISO 11466 analiziranog metodom EPA 200.7 i upoređivanje sa metodom pripreme EPA 3050B

mg/kg	SRM I	SRM II	SRM III	SRMsr	Sertifikovana vrednost	%R	Mediana	%R (3050+200.7)
Ag	35,7	36,7	37,4	36,5	40	91,3	36	101,5
Al				12400	59500		10000	
As	1518	1529	1477	1512	1540	98,2	1400	108,0
Ba	435	446	448	443	792	58,8	510	91,3
Be	0,388	0,396	0,396	0,39	-		0,48	93,9
Ca	1640	1664	1704	1669	9640	18,9	1800	101,4
Cd	10,6	10,9	11,0	10,9	12,3	88,6	11	99,1
Cd	12,5	13,0	13,2	12,9	12,3	104,5	11	116,9
Co	5,43	5,74	5,65	5,61	5,99	93,6	3,8	167,8
Cr	10,9	11,3	11,3	11,2	23	47,7	10	109,7
Cu	3183	3169	3091	3145	3420	92,0	3300	95,3
Fe	34687	36195	35623	35523	43200	82,2	34000	104,2
K	3901	3882	3695	3772	21700	17,4	4100	92,0
Mg	3261	3258	3279	3510	7340	47,8	3500	100,3
Mn	1659	1674	1605	1663	2140	77,7	1700	97,8
Na	489	493	506	496	8940	5,5	590	94,4
Ni	6,70	5,55	6,44	6,23	8	77,9	5,5	113,3
Pb	5005	5021	4856	4966	5520	90,0	5100	97,4
Sb	39,5	39,7	40,8	40	52,5	76,1	9,6	430,0
Se	4,8	3,3	4,1	4,1	1	410	2	213,6
Si				356	311000			
Sr				53,0	255			
Ti				930	-			
Tl	0,679	0,715	0,720	0,70	1,52	46,0	3,2	21,0
V	37,6	40,1	41,5	39,8	82	48,5	38	104,7
Zn	3945	4044	4095	4028	4180	96,3	3800	105,9
Hg (AAS)	10,5	10,8	10,8	10,7	9,88	108,1	10	106,8

### 3.12. Određivanje PAH-ova u sedimentu – gasno hromatografska metoda sa MSD detektorom

Određivanje koncentracije policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH-ova) rađeno je prema standardnoj metodi ISO 18827: 2006. Dve alternativne ekstrakcione metode, postupak A i B su opisane u ovom standardu.

Metoda A se sastoji od dva ekstrakciona koraka: ekstrakcija terenski vlažnog uzorka sedimenta sa acetonom ili petrol-etrom, pa otklanjanjem acetona ispiranjem ekstrakta sa vodom kako je opisano u standardu ISO 13877.

Method B (jednostepeni metod ili metod jednog koraka): Ekstrakcija vlažnog uzorka sedimenta sa mešavinom acetona, petroletra i vode u prisustvu natrijum-hlorida. Metod se preporučuje za sediment sa visokim sadržajem organskih jedinjenja.

Prilikom izvođenja ove metode važno je ukazati na potencijalne opasnosti i mere opreza. Određeni PAH-ovi su visoko kancerogeni i mora se sa njima postupati sa velikim oprezom. Kontakt sa čvrstim materijalima, ekstraktima rastvarača i rastvorima standarda PAH-a kojim mogu doći u dodir sa telom ne bi trebalo dozvoliti. PAH može ko-destilovati sa rastvaračem i postati spoljni depozit na sudovima. Svi kontejneri koji sadrže rastvore PAH-a u rastvaraču moraju uvek biti korišćeni sa rukavicama koje su otporne na rastvarače i poželjno je da budu za jednokratnu upotrebu. PAH kontaminacija posuda može biti otkrivena zračenjem na 366 nm u UV oblasti. Rastvori koje sadrže PAH-ove treba da budu čuvani u takvim posudama koje neće dozvoliti bilo kakvo prosipanje u slučaju oštećenja.

Čvrsti PAH-ovi su najopasniji i izazivaju opasnost od prašine zbog postojanja njihovih elektrostatičkih kristala. Sa ovim materijalima se mora rukovati samo tamo gde postoje odgovarajuće zaštitne stvari (npr. ventilacioni prostori, odgovarajuće kapuljače, zaštitna odeća, maske za prašinu). Preporučljivo je da se priprema standardnih rastvora odvija u centralizovanoj laboratoriji ili se rastvori nabavljaju od dobavljača specijalizovanim za njihovu pripremu. Rastvori rastvarača koji sadrže PAH moraju se odložiti na način predviđen za odlaganje toksičnih otpada.

### 3.12.1. Predmet i područje primene

Ovaj međunarodni standard specificira kvantitativno određivanje 16 policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH) prema prioritetoj listi Agencije za zaštitu životne sredine, SAD (EPA, 1982). Međunarodni standard se primenjuje na sve vrste zemljišta i sedimenta (vlažne ili hemijski osušene uzorke), koji pokrivaju širok spektar nivoa kontaminacije PAH. Pod uslovima navedenim u ovom međunarodnom standardu, donja granica primene od 0,01 mg kg<sup>-1</sup> (izražena kao suva materija) može se osigurati za svaki pojedinačni PAH.

### 3.12.2. Princip metode

Ekstrakcija se vrši koristeći aceton i petrol-etar. Aceton je efikasan ekstraktant, naročito zato što je u stanju da razbije agregate sedimenata. Petrol-etar povećava efikasnost ekstrakcije i neophodan je kao rastvarač u sledećoj proceduri koncentrisanja (postupak koncentrisanja ekstrakta). U metodi ekstrakcije za PAH bi trebalo najmanje iskoristiti 50 ml acetona i 50 ml petroletra (za hemijski osušeni uzorak). Ako se koristi vlažni uzorak, količinu acetona treba povećati na najmanje 100 ml. Različiti načini ekstrakcije mogu dovesti do istih rezultata pod uslovom da se primenjuju gore navedene preporuke. Ako uzorak sadrži veliku količinu vode ili ako je dodata voda, treba dodati natrijum hlorid (NaCl) za poboljšanje efikasnosti ekstrakcije.

U ovoj tezi korišćen je Metod A za ispitivanje uzoraka sedimenta. Serija uzoraka iz 2016.godine rađena je i metodom B, pri čemu su analize pokazale da su dobijeni rezultati usaglašeni sa postupkom A.

Metod A (dvostepeni postupak): Uzorak vlažnog sedimenta se dvaput ekstrahuje sa acetonom, onda petrol-etrom i ekstrakt se dodaje acetonskom ekstraktu. Ekstrakt se ispere dva puta sa vodom. Organski sloj se osuši kroz anhidrovani natrijum sulfat. Ako je potrebno, može se uključiti i korak prečišćavanja na silika gelu pomoću adsorpcione hromatografije kao i korak koncentrisanja uzoraka. Ekstrakt se zatim analizira pomoću kapilarne gasne hromatografije. Identifikacija i kvantifikacija PAH se vrši pomoću masenog spektrometrijskog detektora, koristeći odgovarajuće deuterisane PAH-ove kao interne standarde.

### 3.12.3. Referentne supstance, interni standardi

Za interne standarde biraju se supstance čija fizička i hemijska svojstva (kao što je ekstrakciono ponašanje, retenciona vremena) su slična onima u jedinjenjima koja se analiziraju. Deuterisane PAH-ove se koriste kao interni standardi za GC-MS metodu za procenu rezultata. U tabeli 3. su navedeni nativni i deuterisani PAH-ovi (iz standarda ISO 18287:2006).

Tabela 3. Prirodni i deuterisani PAH

Referentne supstance PAH-a	CAS broj	Deuterisani PAH-interni standardi
Naftalen	91-20-3	Naftalen-d <sub>8</sub>
Acenaften	83-32-9	Acenaften-d <sub>10</sub>
Acenaftilen	208-96-8	
Fluoren	86-73-8	
Antracen	120-12-7	
Fenantren	85-01-8	Fenantren-d <sub>8</sub>
Fluoranten	206-44-0	
Piren	129-00-0	
Benzo[a]antracen	56-55-3	Benzo[a]antracen -d <sub>12</sub>
Krizen	218-01-9	
Benzo[b]fluoranten	205-99-2	Benzo[e]piren-d <sub>12</sub>
Benzo[k]fluoranten	207-08-9	
Benzo[a]piren	50-32-8	
Dibenzo[a,h]antracen	193-39-5	Perilen-d <sub>12</sub>
Indeno[1,2,3-cd]piren	53-70-3	
Benzo[ghi]perilen	191-24-2	

### 3.12.4. Standardni rastvori za GC-MS

Komercijalno dostupni sertifikovani štok standardni rastvori relevantnih PAH-ova se koriste za kalibraciju na različitim koncentracionom nivoima PAH-ova, a priprema razblaženih rastvora vrši se sa cikloheksanom u normalnim sudovima.

### 3.12.5. Osnovni rastvori pojedinačnih jedinjenja

Ako se ne koriste sertifikovani standardni rastvori, pripreme se pojedinačni štok rastvori za svaku supstancu- merenjem približno 10 mg svakog od standarda "nativnog PAHa" i "deuterisanog PAH-

ova" (iz tabele 3), sa tačnošću od 0,1 mg u normalnim sudovima zapremine od 50 ml, rastvarajući ih u cikloheksanu i razblaživanjem do crte sa cikloheksanom ( $200 \mu\text{g ml}^{-1}$ ).

### 3.12.6. Osnovni rastvor smeše standarda PAH-ova

Prebaci se 1 ml do 5 ml (prilagođava se zapremina pojedinačnih komponenata u skladu sa njihovim prisustvom u sedimentu) osnovnih rastvora pojedinačnih PAH-ova u normalni sud od 100 ml i razblaži se do crte sa cikloheksanom ( $2 \mu\text{g ml}^{-1}$  do  $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ).

### 3.12.7. Osnovni rastvor smeše internih standarda

Prenese se po 5 ml osnovnih rastvora pojedinačnih deuterisanih internih standarda PAH-ova u normalni sud od 100 ml i razblaži do crte sa cikloheksanom do crte ( $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ ). Razblaženi standardni rastvori čuvaju se na oko  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ , zaštićeni od svetlosti i isparavanja. Osnovni rastvori su stabilni oko 1 godinu.

### 3.12.8. Kalibracioni rastvori standarda

Pripremi se serija standarda za kalibraciju u odgovarajućem opsegu merenja (npr.  $0,20 \mu\text{g ml}^{-1}$  do  $5,0 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) prenošenjem 1 ml do 5 ml osnovnog rastvora smeše PAH-ova i 1 ml smeše rastvora internih standarda u normalni sud od 10 ml i razblaži se do crte sa cikloheksanom. Svaki kalibracioni rastvor standarda mora da sadrži nominalno  $1,0 \mu\text{g ml}^{-1}$  svakog od deuterizovanih PAH-ova. Kalibracioni rastvori standarda su stabilni oko jednu godinu.

### 3.12.9. Aparatura

Za izvođenje analize upotrebljava se uobičajeno temeljno oprano stakleno posuđe, po mogućstvu u mašini za sudove koristeći uobičajeni postupak čišćenja a potom isprano sa acetonom a kasnije petrol-etrom. Žarenje staklenog posuđa na  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  u toku 2 h je dozvoljeno. Od opreme koriste se i tamne staklene boce za uzorke-tegle, zapremine od 1L, sa staklenim zapušačem ili navojnim grlom ili politetrafluoretanskim zatvaračem (PTFE), razdeljivač uzoraka, šejker (uređaj za mućkanje sa horizontalnim kretanjem obrtaja  $200 \text{ min}^{-1}$  do  $300 \text{ min}^{-1}$ ), vakuum uparivač, vodeno kupatilo, podesivo do  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Od opreme se koriste i boce po erlenmajeru zapremine od 100, 500 i 1000 ml sa navojnim zatvaračem ili navojnim grlom i politetrafluoretanskim zatvaračem (PTFE), levkovi za odvajanje, sa kapacitetom od 250 ml, 500 ml i 1000 ml.

Korišćene su hromatografske kolone sa rezervoarom na vrhu i PTFE sigurnosnom ventilom na dnu, dužinom od 250 mm i unutrašnjeg prečnika 10 mm. Za izvođenje analize korišćen je gasni hromatograf HP 6890, opremljen pogodnim sistemom za injektovanje, kapilarnom kolonom i masenim spektrometrijskim detektorom (GC-MS).

Sadržaj suve materije u vlažnom sedimentu određen je u skladu sa standardom SRPS ISO 11465:2002. Suva materija je određena gravimetrijski, sušenjem uzoraka na  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  i merenjem mase pre i posle sušenja.

**3.12.10. Postupak: Metod A** (dvostepeni metod). Izmeri se 10 g do 25 g vlažnog uzorka sedimenta i stavi se u erlenmajer i centrifugu kapaciteta od 100 ml. Nakon dodavanja 1 ml rastvora smeše internih standarda ( $10 \mu\text{g}$  svakog deuterisanog PAH-a) a potom se doda 50 ml acetona u uzorak, zatvori se erlenmajer sa zapušačem od politetrafluoretilena (PTFE) i ekstrakt temeljno mućka u toku 1h na uređaju za mućkanje. Doda se 50 ml petrol-etra i ponovo mućka a potom se dekantuje

supernatant. Sakupi se ekstrakt u levku za razdvajanje i aceton i druge polarne komponente uklone mućkanjem dva puta sa 400 ml vode, pri čemu se odbaci voda.

Osuši se organski sloj preko bezvodnog natrijum-sulfata, preneće se sušeni ekstrakt u aparat za uparavanje i doda 100  $\mu\text{l}$  izooktana kao keeper (čuvar od isparavanja komponenti od interesa).

Koncentrisanje ekstrakta je vršeno na vodenom kupatilu zagrejanom na 40 °C, do oko 10 ml na aparatu za uparavanje pod smanjenim pritiskom. Poslednji korak koncentrisanja može se uraditi koristeći blagu struju azota na sobnoj temperaturi. Rastvor koji je sada pogodan za GC-MS analizu, sadrži nominalno 1  $\mu\text{g ml}^{-1}$  svakog deuterisanog PAH-a. Za uzorke visoko zagađenog sedimenta, koraci prečišćavanja i koncentrisanja ne moraju biti neophodni.

Druge tehnike ekstrakcije, kao što su ultrazvučna ekstrakcija, ekstrakcija uz pomoć mikrotalasa ili ekstrakcija pod pritiskom tečnosti (PFE) mogu biti pogodne. Međutim, ako se koriste druge tehnike ekstrakcije, uporedivost sa opisanom metodom u ovom međunarodnom standardu treba dokazati.

### 3.12.11. Postupak prečišćavanja

Prečišćavanje se koristi ako su prisutna jedinjenja koja mogu ometati određivanje PAH-ova od interesa. Ako nema ili je njihovo prisustvo zanemarljivo, prečišćavanje nije potrebno i postupak prečišćavanja je opcioni. U zavisnosti od supstanci i koje se uklanjaju, mogu se koristiti različiti postupci prečišćavanja. Pre primene postupka prečišćavanja na stvarne uzorke, laboratorija mora da obezbedi tačnost posle prečišćavanja bude najmanje 80% za sve relevantne PAH-ove (uključujući i interne standarde). Kao primer prečišćavanje ekstrakta sa silika gelom kolonskom adsorpcionom hromatografijom može se izvršiti na sledeći način.

Pripremi se adsorpciona kolona postavljanjem staklene vune na dno hromatografske kolone i napakuje na suvo sa 4 g silika gela. Doda se oko 1  $\text{cm}^3$  bezvodnog natrijum-sulfata na vrh kolone. Kondicionira se kolona sa 10 ml petrol etra. Čim eluacioni rastvarač dostigne vrh pakovanja kolone, prene se koncentrovani ekstrakt (2 ml) na vrh kolone sa Pasterovom pipetom. Ispere se tikvica sa po 1 ml eluacionog rastvarača i prenese na vrh hromatografske kolone.

Kolona se eluira sa oko 70 ml petrol-etra i prikuplja eluat u kalibrisanu epruvetu-tikvicu. Dodati se 100  $\mu\text{l}$  izooktana i koncentriše rastvor na sobnoj temperaturi pod blagom strujom azota dok se zapremina ne smanji na oko 0,5 ml. Doda se odgovarajući iznos cikloheksana da bi se dobila definisana zapremina (npr. 2 ml) konačnog rastvora. Ovaj rastvor koji je pogodan za GC-MS analizu, sadrži nominalno 1  $\mu\text{g ml}^{-1}$  svakog od deuterisanih PAH-ova kao internih standarda.

### 3.13. Gasno hromatografska analiza sa masenom spektrometrijskom detekcijom

Neophodno je izvršiti podešavanje gasnog hromatografa. Postavi se gasni hromatograf na takav način da vrši optimalno razdvajanje PAH-ova. Na primer optimizacija gasnog hromatografa počinje od sledećih uslova:

Separaciona kolona - kapilarna kolona sa nepolarnom do srednje polarnom stacionarnom fazom, debljine filma od 0,25  $\mu\text{m}$ , dužine 30 m, unutrašnjeg prečnika 0,25 mm.

Temperaturni program kolone:     60°C za 2 minuta  
  30°C  $\text{min}^{-1}$  do 120°C  
  5°C  $\text{min}^{-1}$  do 300°C  
  300°C za 15 minuta

Temperatura injektora: 260°C

Splitless injektovanje: 1 µl, zatvoren split ventil 1,8 min

Noseći gas: helijum na 0,8 ml min<sup>-1</sup> do 1 ml min<sup>-1</sup>

Na masenom spektrometru (MS) zadati su sledeći uslovi:

Temperatura MS transfer linije: 295 °C

Filament on (Solvent delay): 6 min

Izbor masa jona: Sledeće mase jona (iz tabele 4) mogu se koristiti za kvantitativno određivanje u SIM modu (izabranoj masi jona)

Tabela 4. Masa jona policikličnih aromatičnih ugljovodonika

<b>Jedinjenje</b>	<b>Maseni broj</b> <b>Jedinica atomske mase (Amu)</b>
Naftalen-D <sub>8</sub> (interni standard)	<b>136</b>
Naftalen	<b>128(129)</b>
Acenaftilen	<b>152(151)</b>
Acenaften- D <sub>10</sub> (interni standard)	<b>164</b>
Acenaften	<b>154(153)</b>
Fluoren	<b>166(165)</b>
Fenantren- D <sub>10</sub> (interni standard)	<b>188</b>
Fenantren	<b>178(179)</b>
Antracen- D <sub>10</sub> (interni standard)	<b>188</b>
Antracen	<b>178(89)</b>
Fluoranten- D <sub>10</sub> (interni standard)	<b>212</b>
Fluoranten	<b>202(101)</b>
Piren	<b>202(101)</b>
Benzo[a]antracen - D <sub>12</sub> (interni standard)	<b>240</b>
Benzo[a]antracen	<b>228(114)</b>
Krizen	<b>228(114)</b>
Benzo[b]fluoranten - D <sub>12</sub> (interni standard)	<b>264</b>
Benzo[b]fluoranten	<b>252(253)</b>
Benzo[k]fluoranten	<b>252(253)</b>



Benzo[a]piren	252(253)
Benzo[e]piren- D <sub>12</sub> (interni standard)	264
Perilen- D <sub>12</sub> (interni standard)	264
Indeno[1,2,3-cd]piren	276(138)
Dibenzo[a,h]antracen	278(139)
Benzo[ghi]perilen	276(138)

### 3.13.1. Kalibracija metodom internog standarda

Ovo je nezavisna metoda za određivanje masene koncentracije i nije pod uticajem greške ubrizgavanja uzorka, zapremine vode prisutne u uzorku ili matriks efektu u uzorku, pod uslovom da je tačnost ( recovery ) jedinjenja koji se analizira ista onoj u rastvoru standarda.

Doda se ista masa internog standarda (10 µg) u uzorak sedimenta kao i u kalibracione rastvore. Masena koncentracija internog standarda biće ista za kalibracione rastvore i rastvor uzorka. Uradi se GC-MS analiza kalibracionih rastvora. Izračuna se relativan odgovor odnos za nativni PAH i deuterisani PAH, nakon dobijanja kalibracione krive u zavisnosti masene koncentracije u odnosu na površinu (ili visinu pika ) pomoću jednačine (1):

$$A_n/A_d = s * p_n / p_d + b$$

gde je :

$A_n$ -izmereni odgovor nativnog PAH, izražen u jedinicama površine

$A_d$ -izmereni odgovor deuterisanog PAH, izražen u jedinicama površine

s-nagib kalibracione krive (µg ml<sup>-1</sup>)

$p_n$ -masena koncentracija nativnog PAH-a u kalibracionom rastvoru, u mikrogramima po mililitru (µg ml<sup>-1</sup>)

$p_d$ -masena koncentracija deuterisanih PAH-ova u kalibracionom rastvoru, u mikrogramima po mililitru (µg ml<sup>-1</sup>)

b-odsečak kalibracione krive na ordinati

### 3.13.2. Izračunavanje masene koncentracije

Izračunavanje masene koncentraciju pojedinih PAH-ova pomoću kalibracije u više tačaka vrši se korišćenjem jednačine (2):

$$W_n = [(A_n/A_d) - b] * p_d * f * V / (s * m * w_s)$$

gde je:

$w_n$ -sadržaj pojedinih PAH u uzorku, u miligramima po kilogramu (mg kg<sup>-1</sup>), preračunat na osnovu suve materije

$A_d$ -izmereni odgovor deuterisanog PAH, izražen u jedinicama površine u ekstraktu uzorka

$A_n$ -izmereni odgovor nativnog PAH-a, izražen u jedinicama površine u ekstraktu uzorka

$p_d$ -masena koncentracija deuterisanih PAH-ova u ekstraktu uzorka u mikrogramima po mililitru (µg ml<sup>-1</sup>)

m-masa uzorka sedimentima koja je korišćena za ekstrakciju u gramima (g)  
 $w_s$ -sadržaj suve materije u vlažnom uzorku, utvrđen u skladu sa ISO 11465, u masenim procentima (%)  
f-odnos ukupnog organskog rastvarača koji je korišćen za ekstrakciju (npr.150 ml) sa onim alikvotom (npr. 30ml) koji je korišćen za analizu, po metodi B (f je 5 u ovom slučaju )  
V-zapremina finalnog rastvora ekstrakta, u mililitrima (ml)  
s-nagib kalibracione krive  
b-odsečak kalibracione krive na ordinati

Rezultati se izražavaju u miligramima po kilogramu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) sedimenta i preračunaju na suhu masu.

Sa svakom serijom sedimenata za analizu, analizira se blank i spajk uzorak u kome je dodat standard nativnih PAH-ova na osnovu kojeg će biti izračunat recovery (tačnost) primenjene metode.

Radni uslovi za određivanje PAH-ova na GC/MS u Laboratoriji Gradskog zavoda za javno zdravlje Beograd su bili sledeći:

GC uslovi: Gasni hromatograf HP 6890 Series GC System

GC kapilarna kolona: HP-5Ms 30 m, 0,25 mm unutrašnji prečnik; debljina filma 0,25  $\mu\text{m}$

Noseći gas: Helijum 5.0

7,9 psi pritisak na glavi kolone

1,0  $\text{ml min}^{-1}$ , konstantan protok

Temperatura kolone: 50°C za 4 min

8°C  $\text{min}^{-1}$  do 310 °C

10 min izotermalno

Uslovi injektovanja: PTV (Programabilna temperatura isparavanja) CIS GERSTEL

2  $\mu\text{l}$  injekciona zapremina

90 s spiltless injektovanje (60  $\text{ml min}^{-1}$  split vent)

Temperaturni program PTV: Početak 58 °C, 0,01 min

Završna temperatura: 325 °C

Zagrevanje oko 10 °C  $\text{sec}^{-1}$

vreme držanja na završnoj temperaturi 10 min

MS uslovi: Maseni spektrometar HP Mass Selective Detector 5973

Solvent delay: 7,0 min

MS temperatura izvora: 230 °C

MS temperatura kvadropola: 150 °C

MS temperatura transfer linije: 280 °C

Opseg masa: 50 Amu do 450 Amu



Slika 14. Gasni hromatograf sa masenim detektorom, PTV injektorom i data stanicom, model HP 6890 GC, HP 5973

### 3.14. Određivanje sadržaja gline u sedimentu

Sadržaj gline u sedimentima određen je prema ISO metodi 11277:2009. Ovom metodom određuju se čestice gline (frakcija manja od 2  $\mu\text{m}$ ). Metoda se zasniva na prosejavanju i sedimentaciji uzoraka. Sadržaj gline je bitan za proračun graničnih do remedijacionih vrednosti teških i toksičnih metala u sedimentima. Za određivanje gline prema ovom standardu odmeri se od 10 do 30 g sedimenta u čašu od 650 ml.

Količina odmerenog sedimenta za analizu varira u zavisnosti od prisutnosti glinene frakcije ili peskovite frakcije. Ukoliko je u sedimentu izraženija glina odmeri se masa uzorka u rasponu od 10 do 15 g. Ako je prisutnija peskovita frakcija za ispitivanje se odmeri oko 30 g uzorka. Uzorak je podvrgnut predtretmanu i prelije se sa 30 ml vode i 30 ml 30% vodonik-peroksida radi oksidacije organske materije u sedimentu. Kada je završena oksidacija organske materije uzorak se prenese u erlenmajer od 300 ml i prelije sa 25 ml sredstva za disperziju koje čini rastvor natrijum heksametafosfata i natrijum karbonata. Suspenzija se podvrgava mućkanju na orbitalnom šejkeru u trajanju od 18 h. Kada se završi mućkanje suspenzija se propušta kroz dva analitička sita proizvođača Retsch promera od 0,2 i 0,063 mm u cilindar za sedimentaciju zapremine 0,5l. Mase krupnijih frakcija koje su zaostale na sitima već su poznate i te frakcije su predstavljene u obliku krupnog peska (2000-200  $\mu\text{m}$ ) i sitnog peska (200-63  $\mu\text{m}$ ). Cilindar za sedimentaciju se promućka minimalno 2 minuta u horizontalnom položaju da bi se obezbedila što bolja homogenost napravljene suspenzije. Sedimentacijski cilindar postavi se uspravno u posudu s konstantnom temperaturom, tako da je spreman za pipetiranje. U procesu pipetiranja bitna je temperatura posude, tako da vreme pipetiranja zavisi od temperature jer je i tada sedimentacija izraženija. U međuvremenu se pripremi tigl od porcelana koji je prethodno osušen na 105 °C do konstantne mase. Ovim procesom su određene frakcija od 63-20  $\mu\text{m}$ , frakcija od 20-2  $\mu\text{m}$  i sadržaj gline čestice manje od 2  $\mu\text{m}$ .

Sadržaj iz pipete se pusti u tigl. Prati se odnos količina suspenzije u cilindru i količina suspenzije u pipeti.

Kako je neophodno da se dobije masa teksturne frakcije ( $m_{\text{tfxc}}$ ), neophodno je izvršiti korekciju u proračunu tako da se od mase solidifikata (taloga) oduzme masa disperzionog sredstva u pipeti.

$$m_{\text{fxc}} = (m_{\text{sxp}} - m_{\text{dsp}}) (500/V_p),$$

pri čemu je:

$m_{\text{fxc}}$  = ukupna masa neke teksturne frakcije u cilindru od 500 ml (g)

$m_{\text{sxp}}$  = masa solidifikata (teksturna frakcija + disperziono sredstvo) u pipeti (g)

$m_{\text{dsp}}$  = masa disperznog sredstva u pipeti – uvek se uzima se da je masa disperznog sredstva u pipeti kod svakog pipetiranja ista.

$V_p$  = zapremina kalibrisane pipete (ml)

Pošto se odrede nakon prvog i drugog pipetiranja čestice krupnije i finije granulacije u rasponu od 63 -20  $\mu\text{m}$  u trajanju od 44-56 s nakon mućkanja za prvo pipetiranje i čestice u rasponu od 20  $\mu\text{m}$ -2  $\mu\text{m}$  za drugo pipetiranje koje traje od 3 min 41s do 4 min i 38 s nakon mućkanja, pristupa se određivanju čestica koje su manje od 2  $\mu\text{m}$  i predstavljaju sadržaj gline u sedimentu. Treće pipetiranje kojim se određuje glina traje od (6 h, 9 min i 45 s – 7h, 44 min i 16 s nakon mućkanja).

Teksturne frakcije mogu se obeležiti sa oznakama  $f_1$ ,  $f_2$  i  $f_3$ , pri čemu su:

$f_1$  = frakcija od 63-20  $\mu\text{m}$  (dobijena prvim pipetiranjem i to su krupnije čestice)

$f_2$  = frakcija od 20-2  $\mu\text{m}$  (dobijena drugim pipetiranjem i to su finije čestice)

$f_3$  = frakcija < 2  $\mu\text{m}$  (dobijena trećim pipetiranjem) – glina.

Masa pojedinih teksturnih frakcija u cilindru obračunava se prema sledećim formulama:

$$m_{f1c} = (m_{s1p} - m_{dsp}) (500/ V_p)$$

$$m_{f2c} = (m_{s2p} - m_{dsp}) (500/ V_p)$$

$$m_{f3c} = (m_{s3p} - m_{dsp}) (500/ V_p)$$

gde su:

$m_{s1p}$ ,  $m_{s2p}$  i  $m_{s3p}$  mase solidifikata (taloga), a  $m_{dsp}$  mase disperznog sredstva u pipeti.

Bitno je naglasiti da početna masa uzorka ne ulazi u proračun za određivanje gline, već masa uzorka je suma masa pojedinih frakcija dobijenih prosejavanjem i pipetiranjem.

Procenat gline u zemljištu izračunava se preko sledeće formule:

$$P_g = (m_{f3c}/m_t) \times 100,$$

gde su:

$P_g$  = sadržaj gline u sedimentu izražen u %

$m_{f3c}$  = masa teksturne frakcije gline u sedimentu (g)

$m_t$  = masa frakcija dobijenih prosejavanjem čestica peska od 0,2 i 0,063 mm i masa frakcija dobijenih pipetiranjem (g)

### 3.15. Određivanje sadržaja organske materije (gubitak žarenjem u sedimentu)

Procenat gubitka žarenjem je određen prema standardnoj metodi SRPS EN 15169:2010. Metoda je primenjiva za sve vrste otpada, muljeva i sedimenata. Gubitak žarenjem se najčešće koristi za određivanje procene sadržaja neisparljivih materija u otpadu, muljevima i sedimentima. Trebalo bi napomenuti da sadržaj elementarnog ugljenika i isparavanje organskih materija ili hemijskih reakcija sa neorganskim komponentama je uključeno u gubitak žarenjem.

### 3.15.1. Princip metode

Uzorak je zagrejan u peći na  $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ . Razlika u masi pre i posle procesa žarenja se upotrebljava da se proračuna gubitak žarenja.

Određivanje se vrši na sušenom uzorku ili direktno na neosušenom uzorku uključujući korak sa suvom materijom ili u odnosu na suhu materiju.

U principu nema smetnji kod određivanja gubitka žarenjem jer je gubitak žarenjem empirijski parametar. Ipak, hemijski vezana voda ili isparljivi metali mogu biti problem kod zagrevanja uzoraka prilikom određivanja, kao i gvožđe ili drugi metali prisutni u čvrstim uzorcima koji mogu mogu oksidisati prilikom zagrevanja i sulfidi prisutni u uzorku.

### 3.15.2. Oprema i pribor

Od opreme se koristi posuda sa ravnim dnom, tipično 50 do 70 mm prečnika, pogodna za zagrevanje do  $550\text{ °C}$  napravljena od keramike, silicijuma, nikla ili platine. Koristi se i mufl peč ili ekvivalenta oprema, sposobna da održava temperaturu  $(550 \pm 25)\text{ °C}$ , eksikator sa sredstvom za sušenje, analitička vaga sa preciznošću od 1mg ili bolje, kao i grejna metalna ploča.

### 3.15.3. Uzorci koji ne sadrže volatile

Prazan lončić je pažljivo očišćen i ožaren u električnoj peći na  $(550 \pm 25)\text{ °C}$  najmanje 20 minuta. Nakon toga je lončić ohlađen na metalnoj ploči, pa u eksikatoru i izmeren na analitičkoj vagi. Težina praznog lončića se meri do konstantne mase. Pripremljeni suvi uzorak mase od 0,5 g do 5 g je izmeren u lončiću na vagi. Spaljivanje uzorka se vrši na malom plamenu Bunzenovog gorionika ili električnom rešou. Sagoreli uzorak je žaren na  $(550 \pm 25)\text{ °C}$  u električnoj peći do potpunog iščezavanja crnih čestica u pepelu.

Kada je uzorak potpuno izžaren lončić se izvadi iz peći. Lončić se stavi u eksikator i ostavi da se hladi minimum 45 minuta. Posle hladjenja lončić je izmeren sa sadržajem na vagi i žarenje i merenje se ponavlja do konstantne mase. Konstantna masa je postignuta kada se dva uzastopna merenja ne razlikuju više od 0,5 mg.

Napomena - ako posle 3 merenja nije dobijena konstantna masa takav rezultat se zapiše i prekida se postupak žarenja.

### 3.15.4. Izračunavanje

Sadržaj gubitka žarenjem u sedimentu se izračunava po sledećim jednačinama:

$$W_{\text{LOI}} = \left( \frac{m(b) - m(c)}{m(b) - m(a)} \cdot 100 \right) \text{ ili} \quad (1)$$

u slučajevima kada imamo neosušene uzorke

$$W_{\text{LOI}} = \left( \frac{m(d) - m(c)}{m(d) - m(a)} \cdot 100 - w_w \right) \cdot \frac{100}{100 - w_w} \quad (2)$$

Ostatak nakon žarenja:

$$W_{\text{ROI}} = 100 - W_{\text{LOI}}$$

gde je:

$W_{LOI}$  gubitak žarenjem u procentima suvog ostatka ili vode oslobođenog uzorka

$W_{ROI}$  ostatak nakon žarenja u procentima suvog ostatka ili vode oslobođenog uzorka

$w_W$  sadržaj vode u uzorku u %

$m(a)$  masa praznog lončića u gramima

$m(b)$  masa lončića sa suvim uzorkom u gramima

$m(c)$  masa lončića koji sadrži ostatak nakon žarenja

$m(d)$  masa lončića koji sadrži neosušeni uzorak u gramima

Rezultat se daje kao aritmetička sredina najmanje dva određivanja, pri čemu se ona razlikuju najviše 5% od srednje vrednosti.

Procenat gubitka žarenja izražava se sa tri značajne cifre.

### 3.16. Odredjivanje pH vrednosti sedimenta

Merenje pH vrednosti sedimenata izvršeno je sa pH metrom (Orion 5-multistar) sa staklenom elektrodom u zapreminskom odnosu 1:5 suspenzije sedimenta u vodi, a na osnovu metode SRPS ISO 10390:2007.

Ovaj međunarodni standard može se primeniti za sve tipove uzoraka prosejanih sedimenta i osušenih na vazduhu, prethodno pripremljenih u skladu sa standardom ISO 11464.

#### 3.16.1. Pripremanje suspenzije i merenje pH vrednosti

Kašikom se uzme najmanje 5 mL reprezentativnog dela uzorka za ispitivanje od laboratorijskog uzorka, pa se deo uzorka za ispitivanje prenese se u bocu za uzorke i doda se petostruka zapremina vode. Suspenzija se mućka ili meša 60 min  $\pm$  10 min, pomoću mehaničke "mućkalice" i čeka se najmanje 1 h, ali ne duže od 3 h. Treba da se izbegava ulaz vazduha tokom stajanja.

Podesi se pH-metar prema uputstvu proizvođača. Kalibracija pH-metra je utvrđena uputstvom proizvođača, pomoću puferskog rastvora blizu očekivane pH vrednosti na 20 °C  $\pm$  2 °C.

Izmeri se pH vrednost u suspenziji na 20 °C  $\pm$  2 °C, odmah posle ili tokom mešanja. Mešanje treba da bude tako da se dostigne relativno homogena suspenzija čestica sedimenta, ali treba izbegavati maglu vazdušnih kapljica. pH-vrednost se očitava posle uspostavljanja ravnoteže. Očitane vrednosti se zabeleže na dve decimale.

### 3.17. Odredjivanje ukupnog organskog ugljenika u sedimentu (TOC)

Ukupan organski ugljenik (TOC) u sedimentu je određen na instrumentu Analytik Jena AG-multi EA 2000 elementarni analajzer u skladu sa standardnom metodom SRPS EN 13137:2005. (postupak B).

Ovim evropskim standardom utvrđuju se dve metode za određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC) u neosušenim uzorcima sedimenta koji sadrže više od 1 g ugljenika po kg suve materije (0,1 % masene frakcije). TOC se može izmeriti metodom A (indirektni postupak) ili metodom B (direktni postupak).

### 3.17.1. Metoda B (direktni postupak)

U ovom postupku se prethodno uklone prisutni karbonati u neosušenom uzorku obradom sa kiselinom. Nastali ugljen-dioksid, posle sagorevanja, meri se pomoću jedne od tehnika (infracrvena spektrofotometrija, kulonometrija, detekcijom termičke provodljivosti i sl.) i direktno pokazuje vrednost TOC.

### 3.17.2. Uklanjanje neorganskog ugljenika i određivanje TOC

Pripremljeni prašeni uzorak izmeri se u odgovarajućoj posudi (lađica ili lončić) od npr. keramike, kvarcnog stakla, platine ili kalaja. Posuda se prethodno žari u peći za žarenje ili samoj aparaturi za ukupni ugljenik (TC) da bi se minimizirale vrednosti ugljenika u slepoj probi.

Radi uklanjanja neorganskog ugljenika pre određivanja TOC, uzorak se pažljivo obradi malom količinom neoksidujuće mineralne kiseline. Kiseline se dodaje veoma polako, da bi se izbeglo penušanje i prskanje uzorka. Dodaje se najmanja moguća količina kiseline koja je dovoljna da se uzorak potpuno natopi i tako potpuno ukloni neorganski ugljenik.

Uzorak se prebaci u deo uređaja za sagorevanje i pažljivo zagreva da bi se otklonila vlaga. Ovo se može ostvariti programiranjem temperature peći ili laganim uvođenjem uzorka u deo uređaja za sagorevanje. Potom se uzorak zapali u struji nosećeg gasa sa kiseonikom. Temperatura sagorevanja mora da bude dovoljno visoka da bi se celokupan ugljenik potpuno preveo u ugljen-dioksid. Sagorevanje u ovom instrumentu se izvodi na 1100 °C. Ugljen-dioksid nastao tokom analize meri se pomoću infracrvenog detektora i izražava kao ugljenik.

Proračun za analizirani TOC se dobija iz jednačine (1):

$$\omega \text{ TOC}_{\text{dm}} = f \times \omega \text{ TOC} \times (100/100-W) \quad (1)$$

gde je:

$\omega \text{ TOC}_{\text{dm}}$  -sadržaj TOC kao ugljenika, preračunat na suhu materiju, u gramima po kilogramu ( $\text{g kg}^{-1}$ ) ili %;

$\omega \text{ TOC}_{\text{je}}$  -srednja vrednost sadržaja TOC kao ugljenika, u uzorku u gramima po kilogramu ( $\text{g kg}^{-1}$ ) ili %;

f- faktor razblaženja tokom pripreme uzorka od originalnog uzorka

W-sadržaj vode u uzorku u %

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

### 4.1. Zakonska regulativa u Republici Srbiji

Kako sediment predstavlja sastavni i neraskidivi deo vodenih ekosistema sistema, on može da predstavlja značajan sekundarni izvor zagađenja. Prateći koncentracije zagađujućih elemenata u sedimentima a na osnovu Direktiva Evropske Unije o vodama i domaćim pravilnicima moguće je se suočiti sa problemima na onim lokacijama gde je nezadovoljavajući kvalitet sedimenta i delovati pravovremeno kada se prekorače granične vrednosti. Mnoge zemlje su donele propise, koji individualno rešavaju problem polutanata, ili usvajaju propise drugih zemalja, poput propisa Kraljevine Holandije.

Republika Srbija je usvojila nacionalni propis kojim se definišu granične vrednosti za vode i sedimente (Službeni glasnik Republike Srbije 50/2012) [65]. Uredbom se definišu granične vrednosti za 8 teških metala, 10 policikličnih aromatičnih ugljovodonika, pesticide, 7 polihlorovanih bifenila-kongenera u sedimentu, njihova ciljna, maksimalno dozvoljena i remedijaciona vrednost [65].

Na osnovu [65], date su referentne vrednosti zagađujućih materija da bi se procenio status i trend kvaliteta sedimenta - ciljna ili target vrednost (CV), maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) i remedijaciona vrednost (RV). Vrednosti se nalaze su u Prilogu 3 Uredbe, Glava I. - Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta. Granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prikazane su u Tabeli 5, iste Uredbe. Ukoliko su neophodne vrednosti zagađujućih materija da bi došlo do izmuljavanja i dislokacije sedimenata na neku drugu lokaciju koriste se 4 referentne vrednosti: ciljna i remedijaciona vrednost, vrednosti limita (VL) i verifikacioni nivo (VN). Ove vrednosti su prikazane u Prilogu 3, Glava I, Tabela 6. - Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka [65]. Sve vrednosti za teške metale i policiklične aromatične ugljovodonike date su u  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Granične vrednosti koncentracija za teške metale i organska jedinjenja odnose se na standardni sediment koji sadrži 10 % organske materije i 25 % gline.

Prilikom ocene kvaliteta sedimenta, granične vrednosti se koriguju za dati sediment prema izmerenom sadržaju organske materije i sadržaju gline u datom sedimentu i to na način dat u Prilogu 3 Uredbe, Glava II - Korekcija graničnih vrednosti.

Granične vrednosti zagađujućih materija iz člana 9. Uredbe menjaju se i/ili dopunjuju sa novim zagađujućim materijama u skladu sa novim podacima o zagađujućim materijama, grupama zagađujućih materija ili indikatorima, u cilju zaštite zdravlja ljudi i životinja i životne sredine, a u skladu sa zaštitom vodnih resursa.

Korigovane granične vrednosti iz stava 4. ovog člana upoređuju se sa izmerenim koncentracijama polutanata u sedimentu. Kriterijumi za neke metale su postavljeni dosta nisko. Koncentracije Ni u sedimentima po pravilu prelaze target i MDK vrednosti i ne daju pravu sliku o zagađenosti sedimenta. Sličan problem se dešava i sa koncentracijom nikla u zemljištu. Pretpostavlja se da Ni vodi geohemijsko poreklo u zemljištu i sedimentu, a ne da je nastao pod dejstvom industrijskih ili poljoprivrednih aktivnosti. U takvoj klasifikaciji sedimenti prema važećoj regulativi dobijaju klasu 3, ako se traži njihovo ispitivanje za potrebe čišćenja rečnih dna i izmuljavanja sedimenata na neku drugu lokaciju.

### I. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta

Tabela 5. Granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta [65]

Parametar	Jedinica mere	Ciljna vrednost	Maksimalno dozvoljena koncentracija	Remedijaciona vrednost
Arsen (As)	$\text{mg kg}^{-1}$	29	42	55
Kadmijum (Cd)	$\text{mg kg}^{-1}$	0,8	6,4	12
Hrom (Cr)	$\text{mg kg}^{-1}$	100	240	380



Bakar (Cu)	mg kg <sup>-1</sup>	36	110	190
Živa (Hg)	mg kg <sup>-1</sup>	0,3	1,6	10
Olovo (Pb)	mg kg <sup>-1</sup>	85	310	530
Nikl (Ni)	mg kg <sup>-1</sup>	35	44	210
Cink (Zn)	mg kg <sup>-1</sup>	140	430	720
Mineralna ulja	mg kg <sup>-1</sup>	50	3000	5000
Policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) <sup>(1)</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	1	10	40
Naftalen	mg kg <sup>-1</sup>	0,001	0,1	
Antracen	mg kg <sup>-1</sup>	0,001	0,1	
Fenantren	mg kg <sup>-1</sup>	0,005	0,5	
Fluoranten	mg kg <sup>-1</sup>	0,03	3	
Benzo[ <i>a</i> ]antracen	mg kg <sup>-1</sup>	0,003	0,4	
Krizen	mg kg <sup>-1</sup>	0,1	11	
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranten	mg kg <sup>-1</sup>	0,02	2	
Benzo[ <i>a</i> ]piren	mg kg <sup>-1</sup>	0,003	3	
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perilen	mg kg <sup>-1</sup>	0,08	8	
Indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]piren	mg kg <sup>-1</sup>	0,06	6	
Polihlorovani bifenili (PCB) <sup>(2)</sup>	μg kg <sup>-1</sup>	20	200	1000
DDD	μg kg <sup>-1</sup>	0,02	2	
DDE	μg kg <sup>-1</sup>	0,01	1	
DDT	μg kg <sup>-1</sup>	0,09	9	

DDT ukupni <sup>(3)</sup>	$\mu\text{g kg}^{-1}$	10	-	4000
Aldrin	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0,06	6	
Dieldrin	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0,5	450	
Endrin	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0,04	40	
Ciklodien pesticidi <sup>(4)</sup>	$\mu\text{g kg}^{-1}$	5	-	4000
$\alpha$ -HCH	$\mu\text{g kg}^{-1}$	3	20	
$\beta$ -HCH	$\mu\text{g kg}^{-1}$	9	20	
$\gamma$ -HCH (lindan)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0,05	20	
HCH ukupni <sup>(5)</sup>	$\mu\text{g kg}^{-1}$	10	-	2000
Alfa-endosulfan	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0,01	1	4000
Heptahlor	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0,7	68	4000
Heptahlor-epoksid	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0,0002	0,002	4000

(1) parametar se odnosi na sumu sledećih jedinjenja: naftalen, antracen, fenantren, fluoranten, benzo[*a*]antracen, krizen, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*a*]piren, benzo[*g,h,i*]perilen, indeno[*1,2,3-cd*]piren

(2) parametar se odnosi na sumu sledećih pojedinačnih jedinjenja: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180.

(3) parametar se odnosi na sumu DDT, DDD i DDE

(4) parametar se odnosi na sumu aldrina, dieldrina i endrina

(5) parametar se odnosi na sumu četiri izomera heksahlorcikloheksana:  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH

Tabela 6. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka [65]

Parametar	Jedinica mere	Ciljna vrednost	Vrednost limita	Verifikacioni nivo	Remedijaciona vrednost
Arsen (As)	$\text{mg kg}^{-1}$	29	55	55	55
Kadmijum (Cd)	$\text{mg kg}^{-1}$	0,8	2	7,5	12
Hrom (Cr)	$\text{mg kg}^{-1}$	100	380	380	380

Bakar (Cu)	mg kg <sup>-1</sup>	36	36	90	190
Živa (Hg)	mg kg <sup>-1</sup>	0,3	0,5	1,6	10
Olovo (Pb)	mg kg <sup>-1</sup>	85	530	530	530
Nikl (Ni)	mg kg <sup>-1</sup>	35	35	45	210
Cink (Zn)	mg kg <sup>-1</sup>	140	480	720	720
Mineralna ulja	mg kg <sup>-1</sup>	50	1000	3000	5000
Policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) <sup>1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	1	1	10	40
Polihlorovani bifenili (PCB) <sup>2</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,02		0,2	1
DDT ukupni <sup>3</sup>	µg kg <sup>-1</sup>	10	10	40	4000
Ciklodien pesticidi <sup>4</sup>	µg kg <sup>-1</sup>	5			4000
HCH ukupni <sup>5</sup>	µg kg <sup>-1</sup>	10			2000
Alfa-endosulfan	µg kg <sup>-1</sup>	0,01			4000
Heptahlor	µg kg <sup>-1</sup>	0,7			4000
Heptahlor-epoksid	µg kg <sup>-1</sup>	0,0002			4000

(1) parametar se odnosi na sumu sledećih jedinjenja: naftalen, antracen, fenantren, fluoranten, benzo[*a*]antracen, krizen, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*a*]piren, benzo[*g,h,i*]perilen, indeno[*1,2,3-cd*]piren

(2) parametar se odnosi na sumu sledećih pojedinačnih jedinjenja: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180.

(3) parametar se odnosi na sumu DDT, DDD i DDE

(4) parametar se odnosi na sumu aldrina, dieldrina i endrina

(5) parametar se odnosi na sumu četiri izomera heksahlorcikloheksana:  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH

## II. Korekcija graničnih vrednosti [65]

Korekcija sadržaja metala za dati sediment.

Za korekciju graničnih vrednosti za sadržaj metala u zavisnosti od sadržaja gline i organske materije u datom sedimentu koristi se sledeća korekciona formula:

$$GV_K = GV_{st} \cdot \frac{A + B \cdot \%gline + V \cdot \%OM}{A + B \cdot 25 + V \cdot 10}$$

gde su:

$GV_K$  – ispravljena referentna vrednost nađenog teškog metala preko sadržaja gline i organske materije

$GV_{st}$  – standardna vrednost zadana za 25% gline i 10% organske materije

%gline – procenat čestica < 2  $\mu\text{m}$

%OM -nađeni sadržaj organske materije u procentima

A, B i V – su konstante koje se pojedinačno računaju za svaki metal posebno prema [65] i usvojene su prema modelu iz Holandije.

A, B i V – su konstante koje se pojedinačno računaju za svaki metal (Tabela 7.)

Tabela 7. Konstante u zavisnosti od vrste metala [65]

Metal	Konstante		
	A	B	V
Arsen (As)	15	0,4	0,4
Kadmijum (Cd)	0,4	0,007	0,021
Hrom (Cr)	50	2	0
Bakar (Cu)	15	0,6	0,6
Živa (Hg)	0,2	0,0034	0,0017
Olovo (Pb)	50	1	1
Nikl (Ni)	10	1	0
Cink (Zn)	50	3	1,5

Korekcija sadržaja organskih supstanci za dati sediment izvodi se preko sadržaja organske materije u sedimentu. Propisi u Republici Srbiji nisu definisali tačnu metodu za određivanje sadržaja organske materije u sedimentu za razliku od holandskih analiza sedimenata gde se sadržaj organske materije određuje preko procenta gubitka žarenjem na 550°C. Često u praksi se dešava da se koriste različite metode za određivanje sadržaja organske materije (humus, TOC, gubitak žarenjem).

Za korekciju graničnih vrednosti za sve organske supstance, osim za policiklične aromatične ugljovodonike (PAH), u zavisnosti od sadržaja organske materije u datom sedimentu, koristi se sledeća korekciona formula:

$$GV_k = GV_{st} \cdot \frac{\%OM}{10}$$

gde su:

$GV_k$  - ispravljena referentna vrednost uzimajući u obzir % OM

$GV_{st}$  – vrednost postavljena za standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije (vrednosti iz tabela 5. i 6.)

## %OM - nađeni sadržaj organske materije u procentima

Važno je naglasiti da se za PAH-ove radi korekcija samo za velike vrednosti OM i to na vrednostima većim od 10%.

Za vrednosti kod kojih je sadržaj OM u rangu od 10%-30% vrši se korekcija preko sadržaja OM, a oni sedimenti kod kojih je %OM preko 30% referentne vrednosti se množe sa 3.

**III. Kriterijumi**

Tabela 8. Kriterijumi za ocenu kvaliteta sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom [65]

Klasa sedimenta	Kriterijumi	Načini postupanja sa izmuljenim sedimentom
0	$\leq$ Ciljna vrednost	Koncentracije zagađujućih materija u sedimentu su na nivou prirodnog fona. Sedimenti mogu biti dislocirani bez posebnih mera zaštite.
1	$>$ Ciljna vrednost i $\leq$ Vrednost limita	Sediment je neznatno zagađen. Prilikom dislokacije dozvoljeno je odlaganje bez posebnih mera zaštite u pojasu širine do 20 m u okolini vodotoka.
2	$>$ Vrednost limita i $\leq$ Verifikacionog limita	
3	$>$ Verifikacioni nivo $\leq$ Remedijaciona vrednost	Sediment je zagađen. Nije dozvoljeno njegovo odlaganje bez posebnih mera zaštite. Neophodno je čuvanje u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih materija u okolinu.
4	$>$ Remedijaciona vrednost	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna je remedijacija ili čuvanje izmuljenog materijala u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih materija u okolinu.

#### 4.2. Metode multi-kriterijalne analize i statistička obrada ispitivanih sedimenata na koncentracije teških metala i metaloida

Prikupljeni podaci sa eksperimentalnog istraživanja podvrgnuti su različitim hemometrijskim tehnikama – neuronskim mrežama. Neuronske mreže upotrebljene u ovom istraživanju su označene kao samoorganizujuća mreža (eng. Self organizing network-SON) i samorganizujuća mapa (SOM) (eng. self organizing map).

Skoro pre 20 godina Kokot [66] je naglasio da univarijantna statistička analiza podataka nije više dovoljna za kompletno istraživanje složenosti ogromne količine dostupnih informacija. Od tada, multivarijantne analize i metode korišćene su kao efikasni alati za ekstrakciju značajnih informacija za praćenje skupova podataka o životnoj sredini, ali njihova primena u takvim studijama bila je prilično ograničena do sada. Klasična univarijantna statistika preferirana je za obradu podataka i

uglavnom korišćene hemometrijske tehnike kao što su analiza glavnih komponenti (PCA-eng. principal component analysis) i klasteraska (CA-eng. Cluster analysis).

Samorganizujuće mape (SOM) predstavljaju jednu od veštačkih neuronskih mreža koje rade po principu učenja i mapiranja. Podaci se predstavljaju vektorima, kako ulaznim tako i izlaznim. Pomoću izlaznih vektora se pravi klasifikacija tih ulaznih podataka. Osobine samorganizujućih mapa daju vizuelnu sliku niskodimenzionalnih pogleda na visokodimenzionalne podatke, t.j. višedimenzionalno skaliranje. Prvi koji je opisao model neuronskih mreža je finski profesor Tuevo Kohonen [67].

Kod nenadgledane klasifikacije ili deskriptivne analize više varijabilnih setova ulaznih podataka dosta se koriste Kohonenove samoorganizujuće mape - SOM. Pomoću hemometrijske tehnike (SOM) konvertuje se vektor ulaznih podataka u jednodimenzionalnu i dvodimenzionalnu mapu obeležja. Kohonenove samoorganizujuće mape su popularne veštačke neuronske mreže za rešavanje problema na poljima analize istraživačkih podataka, klasterovanja i vizuelizacije podataka.

Na osnovu više kriterijumskih pravila odlučivanja (eng.-Multi-criteria Decision Analysis (MCDA)) moguće je klasifikovati različite oblasti, pa i praćenje kvaliteta sedimenta.

Mere za limit ili za eliminaciju zagađujućih izvora mogu biti predložene kroz upotrebu rangiranja i multi kriterijumske analize odluke, primenjujući metod PROMETEJ- skraćeno Preference Ranking Organization Method for Enrichment Evaluation (PROMETHEE) [68], kao i njegove grafike, geometrijsko predstavljanje rezultata preko modela Geometrical Analysis for Interactive Aid (GAIA).

PROMETEJ je najpouzdaniji i najpogodniji metod za rangiranje. Fleksibilnost i jednostavnost ovih metoda čini ga poželjnim za korisnike. PROMETEJ i GAIA su preporučljive multivarijantne metode.

SOM i SON [67, 69] su tipovi veštačkih neuronskih mreža (eng. Artificial neural networks, skraćeno ANN) sa nenadgledanim učenjem za multidimenzionalnu redukciju podataka i prikaza tih podataka. SOM je donedavno korišćen kao alternativa za klasifikaciju multivarijantnih statističkih tehnika u studijama životne sredine, najviše u vodenim sedimentima, zagađenju vazduha i kvalitetu vazduha u unutrašnjim prostorijama [70-72] da se naprave klasteri za podatke prepoznavajući različite uzorke.

Veses i ostali [72] koriste PCA i SOM kao multivarijantne tehnike da odrede zagađenje distribucije uzoraka 8 tragova metala i 8 PAH-ova u rečnim sedimentima. Elementi koji su ispitivani prema [72] su isti kao u ovom istraživanju. Oni naglašavaju da klasifikacija uzorka sedimenata pružena od strane PCA nije toliko korisna kao SOM, otkrivajući se kao moćan alat koji se inkorporira u prve korake procene kvaliteta sedimenta.

Takođe, nekoliko autora je istaklo da se SOM može koristiti za utvrđivanje sličnosti između skupova podataka za praćenje i identifikacije zagađenih tačaka kao prioriteta za mere kontrole [72-75].

ANN mreže su kamen temeljac obrade eksperimentalnih rezultata i predstavljaju matematički model koji je napravljen po uzoru na strukturu i funkcije bioloških neuronskih mreža. Sastoje se iz grupe međusobno povezanih neurona. Moderne neuronske mreže predstavljaju korisni alat za obradu statističkih podataka i kod onih parametara ispitivanja kod kojih postoji uzajamna veza između parametara. Algoritmi su ti koji se često koriste kod neuronskih mreža.

Mnogobrojne studije o zagađenjima teških metala i policikličnih aromatičnih ugljovodonika su rađene za reke Dunav i Savu sa njihovim pritokama. Koncentracije polutanata su određivane kroz praćenje monitoringa i za mnogobrojna naučna istraživanja. Kvalitet sedimenata određivan je na osnovu upoređivanja prethodno dobijenih rezultata sa različitim kriterijumima kvaliteta sedimenta na lokacijama sedimenata Dunava i Save [76-79].

SON-samorganizujuća mreža u ovom istraživanju je bila upotrebljena za klasifikaciju sedimenata, dok je SOM-samorganizujuća mapa primenjena za analizu klastera sedimenata. Po prvi put je napravljen sveobuhvatni pristup evaluacije kvaliteta i rangiranja korišćenjem programa PROMETEJ i GAIA metoda.

Predmet ovog istraživanja jeste i da se oceni kvalitet rečnih sedimenta na osnovu praćenja koncentracija potencijalno toksičnih metala i da se prikažu godišnje i prostorne promene ispitanih teških metala u sedimentima reka Dunava i Save u Srbiji.

Metoda PROMETEJ spada u grupu metoda za višekriterijumsko odlučivanje u skupu alternativa opisanih sa više atributa. PROMETEJ I se odnosi na delimično rangiranje, a PROMETEJ II na potpuno rangiranje. Metode su razvijene od strane Jean-Pierre Brans [80] i prezentovane 1982. godine. Kasnije su se metode PROMETEJ usavršavale pa se stiglo i do PROMETEJ VI.

1988. godine razvijena je vizeulna interaktivna modulacija GAIA-geometrijska prezentacija rezultata, koja ustvari predstavlja grafičku interpretaciju PROMETEJ metode, koja ima ispravne matematičke postavke i jednostavne primene u praksi, pa se može primeniti u medicini, hemiji, turizmu, ekonomiji i drugim oblastima.

#### 4.2.1 Nenadgledane veštačke neuronske mreže

Neuronske mreže koje se korišćene za obradu podataka, a to su samoorganizujuća mreža (SON) i samoorganizujuća mapa (SOM), zasnovane su na istom nenadgledanom algoritmu za učenje koje predložio i razradio Kohonen 1981. godine [69], ali imaju različite izlazne slojeve.

SON ima izlazne neurone organizovane u klasičnom sloju i može se koristiti za klasifikaciju podataka (ima jedan neuron za svaku moguću kategoriju izlaza), dok SOM ima izlazne neurone raspoređene u heksagonalnu ili pravougaonu mrežu i stoga se mogu koristiti za klasterovanje podataka.

SOM pretvara multidimenzionalne ulazne podatke u dvodimenzionalnu mapu, sačuvajući topološke karakteristike ulaznog prostora [81] i stoga su slični ulazi povezani sa topološkim bliskim neuronima na izlaznoj karti.

Izlazna mapa SOM obično se karakteriše kvadratnim toroidalnim prostorom koji se sastoji od mreže  $N^2$  neurona, gde je  $N$  broj neurona za svaku stranu kvadratnog prostora [82].

U ovom istraživanju, SON je kreiran pomoću softvera Neuroshell 2 (Vard systems group Inc., Neuroshell 2 v4.2, (2008), MD, USA.) i ima ulazni sloj koji se sastoji od 8 neurona (po jedan za svaki teški metal) i 3 izlazna neurona (po jedan za svaki nivo zagađenja: niski, srednji i visoki).

SOM takođe poseduje 8 ulaznih neurona sa izlaznom mapom od 6x6 neurona i kreiran je pomoću Kohonen i CPANN Toolboks-a, [83] alata koji služi za samoorganizovanje mapa i nadgledanje strategije učenja neuronske mreže.

#### 4.2.2. PROMETEJ (PROMETHEE)

PROMETEJ je metoda višekriterijumskog odlučivanja zasnovana na pozitivnim i negativnim tokovima preference za svaku alternativu (slučaj, scenario, itd.), koja rangira alternative prema odabranim preferencama (težine) i koja može da doprinese znatno o odlukama kod rešavanja problema za zagađenje životne sredine [84]. Rečni sediment predstavlja značajan potencijalni rezervoar teških metala i drugih polutanata. Istraživanja teških metala i policikličnih aromatičnih ugljovodonika u sedimentima pružaju nam značajan uvid i njihovu ulogu u zagađenju akvatičnih sistema [85, 86]. Posledično, očuvanje sedimenata je veoma važan korak u održavanju kvaliteta vode [87].

U obradi eksperimentalnih rezultata za teške metale, korišćen je model PROMETEJ II, koji daje kompletno rangiranje alternativa u uzorcima sedimenta.

Za evaluaciju toksičnosti sedimenata mPEC-Q vrednost ili koeficijent (mean PEC quotient- engleski) je često korišćen termin, a to znači da je izmerena koncentracija upoređena sa vrednostima od MacDonald's Probable Effect Concentrations-MacDonaldsove moguće efektivne koncentracije (PEC) [88]. Ova opšta saglasnost bazira se na smernici za kvalitet sedimenata i pruža pouzdan izvor za klasifikaciju sedimenata da li je toksičan ili ne. PEC skraćeno predstavlja verovatnu efektivnu koncentraciju pojedinog kontaminanta u sedimentu. Određivanje težina za svaki ispitani teški metal zasnovano je na odgovarajućim vrednostima PEC-a, koristeći jednačinu (1).

Vrednosti PEC (tabela 9.) su izabrane zato što predstavljaju koncentraciju supstance u sedimentu koja bi trebalo da zaštiti sve vrste u ekosistemima od negativnih efekata te supstance.

$$W_i = \frac{1/PEC_i}{\sum_i 1/PEC_i} \quad (1)$$

Kada kažemo srednji PEC-Q (mean PEC-Q na engleskom) mislimo na koncentracije verovatnih efekata –Koeficijente koje poredimo sa MacDonald's verovatnim efektima koncentracije.

Srednji PEC-Q –je alat za monitoring kojim se upoređuje kvalitet sedimenta između lokacija. U tumačenju rezultata, međutim, mora se uzeti u obzir da li drugi kontaminanti doprinose riziku i da li je stepen i veličina kontaminacije adekvatno okarakterisana. Pokazano je da srednja vrednost PEC-Q pruža pouzdanu osnovu za klasifikaciju sedimenata kao toksičnih ili netoksičnih u oblasti zabrinutosti. Setovi podataka dobijeni istraživanjem sedimenata u Severnoj Americi su bili primenjeni i za procenu efekata teških metala u evropskim akvatičnim ekosistemima [72-73, 89-91] i u ostalim delovima sveta [92-96].

Na osnovu ispitivanja postavljeni su kriterijumi koji su predstavljali osnove za vodič na realnim osnovama o kvalitetima sedimenata i definisanju njegove toksičnosti ili netoksičnosti [84].

Tabela 9. Kriterijumi za kvalitet sedimenta u Srbiji, PEC vrednosti i Prometej težine [68].

Teški metal	Ciljna vrednost (CV) mg kg <sup>-1</sup>	MDK mg kg <sup>-1</sup>	Remedijacija vrednost (RV) mg kg <sup>-1</sup>	PEC* mg kg <sup>-1</sup>	Težine
Arsen (As)	29	42	55	33	2,48



Kadmijum(Cd)	0,8	6,4	12	4,98	16,45
Hrom (Cr)	100	240	380	111	0,74
Bakar (Cu)	36	110	190	149	0,55
Živa (Hg)	0,3	1.6	10	1,06 <sup>b</sup>	77,28
Olovo (Pb)	85	310	530	128	0,64
Nikl (Ni)	35	44	210	48,6	1,69
Cink (Zn)	140	430	720	459	0,18
Suma težina					100

\*(MacDonald et al., 2000) [84]

<sup>b</sup> nije uključeno u srednji PEC-Q proračun

Funkcija svojstava koja je izabrana za svaki element bila je funkcija oblika V, dok je apsolutni prag (p) postavljen je na najveću koncentraciju svake promjenljive i varijabilna vrednost manja od ovog praga smatrana je važnom u proračunu [97].

U Tabeli 5. granične vrednosti (ciljna vrednost, MDK i remedijaciona vrednost) su definisane po nacionalnoj regulativi za ispitivanje sedimenata [65].

Prema [65] GV jeste ona vrednost koja ne sme biti prekoračena. Granične koncentracije primenjive za analize prioriternih supstanci u površinskim vodama su- MDK, prosečne koncentracije na godišnjem nivou (PGK), dok je GV predstavlja prosečnu godišnju koncentraciju (PGK). Za ocenu kvaliteta sedimenta su važne sledeće vrednosti: CV, MDK, RV, VL i VN.

Na osnovu [65] Ciljna vrednost (CV) je ona koncentracija polutanata u sedimentu ispod koje su negativni uticaji na okruženje neznatni. MDK je ona vrednost polutanta ili grupe polutanata iznad koje su vrlo verovatni nepovoljniji uticaji po životno okruženje.

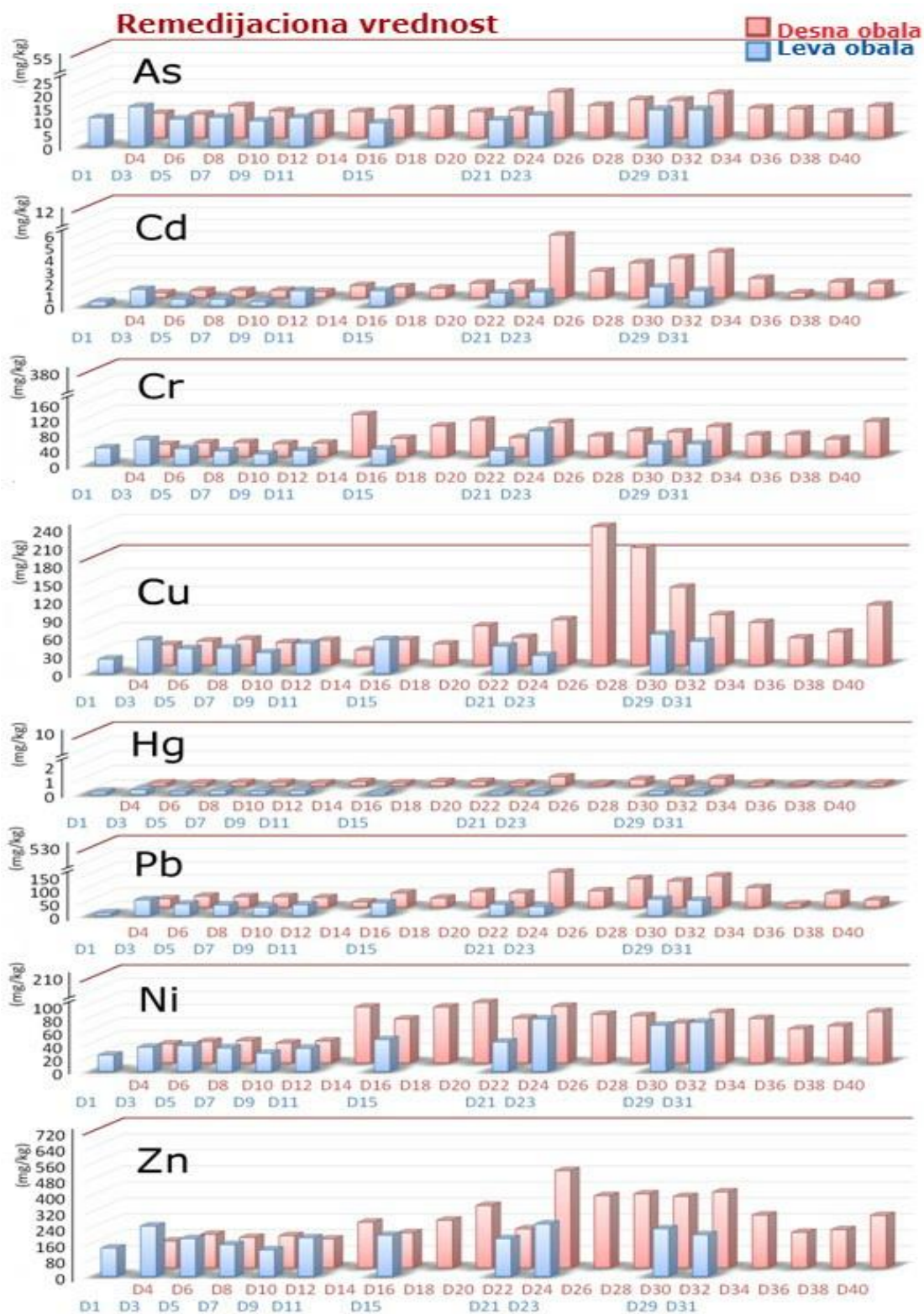
Gledajući Uredbu [65] vrednost limita (VL) jeste ona granična vrednost zagađivača u slučaju kada je neophodno izmuljavanje sedimenta, u cilju utvrđivanja načina postupanja sa izmuljenim sedimentom i tada je manja ili jednaka nivou verifikacije. Vrednost limita zauzima raspon između ciljne i remedijacione vrednosti.

Verifikacioni nivo (VN) jeste ona granične vrednost kontaminanata čija vrednost je jednaka ili veća VL, a kreće se u rasponu između CV i RV [65].

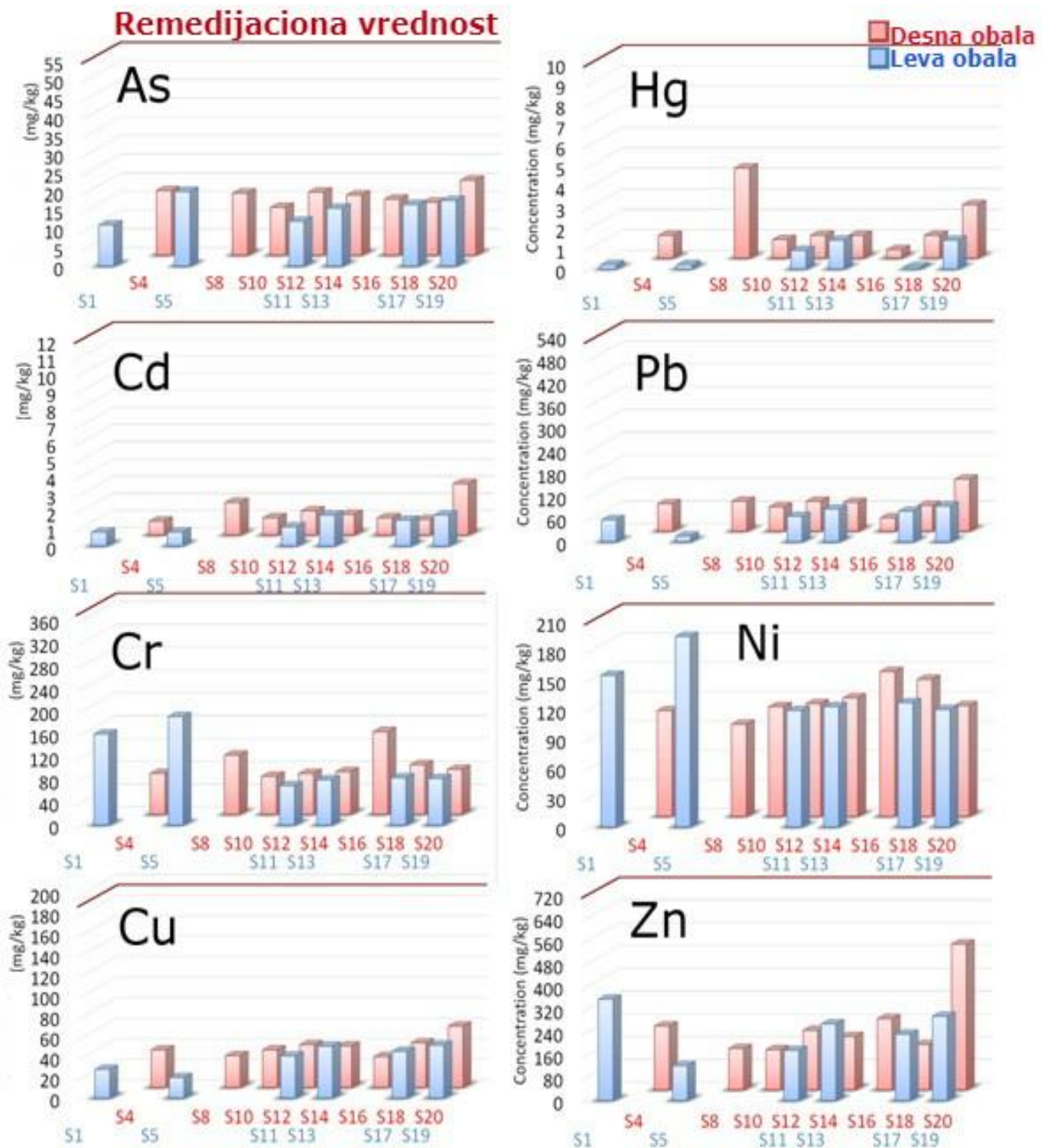
Vrednosti za remedijaciju (RV) su granične vrednosti kontaminanata u sedimentu kada je izražena opasnost po životnu sredinu. U ovim slučajevima sediment je degradiran i neophodno je hitno intervenisati na takvim lokacijama.

Kako je već istaknuto CV je indikator merila za kvalitet životne sredine u dužem vremenskom razdoblju. MDK predstavlja koncentraciju supstance u sedimentu koje bi trebalo zaštititi sve vrste u ekosistemima od neprijatnih efekata. Vrednosti za remedijaciju ukazuju na to da su funkcionalna svojstva sedimenata za ljude, biljke i životinje ozbiljno oštećena ili ugrožena. Predstavljaju nivo zagađenja iznad koje je ozbiljan slučaj kontaminacije sedimentom za koje se smatra da postoje i da je potrebna remedijacija degradiranih sedimenata.

Rezultati ispitivanja teških metala u sedimentima reka Dunava i Save tokom 2012. godine prikazani su grafički na slikama 15. i 16., respektivno. Posmatrajući nacionalnu Uredbu koja je istovetna kao i holandski propis i analizom dobijenih koncentracija teških metala može se konstatovati da su sedimenti zbog koncentracije Ni klasa 2 i 3, na osnovu Tabele 8.



Slika 15. Koncentracije ispitivanih teških metala na lokacijama Dunava



Slika 16. Koncentracije ispitivanih teških metala na lokacijama Save

U sedimentima Save su veće koncentracije Ni nego u dunavskim uzorcima, što se može zapaziti sa grafikona prikazanih na slikama 15. i 16. Vrednosti koncentracija premašile su za Ni na pojedinim savskim uzorcima verifikacione vrednosti za teške metale u sedimentu, ali su bile manje od remedijacionih.

Gledajući rezultate ispitivanih sedimenata Dunava sa Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentima i rokovima za njihovo dostizanje datim u Tabeli 5., može se zaključiti da je nivo arsena manji od target vrednosti koja iznosi ( $29 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u svim uzorcima dok je koncentracija hroma samo na jednom uzorku veća od ciljane vrednosti i to na lokaciji D14 (1171 km, na mestu gde se reka Sava uliva u reku Dunav), za oko 10%. Koncentracije žive i olova značajno su povećane na lokacijama D24, D28, D30 i D32. Takođe koncentracija Hg je povećana na levoj obali lokacije D3.

Koncentracija Cd je bila manja od target vrednosti u gornjim tokovima reke Dunav, dok je na drugim tačkama bila značajno povećana ali nije prelazila MDK vrednost (od  $6,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Najveće koncentracije Cd bile su zabeležene na lokaciji D24, tačka Ram i iznosila je  $5,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Što se tiče Ni u gornjim tokovima reke Dunav koncentracija je bila manja ili malo viša od target vrednosti, ali na lokaciji ušća reke Save u Dunav (D14) bila viša od maksimalno dozvoljene vrednosti ( $44 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ali sa obe obale značajno manja od remedijacione vrednosti od  $210 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Najveća koncentracija ovog elementa od  $92 \text{ mg kg}^{-1}$  bila je zabeležena na lokaciji D20 (1116 km reke). Koncentracije bakra je bila između target i MDK vrednosti sa dva ekstremna zagađenja na desnoj obali na lokaciji D26 i D28 gde je remedijaciona vrednost bila povećana, ukazujući na značajno zagađenje sedimenta. Zn je element sa najvećom koncentracijom i samo je u 2 uzorka koncentracija bila manja od target vrednosti ( $140 \text{ mg kg}^{-1}$ ), D4 i D23. Na desnoj obali Rama, lokacija D24 (1077 km), koncentracija je bila najveća,  $486 \text{ mg kg}^{-1}$ , oko 13% veća nego MDK vrednost ( $430 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Srpski deo Dunava je okarakterisan velikim aluvijalnim uticajem pritoka Save i Velike Morave (desna obala, 1169 i 1104,5 km respektivno) i levom obalom reke Tise na 1214,5 km i još pod velikim uticajem hidroelektrane Đerdapa 2 (863km) [98], ipak značajno zagađenje sa teškim metalima sedimenta u Srbiji nije bilo zabeleženo. Slično kao u sedimentima Dunava, Pb, As i Cr pokazuju manje koncentracije u sedimentima reke Save. U svim merenim uzorcima koncentracija As je manja od target vrednosti, dok je koncentracija Pb na 3 lokacije i hroma na 4 lokacije bila viša od target vrednosti, ali značajno manja od MDK vrednosti. Što se tiče Ni, njegova koncentracija u svim uzorcima sedimenata Save je bila veća od MDK vrednosti, ali je bila manja od remedijacionih vrednosti. Cu i Cd pokazuju slične trendove, za oko 30% uzoraka sedimenta koncentracija je bila manja ili na blizu target vrednosti, dok je drugim uzorcima je bila veća od target vrednosti, ali značajno manja od MDK vrednosti. Koncentracije žive je bila manja od target vrednosti na 3 lokacije na levoj obali, S1, S5 i S17; veća od MDK vrednosti na 2 lokacije na desnoj obali, S8 i S20. Koncentracija Zn je bila između target i MDK vrednosti u 12 uzoraka, samo je jedna bila ispod target vrednosti, na lokaciji S5 (105 km) i na ušću Save u Dunav, S20 (1 km) je koncentracija Zn pokazivala najveću vrednost, višu i od MDK ali manju od remedijacione. Koncentracije teških metala u sedimentima reka Dunava i Save nisu se drastično menjale tokom ispitivanja izvršenih 2016. i 2017. godine i pokazivale su slične trendove kao u ispitivanjima iz 2012. godine.

#### 4.2.3. SON multi kriterijalna klasifikacija (samoorganizujuće veštačke mreže)

Prema tradicionalnim metodama evaluacije, kvalitet sedimenata je određen upotrebljavajući pojedinačni indikator kvaliteta. Zadati cilj bio je i da se napravi sistem za procenu klastera za mrežu sedimenata kao bolji metod za procenu distribucije kvaliteta sedimenta.

U cilju dobijanja kvalitetnih istraživanja ispitivanja teških metala na lokacijama Dunava, rezultati su upoređivani sa sličnim istraživanjima vršenim ranijih godina [78].

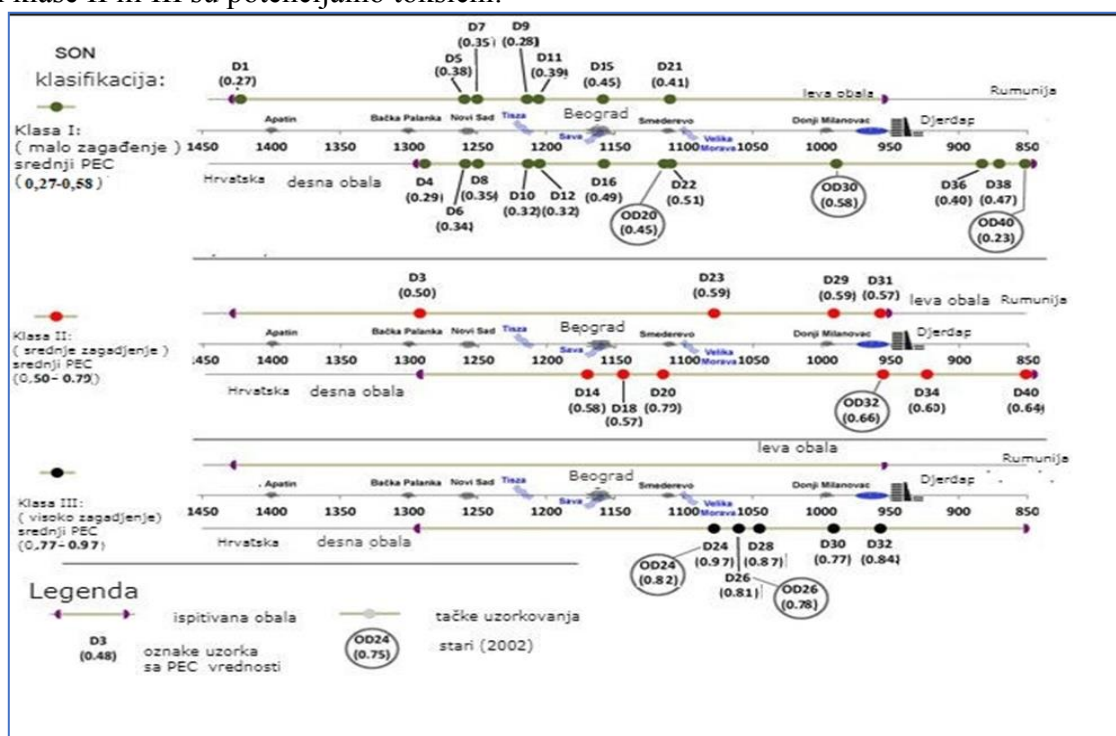
Analiza SON metode je korišćena upotrebljavajući sve uzorke.

Takođe, izračunati su srednji PEC koeficijenti (srednji PEC-Q) kako bi se procenili kombinovani efekti višestrukih zagađivača sedimenata. Najverovatniji efekat koncentracija, na engleskom - Probable Effect Concentrations (PEC) je bio računat. Efekat najverovatnije koncentracije (PEC) je ona koncentracija iznad kojih se očekuje da se javljaju često neželjeni efekti [88].

PEC koeficijent je računat tako za svaki element u svakom uzorku deleći koncentraciju elementa sa PEC vrednostima koje su karakteristične za svaki element. Srednji količnik (m-PEC Q) je zatim izračunat za svaki uzorak sumiranjem pojedinačnog količnika za svaki hemijski element i podelom ove sume prema procenjenom broju pouzdanih PEC-ova [99]. Vrednosti Hg nisu bile uzimane kod proračuna jer za ovaj metal PEC ne pokazuje dovoljnu pouzdanost [88].

SON kategorije i izračunati srednji PEC koeficijenti pokazani su na slikama 17. i 18.

SON mape su podelile uzorke tri nivoa klase (zagađenja): Klasa I- uzorci sa malom koncentracijom većine elemenata, Klasa II-srednje zagađenje, odnosno sediment sa tipično srednjim nivoom koncentracije teških metala (najveće koncentracije dobijene samo za Ni i Cr) i Klasa III-visoko zagađenje-uzorci sa najvećom koncentracijom teških metala. Šesnaest uzoraka sedimenata Dunava, sa najmanjim vrednostima srednjeg PEC-koeficijenta u rangu 0,27-0,51 su klasifikovani kao klasa I. 9 uzoraka srednje zagađenog sedimenta Dunava su imali srednji PEC-Q u rangu od 0,50-0,70 i pripadaju klasi II, dok klasa III uključuje 5 uzoraka sa najvećim srednjim PEC-Q koeficijentom od 0,77-0,97. Generalno, gornji deo Dunava ostaje relativno nekontaminiran (nivo zagađenja nizak i srednji), tako da je leva obala Dunava u Srbiji manje zagađena od desne. Prema Makdonaldsu i njegovim efektivnim koncentracijama [88], sedimenti sa srednjim PEC-Q > 0,5 su toksični, svi uzorci klase II ili III su potencijalno toksični.

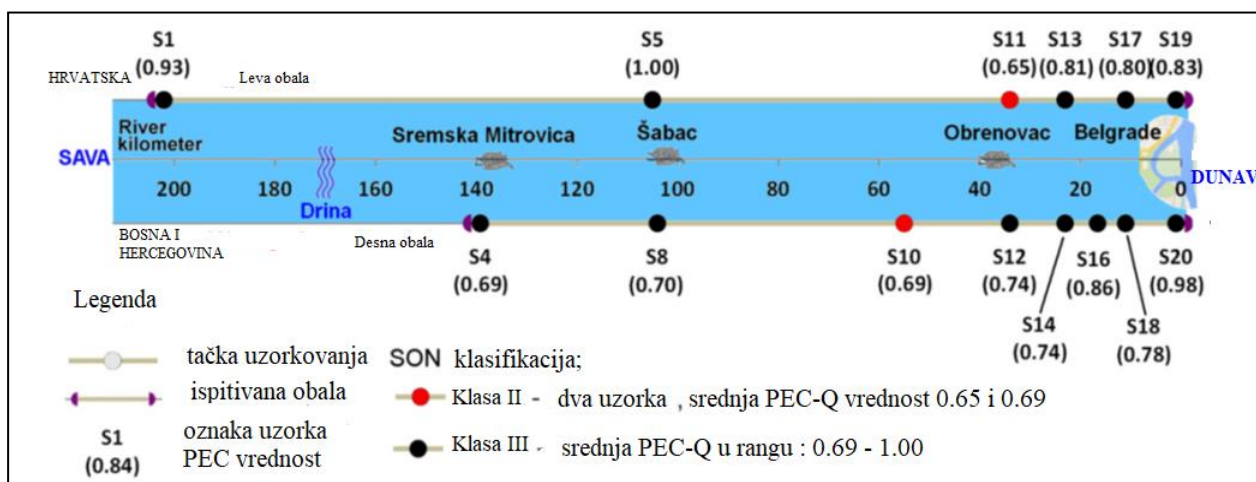


Slika 17. Uzorci sedimenata Dunava sa srednjim PEC-Q koeficijentom i rezultatima analize pomoću samoorganizujućih mreža (SON analiza)

Umereno kontaminirani uzorci (klase II) su prisutni na svim delovima Dunava. Uzorci iz nekih ranijih decenija poput 2002. su klase 3 i imali si srednji PEC-Q od 0,23 do 0,82. Uzorci OD 20 i OD 40, klasifikovani prema SON-u su klase I, netoksični.

Vrednosti PEC-a uglavnom su niže od onih dobijenih na istim lokacijama merenim 2012., 2016. i 2017.godine, izuzev Velikog Gradišta, OD26 i D26, gde su ostale nepromenjene.

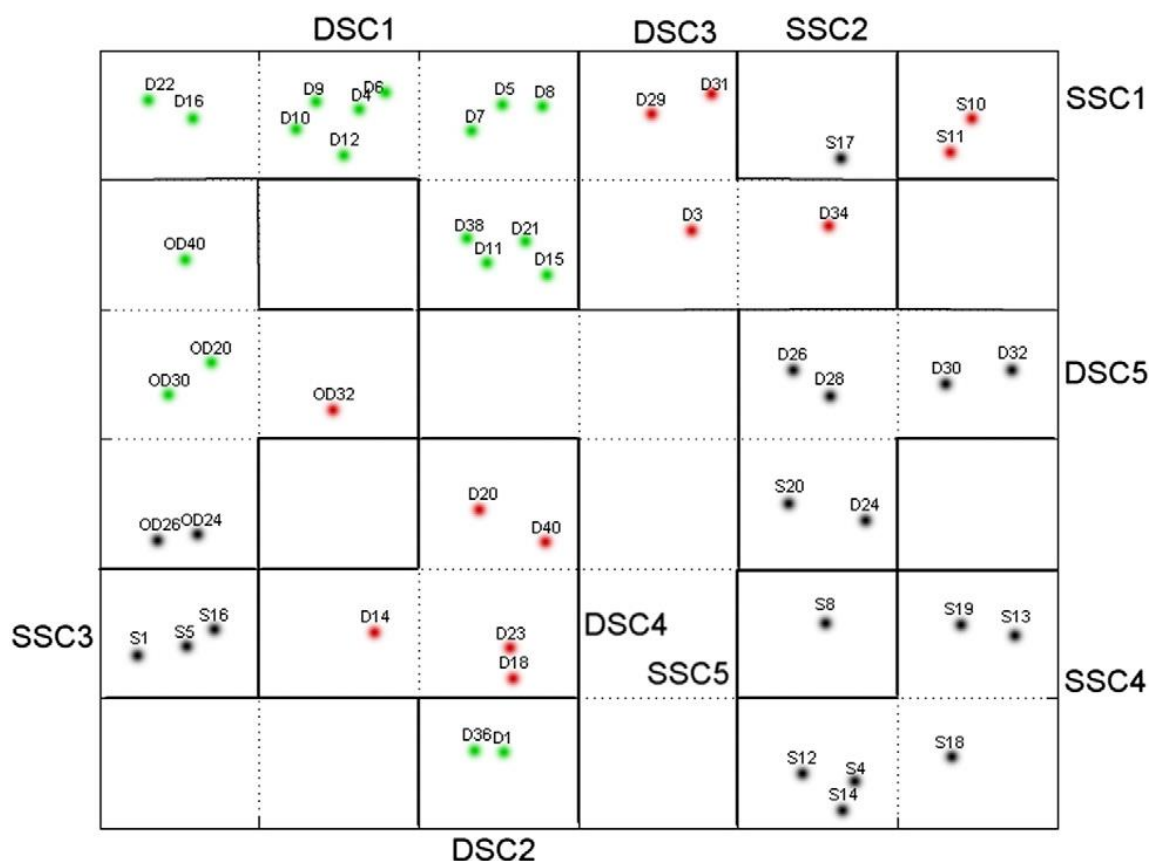
Posmatrajući klasifikacije sedimenata reke Save koji su dati na slici 18. prema SON modelu, razlikujemo 2 kategorije zagađenosti koje su prisutne: 1) umereno zagađena, Klase II, 2 uzorka savskog sedimenta koja su označena kao S10 (0,65) i S11 (0,69) i 2) visok nivo zagađenosti (Klasa III), u 12 uzoraka sa srednjim koeficijentom PEC-Q u rangu od 0,69-1,00. Ove vrednosti indikuju potencijalnu toksičnost predstavljenih uzoraka.



Slika 18. Uzorci sedimenata Save sa srednjim PEC-Q koeficijentom i rezultatima analize pomoću samoorganizujućih mreža (SON analiza)

#### 4.2.4. SOM multi kriterijalna klaster analiza

Na slici 19. dat je vizuelni prikaz samoorganizujućih mapa (SOM) dimenzija 6x6 kao što je prikazano. Očekuje se da će uzorci koji su susedi u klasterima imati slične karakteristike u pogledu sadržaja ispitivanih elemenata. Svi uzorci Dunava od 2002. su grupisani zajedno na levoj obali reke. Sa desne strane najzagađeniji uzorci sedimenta Dunava ispitivanih u 3 godine ispitivanja, su najzagađeniji na lokacijama (D24, D26, D28, D30 i D32) i napravljeni su kao odvojeni podklaster. Takođe, uzorak S20, ušće Save u Dunav, pripada ovom podklasteru. Drugi uzorci Dunava podeljeni su u 4 podklastera: u gornjem delu i u sredini toka. Uzorci savskog sedimenta su podeljeni u 5 podklastera: gornji deo, donji desni ugao i leva obala reke Save označena na lokacijama S1, S5 i S16 i odvojeni su kao poseban klaster.



Slika 19. Distribucija uzoraka na osnovu izmerenih vrednosti teških metala i formiranje klastera pomoću SOM modela

Posmatrajući multikriterijalnu analizu, mogu se uočiti razlike između sedimenata Dunava i Save. Na osnovu podataka SON-a i pozicije uzorka pomoću SOM modela (slika 19.), nekoliko podklastera uzoraka sedimenata Save i Dunava mogu biti istaknuti. Blizina uzoraka ukazuje na njihovu sličnost. Uzorci sa najmanjim nivoom teških metala i najmanjim m-PEC koeficijentom su grupisani u levom gornjem uglu (DSC 1). Većina njih je u gornjem toku Dunava, od 1425 km do 1171 km. 2 uzorka, uzeta sa leve obale, označeni sa D1 i D36 su u trećem kvadratu jedan pored drugog, na dnu (DSC 2) [68].

Uzorci sedimenata Dunava sa umerenim nivoima zagađenja čine 2 podklastera: podklaster DSC 3 (D3, D29, D31 i D34) i podklaster DSC 4 (D14, D18, D20, D23 i D40). Čak i većina uzoraka u ovom podklasteru imaju istu vrednost m PEC-Q (0,57-0,59). Ti uzorci su označeni sa sledećim oznakama (D14, D18, D23, D29, D31 i D34). SOM model ih je razdvojio u različitim delovima u skladu sa njihovom sličnošću. Najviše zagađenih sedimenata Dunava su uzimani sa desne obale na pozicijama između 1077 km i 956 km reke i oni su grupisani u podklaster DSC 5 (D24, D26, D28, D30 i D32).

U unutrašnjosti klisure Đerdapa na lokaciji reke Dunava nađene su 4 najzagađenije tačke (D26-Veliko Gradište, D28-Golubac, D30 Donji Milanovac i D32 Tekija), gde se većina istaloženog materijala nalazi duž 160 km ovog dela Dunava, koji predstavlja svojevrsni rezervoar [98]. Svi ovi uzorci su uzimani sa desne strane obale. Gornji deo klisure Đerdapa na 1077 km, je u nizvodnom delu ka granici sa Rumunijom, izvor najvećih zagađenja. Zbog klisure Đerdapa, protok Dunava je značajno smanjen u ovom delu i taloženje postaje sve veće kako se reka primiče klisuri. Đerdapska klisura postaje bitno mesto skladištenja sedimenata i polutanata. Dva uzorka sedimenata uzeta u donjem toku klisure Đerdapa imaju m PEC-Q 0,40 i 0,47 (D36 i D38) i pripadaju Klasi I, sa

obzirom da se većina metala taloži u rezervoaru. Gledajući sliku 19., ove dve lokacije nisu pozicionirane jedna prema drugoj, što ukazuje na razlike između njih. Uzorak D40 je uzet nizvodno od tačke D38 i pripada klasi II-srednje zagađenje, sa m PEC-Q od 0,64, gde je izražena emisija i akumulacija nekih elemenata uzetih na ovom mestu.

Treba naglasiti da uzorci uzorkovani 2012., 2016. i 2017. godine su grupisani na suprotnoj strani od uzoraka iz 2002.godine na istim lokacijama. Uzorci uzeti 2012., 2016. i 2017. godine imaju viši m PEC- Q nego oni iz 2002. Samo na lokaciji D26 i OD 26 imaju istu vrednost (2012.) i iznos m PEC -Q od (0,72), verovatno zbog različitog opterećenja ispitivanja elemenata, oni postaju različiti klasteri.

Što se tiče sedimenata reke Save oni prave 5 podklastera. U desnom gornjem uglu slike 19. su dva uzorka klase II, koji nose oznake S10 i S11 (podklaster SSC1), sa najmanjom m PEC-Q vrednosti, 0,69 i 0,65 respektivno. Blizu njih je uzorak S17, SSC 2, čiji m PEC-Q iznosi takođe 0,80 ali pripadaju klasi III. Sa leve strane (SSC 3), u kvadratu 7 su uzorci S1, S5 i S16, sa srednjim vrednostima PEC-Q, od 0,86-1,0. U donjem desnom uglu je smešteno 6 uzoraka (SSC 4), sa srednjim PEC-Q vrednostima u rangju od 0,69 do 0,83. Uzorak S20 je u istom kvadratu sa uzorkom Dunava D24, ali je sused uzorka S8. Ova 2 uzorka imaju najveće m PEC-Q vrednosti: S5 (0,98) i S20 (1,0).

#### 4.2.5. Multi kriterijalno rangiranje koristeći modele PROMETEJ i GAIA

U cilju razjašnjenja razlika između uzoraka, primenjena je metoda multikriterijalnog odlučivanja PROMETEJ i GAIA metoda je bila upotrebljena za grafičko prezentovanje rezultata i da se vidi značajni uticaj na PROMETEJ rangiranje. GAIA (Geometrijska analiza za interaktivnu pomoć) predstavlja dvodimenzionalnu grafičku reprezentaciju za odlučivanje problema koje alternative i njihovi doprinosi kriterijuma su simultano prikazani. Ovaj metod crta različite uzorke u dvo-dimenzionalnom prostoru upotrebljavajući PCA analizu (principal component analizu eng.-analiza glavnih komponenti).

Pored eksperimentalnih podataka, podaci za hipotetičke situacije su uključene, kada je koncentracija elemenata jednaka remedijacionoj vrednosti, dok je koncentracija drugih elemenata jednaka target vrednosti (Tabela 9.). Ovih 8 remedijacionih scenarija (SR) iz Tabele 8. su bili razmatrani u cilju kvantifikacije nivoa zagađenja prema kojima treba remedijacija da se izvede skladu sa zakonskom regulativom [65].

Takođe, tri potencijalne situacije su dodate: 1) svi elementi imaju koncentracije jednake target vrednosti (SR-target, odnosno ciljane vrednosti); 2) svi elementi imaju MDK vrednost (SR-MDK) i 3) svi elementi imaju koncentracije jednake nivou remedijacije (SR-RV). Ove situacije su korišćene za validaciju rangiranja potencijalnih scenarija. U Tabeli 10., a na osnovu [68], prikazane su alternativne Prometej programa.

Tabela 10. Remedijacioni i validacioni scenario upotrebljen za " kalibrisanje " za PROMETEJ [68].

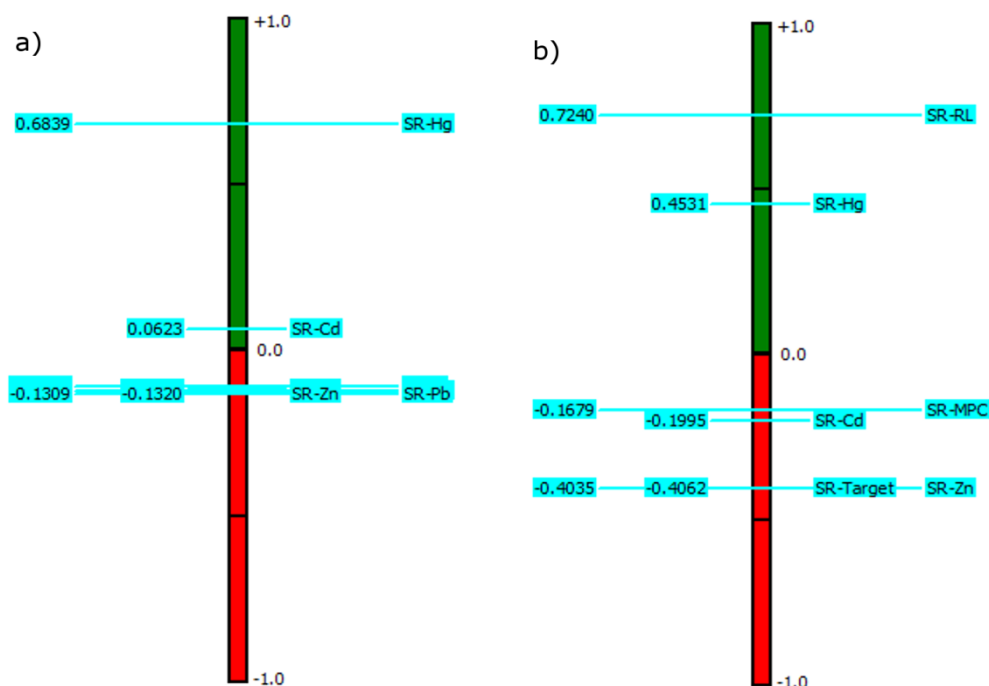
Remedijacioni scenario	Koncentracija (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	Hg	As
SR-As	85	0,8	140	36	35	100	0,3	<b>55</b>
SR-Cd	85	<b>12</b>	140	36	35	100	0,3	29
SR-Cr	85	0,8	140	36	35	<b>380</b>	0,3	29



SR-Cu	85	0,8	140	<b>190</b>	35	100	0,3	29
SR-Hg	85	0,8	140	36	35	100	<b>10</b>	29
SR-Pb	<b>530<sup>a</sup></b>	0,8	140	36	35	100	0,3	29
SR-Ni	85	0,8	140	36	<b>210</b>	100	0,3	29
SR-Zn	85	0,8	<b>720</b>	36	35	100	0,3	29
Validacioni scenario								
SR-Ciljana vrednost	85	0,8	140	36	35	100	0,3	29
SR-MDK	310	6,4	430	110	44	240	1,6	42
SR-RV	530	12	720	190	210	380	10	55

<sup>a</sup> boldovane vrednosti pokazuju remedijacione koncentracije

Rangiranje predviđenih događaja su prikazane na slici 20a i validacija prikazana na slici 20b.



Slika 20. Rangiranje a) remedijacioni scenario b) validacioni scenario

Na slici 20a) mogu se zapaziti 4 različita nivoa zagađenja:

- 1) ozbiljno zagađen, iznad SR-Hg, sedimenti za hitnu remedijaciju
- 2) zagađen, između SR-Hg i SR-Cd, sedimenti za remedijaciju
- 3) umereno zagađeno, između SR-Zn i SR-Cd, sedimenti za kontinualni monitoring
- 4) nezagađeni sediment, ispod SR-Zn.

Validacija je pokazala da remedijacioni scenario SR-Zn je jednak ciljanom scenariju SR-target (Slika 20.b), gde se potvrđuje da SR-Zn nivo može biti prihvaćen kao nivo nezagađenosti sredine. Remedijacioni scenario SR-Cd je blizu SR-MDK, što ukazuje da sedimenti rangirani ispod SR-Cd mogu smatrati srednje zagađenim, dok su oni rangirani iznad SR-Cd su jako zagađeni. Činjenica da

SR-RV (scenario remedijacione vrednosti) je rangiran iznad scenarija SR-Hg, indikuje da ovaj nivo zagađenosti (SR-Hg) može biti iskorišćen kao upozorenje za ozbiljnu zagađenost sedimenata, koji zahteva hitnu remedijaciju (Slika 20.b). Takođe, podaci za 3 scenarija su uključeni u PROMETEJ, remedijacioni nivo za Hg, Cd remedijacioni nivo i remedijacioni nivo Zn. Postavke težina i remedijacioni nivoi prikazani su u Tabeli 9.

Rangiranje uzoraka pomoću metode PROMETEJ, na osnovu pretpostavljene metodologije za određivanje nivoa zagađenosti sedimenta, je prikazano u Tabeli 11 [68]. Zaključujemo, da 2 uzorka, S8 i S20 su preporučljivi za remedijaciju (pozicionirani između nivoa remedijacije Cd i nivoa remedijacije Hg), uzimajući u obzir trenutni sadržaj i doprinos svih ispitivanih teških metala. Na osnovu definisanih kriterijuma srpske nacionalne regulative [65], ovi sedimenti nisu preporučeni za remedijaciju. Umereno zagađeni sedimenti su između nivoa vrednosti remedijacije Cd i nivoa vrednosti remedijacije Zn i zabeleženi su u 9 uzoraka sedimenata reke Save, 4 uzorka sedimenata reke Dunav u uzorcima 2012, 3 uzorka sedimenata Dunava u uzorcima iz 2016. i 2017.godine i 5 uzoraka u sedimentima Dunava iz 2002. 30 uzoraka sedimenata su ispod nivoa remedijacije cinka i nisu zagađeni, 3 uzorka sedimenata Save (S1, S5 i S17) i stari uzorak sa reke Dunav (OD40) i 26 uzoraka sedimenata Dunava ispitivanih 2012.godine. Slična situacija je zabeležena i uzorcima sedimenata ispitivanih tokom 2016. i 2017. godine.

Tabela 11. PROMETEJ rangiranje uzoraka sedimenata Dunava i Save [68].

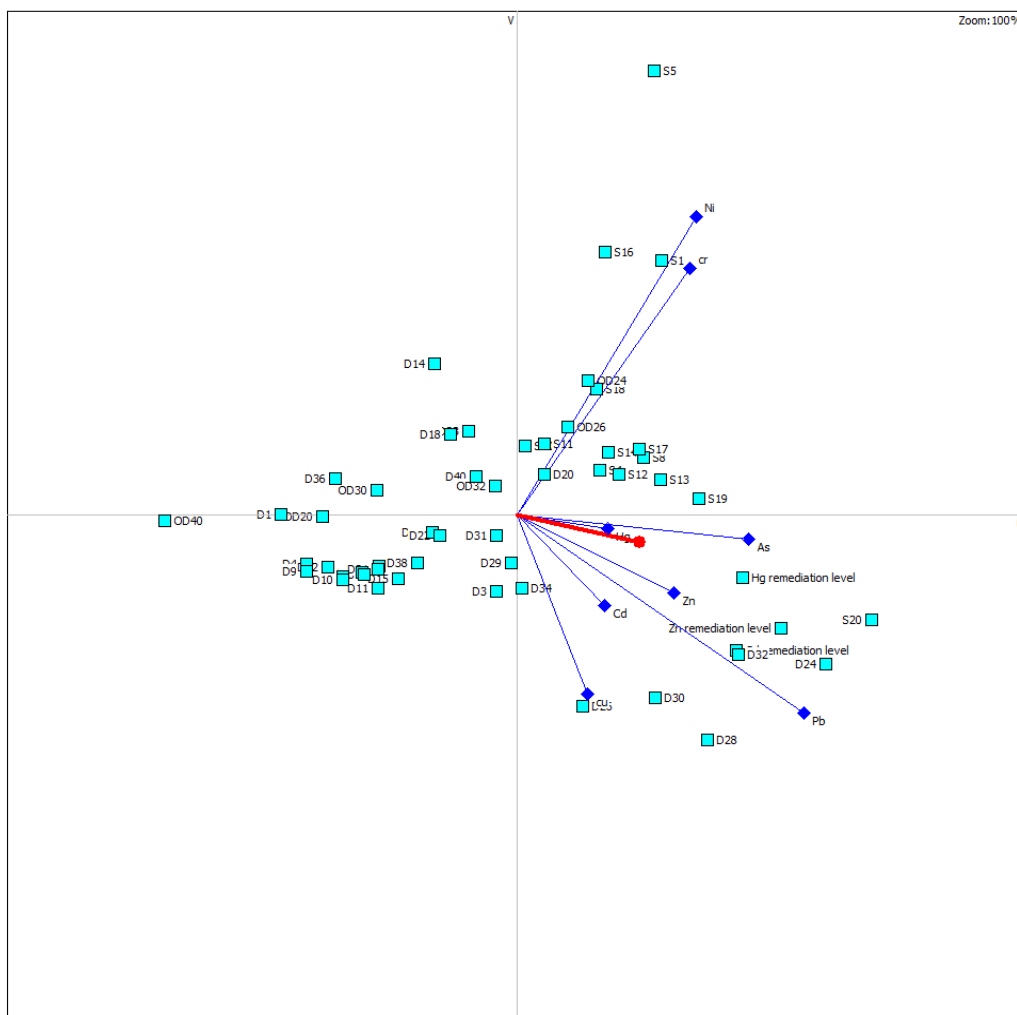
Predložena akcija	Zagađeni sedimenti			Nezagađeni sedimenti		
	Rang	Uzorak	Phi	Rang	Uzorak	Phi
	<i>Hg nivo remedijacije</i>		<i>0,7182</i>	<i>Zn nivo remedijacije</i>		<i>-0,0316</i>
<i>Remedijacija</i>	1	S8	0,2850	18	D3	-0,0359
	2	S20	0,1790	19	D29	-0,0366
	<i>Cd nivo remedijacije</i>		<i>0,1417</i>	20	S17	-0,0372
	3	S19	0,0662	21	D20	-0,0372
	4	S13	0,0641	22	S1	-0,0411
	5	D24	0,0601	23	D34	-0,0411
<i>Kontinualni monitoring</i>	6	S12	0,0344	24	D31	-0,0437
	7	S14	0,0312	25	D40	-0,0443
	8	D32	0,0280	26	D14	-0,0444
	9	S18	0,0274	27	D18	-0,0464
	10	S4	0,0241	28	D23	-0,0472
	11	D30	0,0143	29	D11	-0,0482
	12	S11	0,0099	30	D22	-0,0506
	13	D28	0,0096	31	D38	-0,0532

14	S10	0,0076	32	D16	-0,0551
15	S16	-0,00214	33	D15	-0,0558
16	D26	-0,0273	34	D21	-0,0586
17	S5	-0,0284	35	D7	-0,0596
			36	D8	-0,0618
			37	D10	-0,0646
			38	D5	-0,0646
			39	D6	-0,0674
			40	D12	-0,0688
			41	D9	-0,0691
			42	D1	-0,0713
			43	D4	-0,717
			44	D36	-0,0734

---

Italizovani brojevi predstavljaju vrednosti za referentni scenario

Uzorci Dunava sa koncentracijom Cu većom od remedijacione vrednosti ( $190 \text{ mg kg}^{-1}$ ), D26 i D28, na osnovu predložene metodologije se rangiraju kao nezagađeni ili umereno zagađeni, respektivno. Treba naglasiti da su samo 4 uzorka, uzeta 2012. na lokaciji Ram (D24) i klisure Đerdapa (D28, D30 i D32) umereno zagađena. Većina uzoraka uzetih 2002. (OD20, OD24, OD26, OD30 and OD32), kao i uzorci D30 i D32 iz 2016. godine i D28, D30 i D32 iz 2017.godine, pripadaju istoj klasi ali su rangirani kao manje zagađeni. Ova istraživanja su pokazala da se nivo zagađenja na nekim lokacijama smanjio, pa tako lokacije D20 i D26 nisu zagađene u svim poslednjim godinama ispitivanja. Svakako interpretacija GAIA, kao deskriptivni alat, obezbeđuje grafičku prezentaciju rezultata dobijenih metodom PROMETEJ. Kvadratni oblici predstavljaju varijable u GAIA analizi (teški metali). Posmatrajući rezultate uzoraka sedimenata Dunava zapažamo da skoro svi elementi koji imaju mali sadržaj metala su locirani na levoj obali reke. Uzorci na levoj strani, bliži Y osi, imaju veće nivoe koncentracija teških metala od onih koji su pozicionirani daleko od osa. Klasterovanje uzoraka, slično onim kojim su dobijeni pomoću SOM mapa, ali detaljnije, može se primetiti. Na levoj strani na X osi je D1. U donjem levom kvadrantu su sledeće tačke sedimenata Dunava prema [68], 1) D4-D11, D12, D15, D21 i D38; 2) D16, D22; 3) D3, D29, D31 i D34 su grupisane.



Slika 21. GAIA-Grafička interpretacija rezultata sedimenata Dunava i Save

U levom gornjem kvadratu je prikazana grupa uzoraka sa sličnim rezultatima: 1) D36, blizu D1, slično kao što je dobijeno na grafiku SOM mapa u klasteru DSC 2; 2) D14 3) D18 i D23; 4) D40.

Poslednja 4 uzorka pripadaju podklasteru DSC 4 i SOM grafiku. Uzorci sa lokacije D20 koji su uzeti blizu Smedereva, tačnije na lokaciji gde je pozicionirana Železara Smederevo, imaju takve koncentracije i na osnovu SOM-a da pripadaju podklasteru DSC 4. Rezultati na ovoj lokaciji se značajno razlikuju od drugih uzoraka uzimanih na lokacijama Dunava i slični su velikom broju uzoraka sedimenata Save zbog visokih sadržaja koncentracija Ni i Cr kao i uzorak D40.

Za najzagađenije uzorke sedimenata Dunava koji pripadaju podklasteru DSC5, SOM: D24, D26, D28, D30 i D32 su karakteristične visoke koncentracija i značajna korelacija postoji između Pb, Cd, Cu, Zn i As (GAIA grafik, Slika 21.) Uzorak D24 je uzet na lokaciji Ram, nizvodno od termoelektrane Kostolac i odlagališta pepela koje je smešteno blizu obale Dunava. Uzorak sedimenta Dunava D24 je sličan uzorku S20 sedimenta reke Save (uzorkovano na tački gde se Sava uliva u Dunav). Ovakva sličnost je dobijena i na SOM grafiku. Na pozicijama reke Dunav (Djerdap I na 943 km i Djerdap II 863,4 km), kompleks brana lociran na pograničnom području Rumunije i Srbije, snažno utiču na Dunav, deleći ga na gornji i donji deo [100]. Brane značajno uzrokuju usporevanje brzine protoka, podizanje nivoa vode i povećanje rečnih sedimenata [101].

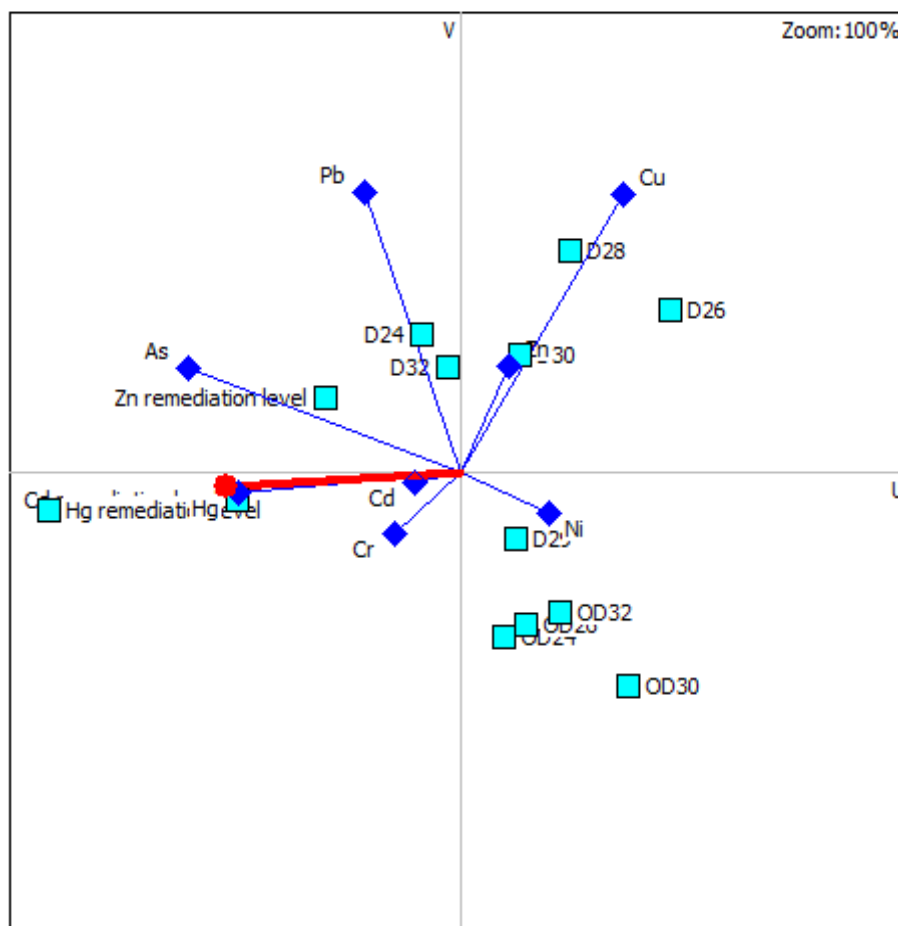
Trinaest uzoraka sedimenata Save su smešteni u desnom gornjem kvadrantu, a takođe su neki od njih po rezultatima bliski jedni drugima i iskazuju određene sličnosti. Za uzorke S10 i S11 je karakteristično sledeće: (i) najmanja m PEC-Q vrednost u poređenju sa drugim uzorcima sedimenata Save; (ii) nema značajne korelacije između sedimenta (iii) SON ih klasifikuje kao umereno zagađenje.

Sa slike 21. uočava se snažna korelacija između Ni i Cr u uzorcima sedimenta reke Save (S1, S5 and S16) i ove lokacije imaju najveće koncentracije ovih elemenata. Štaviše, ove 3 lokacije sa reke Save formiraju svoj podklaster (SSC3), kao to je i pokazano na slici 19. Drugih 6 uzoraka sedimenta reke Save, grupisanih zajedno (slika 19.) čine podklaster (SSC4) na grafiku GAIA: S4, S12, S13, S14, S18 and S19. Svi ispitani elementi su korelisani u ovim uzorcima. Uzorak S17 (SSC2), mada je na grafiku SOM blizu SSC1 (S10 i S11), na GAIA grafiku je između uzoraka S11 i S16, zbog relativno visokog sadržaja Ni i Cr (kao što je u uzorcima S11 i S16) i mali sadržaj drugih elemenata (kao u uzorcima S10 i S11).

Za lokaciju S20 je karakteristična da ima najvišu koncentraciju teških i toksičnih metala (As, Zn, Pb, Cd, Cu i Hg) ali u poređenju sa drugim uzorcima, relativno mali sadržaj Ni i Cr, što određuje njegovu poziciju na GAIA grafiku. Ovaj uzorak je pozicioniran blizu uzorka D24 na Dunavu, na oba grafika (SOM and GAIA) pokazujući sličnu korelaciju ispitivanih elemenata u njima.

Uzorci sedimenata Dunava poreklom iz klisure Đerdapa duge 118 km i sedimenti reke Save prikazani su odvojeno na GAIA graficima 22. i 23., respektivno. GAIA vizuelna prezentacija omogućava bolji uvid u promenu distribucije teških metala uzoraka Dunava uzetih 2002. godine u poređenju sa uzorcima uzetim u periodu od 2012. do 2017. Dok su uzorci sa oznakama OD 24 i OD 26 sadržali visoke koncentracije Ni i Cr (grupisani zajedno u SOM grafiku), nivo ovih metala u uzorcima D24 i D26 u periodu tokom 2012, 2016. i 2017. je značajno manji, mada je povećana koncentracija arsena, bakra, žive i cinka (uzorak D24), kao i bakra i olova u uzorku D26 prema[68], najviše su uticali na korelaciju ovih elemenata. Koncentracija Cd bila je  $4,03 \text{ mg kg}^{-1}$  (OD 20), dok je 2012. bila  $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$  (D20) ili za 10% veća 2017. na lokacijama D20.

U uzorku OD 26 koncentracija Cd, Cr i Hg je viša nego na lokaciji D26. Koncentracija Hg je bila najniža zadnjih godina ispitivanja na lokaciji D26.

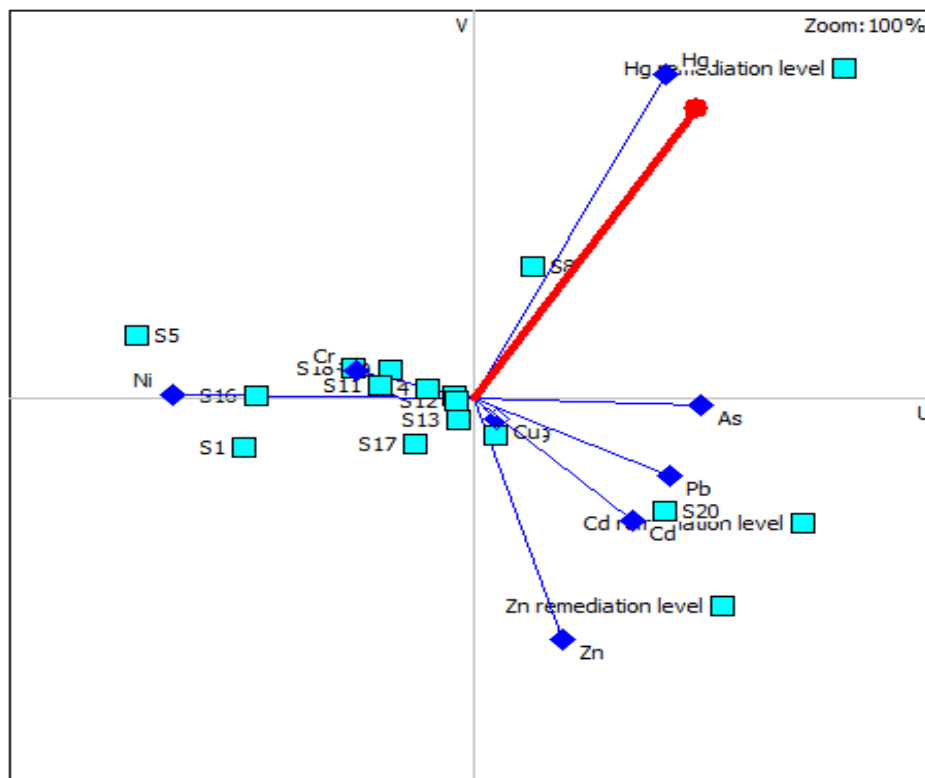


Slika 22. GAIA grafik za uzorke sedimenata poreklom iz klisure Đerdapa

Analizirajući sedimente reke Save, primećene su visoke koncentracije ispitivanih elemenata, izuzev Cu i Cr, na osnovu dužine ose elemenata (Slika 23.). Sa druge strane, za Dunav je karakterističan relativno uzan raspon varijacija između Cd, Cr i Ni (Slika 22.).

Gledajući Sava GAIA grafik vidljivo je da uzorak S8 obogaćen sa Hg i Cd (remediation level-nivo remedijacije), pa se i na osnovu Slike 21. činilo da je položaj uzorka S8 sličan poziciji uzorka S17. Štaviše, ovi uzorci pripadaju vrlo udaljenim klasterima na SOM grafiku, SSC2 (S17) and SSC5 (S8). Kao što je već rečeno, S20 Kapetanija Beograd sadrži visoke koncentracije As, Cd, Cu, Pb i Zn. Koncentracija Ni i Cr opada redom u nizu S5, S1, S16. Uzorak S1 Jamena na ulazu Save u Republiku Srbiju sadrži visoke koncentracije Zn, dok je koncentracija ostalih elemenata među najnižim vrednostima sedimenata uzorkovanim na reci Savi. Uzorak S18, u SSC4 klasteru na SOM grafiku je različit od drugih uzoraka iz klastera jer sadrži visoke koncentracije Cr, Hg i Ni. Uzorci S13 i S19 sadrže uglavnom arsen, kadmijum, hrom, olovo i živu, dok S4, S12 i S14 [68] imaju skoro sve elemente na nivou umerene zagađenosti, izuzev Cr. Slični ovim uzorcima su S10 i S11, na SOM slici pozicionirani u klasteru SSC1 i gornjem desnom uglu. Ovi uzorci imaju malu koncentraciju Cr i As, dok je koncentracija ostalih elemenata slična lokacijama S4, S12 i S14. Na lokaciji S17 i lokacijama S10 i S11 zabeležene su visoke koncentracije As, manje Cd i najmanje koncentracije Hg. Najugroženije tačke sedimenta Save jesu na lokacijama S8 Sava nizvodno od Šapca i S20 Kapetanija.

Dugogodišnji uticaj hemijske industrije na reci Savi u Šapcu odrazio se lošim kvalitetom sedimenta na ovoj lokaciji, kao i na lokaciji S20 gde je izraženo dugogodišnje opterećenje teškim metalima. Lokacije S8 i S20 po ovom istraživanju predstavljaju mesta na kojima treba da se vrši remedijacija.



Slika 23. GAIA grafik za uzorke sedimenta poreklom iz reke Save

U Tabeli 12. prikazane koncentracije teških metala u sedimentima reka Dunava i Save u višegodišnjim ispitivanjima i istraživanjima rađenim u zemljama kroz koje protiču.

Za Dunav su prikazane lokacije od Nemačke do ulivanja u Crno more, istraživanja rečnih sedimenta obavljena u susednoj Mađarskoj na Dunavu, kao i prethodna istraživanja sprovedena od Smedereva do Radujevca sa posebnim osvrtom na uticaje Hidroelektrana Đerdap I i II.

Za sedimente reke Save u Tabeli 12. prikazane su vrednosti nađene tokom ispitivanja obavljenih 2012., 2016. i 2017. godine kao i istraživanja duž čitavog Savskog basena od Slovenije preko Hrvatske do ulivanja Save u Dunav.

Neophodno je napomenuti da su najveće koncentracije teških metala u sedimentima Save zabeležene u Srbiji. Takvi rezultati nisu neočekivani sa obzirom na probleme sa kojima se naša zemlja suočavala poslednjih 30 godina i ulaskom Slovenije i Hrvatske kasnije u Evropsku uniju. Ove dve zemlje su i direktivama Unije bile primorane da ulože u zaštitu vodotokova, priobalja i akvatičnih ekosistema. Mada su i neke lokacije na Savi tokom 2007. godine u Hrvatskoj beležile povećane koncentracije teških metala u industrijskim delovima Hrvatske. Ono što mi moramo kao zemlja učiniti jeste da poboljšamo kvalitet sedimenta na reci Savi naročito na lokacijama Sremske Mitrovice i Beograda, a posebno Šapca. Tu se moramo suočiti i sa prirodnim uticajima poput poplava koje su pogodile Bosnu, delove Hrvatske i nažalost Srbiju 2014.godine čime se uvek naruši kvalitet sedimenta usled izlivanja kanala, stvaranja muljeva i degradacije zemljišta naročito na

području grada Obrenovca i njegove okoline. Upravo poplave su doprinele da se naruši kvalitet sedimentata i nanese velika šteta kako ljudskoj populaciji tako i biljnom i životinjskom svetu.

Tabela 12. Sadržaj teških metala ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u sedimentima Dunava i Save u Srbiji i svetu

Hemijski element	Dunav <sup>a</sup>	Dunav <sup>b</sup>	Dunav <sup>c</sup>	Dunav <sup>d</sup>	Sava <sup>e</sup>	Sava <sup>f</sup>
Pb	19,4-40,9	13,7-85	n.d.-41,1	35,1-178	37,1-140	36,7-91,39
Cd	2,12-4,03	n.d.-1,33	0,72-1,95	0,1-8,1	0,5-3,1	0,25-0,59
Zn	49,4-389	61,5-894	23-198	64-436	81,5-420	23,46-101,48
Cu	17,8-57,6	7,8-177	n.d.-105	30,2-195	26,1-53,1	10,23-94,84
Ni	23,7-116	n.d.-62,0	5,1-69,2	36,7-127	47,1-152	10,82-177,86
Cr	51,8-112	7,7-62,7	9,8-101	27,5-99,7	35,7-124	8,51-116,32
Hg	-	0,02-1,36	0,06-1,44	0,1-1,15	0,7-1,7	-
As	-	7,4-24,6	n.d.-28,5	5,9-37,1	12,9-27,4	5,72-21,70

<sup>a</sup> Sedimenti reke Dunav od Smedereva do Radujevca [74].

<sup>b</sup> Sedimenti reke Dunav kroz Mađarsku, 2006.-2012. [102].

<sup>c</sup> Sedimenti reke Dunav, od Nemačke do Crnog mora, 2013.godine [103].

<sup>d</sup> Rezultati sedimentata Dunava uzorkovanih 2012.,2016. i 2017.godine na lokaciji kroz Srbiju

<sup>e</sup> Rezultati sedimentata Save uzorkovanih 2012.,2016. i 2017. godine na lokacijama kroz Srbiju

<sup>f</sup> Rezultati sedimentata Save uzorkovanih 2014. godine na lokacijama Save, od Slovenije do Srbije [104].

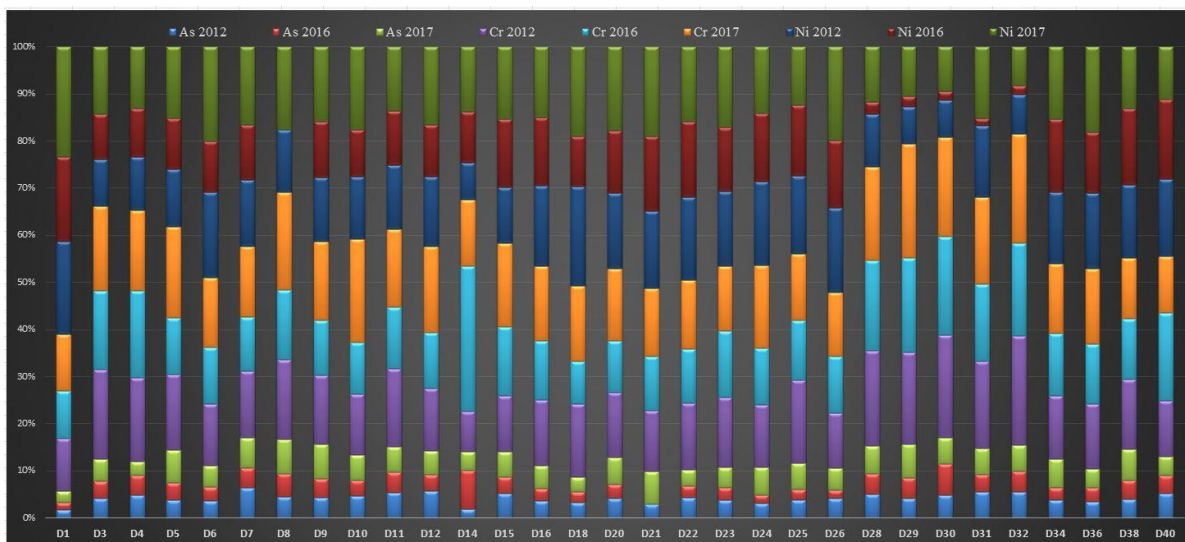
n.d.-nije detektovan

#### 4.2.6. Distribucija teških metala na ispitivanim lokacijama

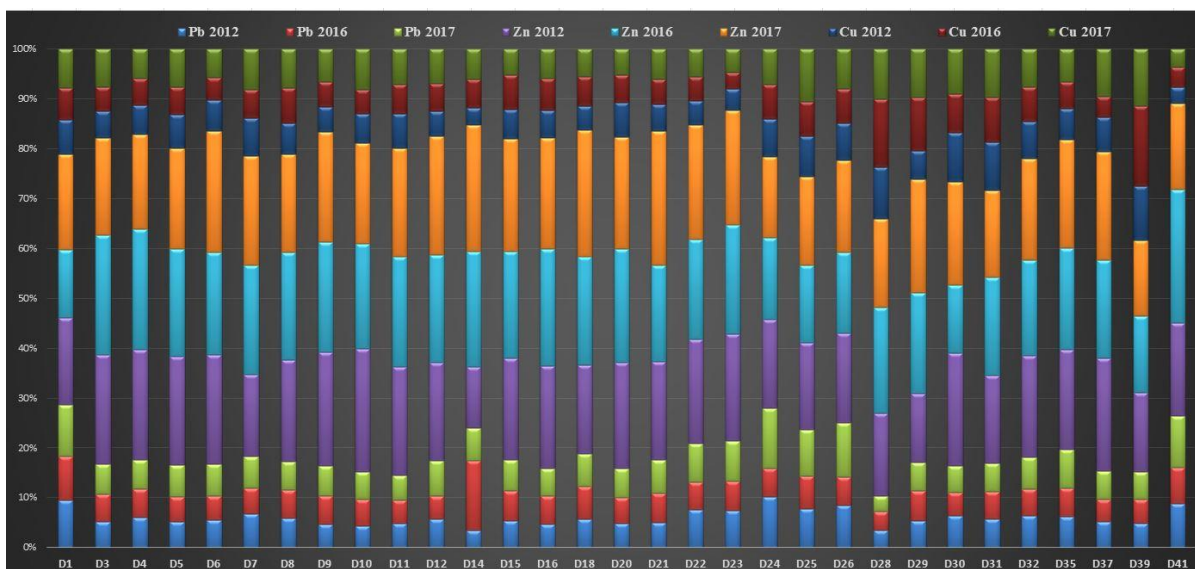
Na slikama 24. do 29. prikazane su distribucije teških metala i metaloida na ispitivanim lokacijama sedimentata Dunave i Save. Svih 8 ispitivanih metala i metaloida na uzorkovanim lokacija ucrtano je u dijagrame i prikazane su koncentracije teških metala po profilima i godinama uzorkovanja.

Taksativno su navedene godine uzorkovanja u vertikalnim stubovima koji predstavljaju pojedinačno svaki profil uzorkovanja. Primećuje se da nema velikih odstupanja u nađenim koncentracijama teških metala. Na osnovu prikazane distribucije može se zapaziti kako su se menjale koncentracije pojedinih metala po godinama uzorkovanja, bilo da je trend rasta ili smanjenja. Radi bolje preglednosti dijagrami su urađeni u kombinacijama sa po 3 ili 2 metala u nizu. Svaka godina ispitivanja ima svoju boju i oznaku profila. Koncentracije teških metala u gornjim tokovima Dunava bile su niže nego u donjem delu ka Rumuniji. Koncentracije Zn su bile najviše od svih ispitivanih elemenata. Koncentracije As, Cd i Hg su u sve 3 godine ispitivanja istog reda veličine na uzorkovanim profilima.

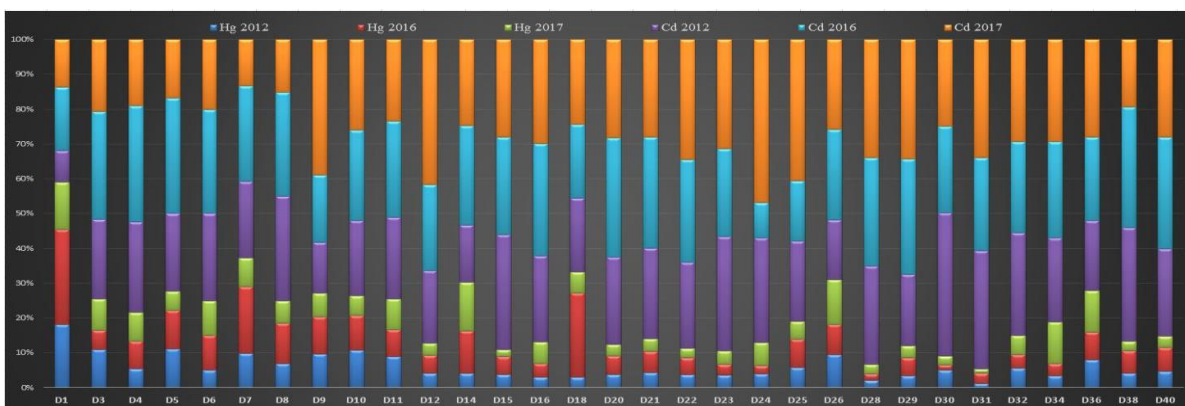




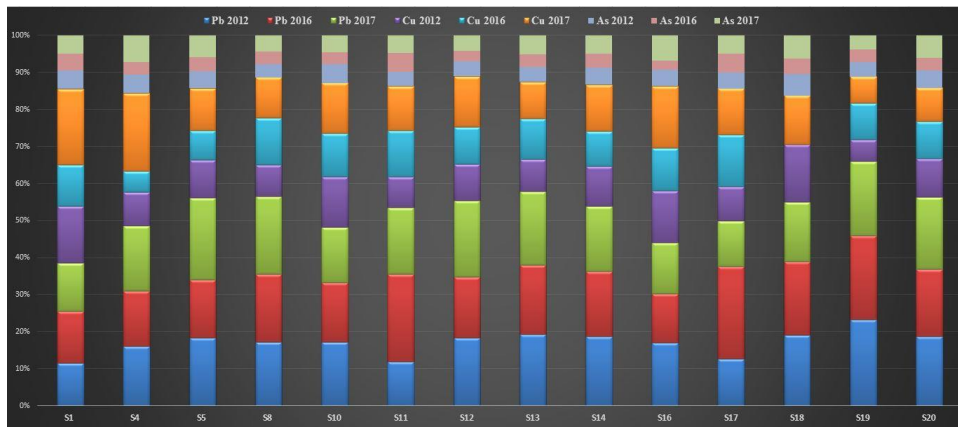
Slika 24. Prostorna i vremenska distribucija teških metala po profilima i godinama uzorkovanja-Dunav (As, Cr, Ni)



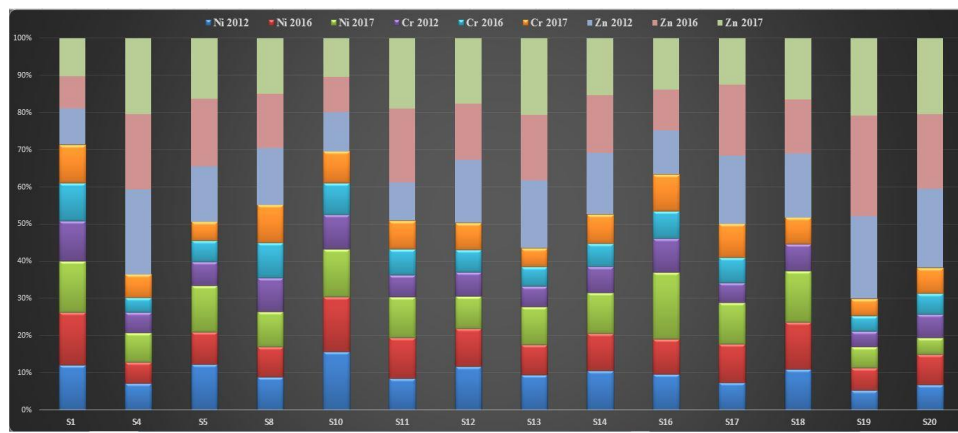
Slika 25. Prostorna i vremenska distribucija teških metala po profilima i godinama uzorkovanja-Dunav (Pb, Zn, Cu)



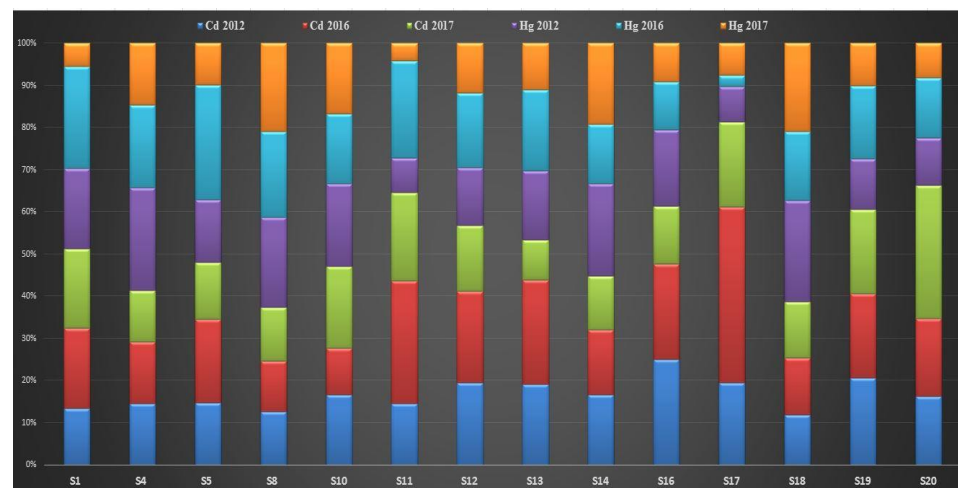
Slika 26. Prostorna i vremenska distribucija teških metala po profilima i godinama uzorkovanja-Dunav (Hg, Cd)



Slika 27. Prostorna i vremenska distribucija teških metala po profilima i godinama uzorkovanja-Sava (Pb, Cu, As)



Slika 28. Prostorna i vremenska distribucija teških metala po profilima i godinama uzorkovanja-Sava (Ni, Cr, Zn)



Slika 29. Prostorna i vremenska distribucija teških metala po profilima i godinama uzorkovanja-Sava (Cd, Hg)

### **4.3. REZULTATI i DISKUSIJA - PAH-ovi u rečnom sedimentu**

#### **4.3.1. Metoda multi-kriterijalne analize i statistička obrada ispitivanih sedimenata na koncentracije policikličnih aromatičnih ugljovodonika**

Obrada dobijenih rezultata policikličnih aromatičnih ugljovodonika u sedimentima vršena je pomoću metode odziva površine (na engleskom response surface model) ili skraćeno RSM model. Model je razvijen od strane Box-a i saradnika [105, 106].

RSM model je dizajniran tako da preko matematičkih, statističkih i grafičkih tehnika mogu da se rešavaju problemi u kojima je cilj da se optimizuje odziv sistema funkcije Z ili procesa korišćenjem i korelacijom nezavisnih promenljivih. Površina odziva (response surfaces) predstavlja određene analitičke funkcije, koje se najčešće aproksimiraju polinomom određenog stepena.

U zavisnosti od broja ulaznih promenljivih, veza između ulaza (x, y...) i odziva funkcije (z) može biti predstavljena u 2D, 3D ili više dimenzionalnom prostoru i predstavlja sekvencijalni proceduru.

RSM model je pogodan jer daje vezu između svih promenljivih koji učestvuju u određenom procesu i menjanjem uslova procesa, pa i optimizovanju i analiziranju analitičkih metoda. Model daje jasnu grafičku interpretaciju koja omogućava da se bolje sagleda eksperiment ili analiza. Ovakva vrsta modela ne zahteva veliki broj analiza i sa malim brojem odabranih uzoraka može se doći do željenog rezultata i izraditi modelovanje i statistički izvršiti obrada dobijenih rezultata. Ovakav dizajn modela za PAH-ove je znatno povoljniji za dobijanje zavisnosti ispitivanih parametara i prikazuje preciznije korelacije nego koristeći SOM i SON klasifikaciju.

Pri izradi samog modela koristi se nekoliko vrsta dizajna najčešće Box-Blenkhen dizajna, Doelertovog dizajna, dvodimenzionalnog ili trodimenzionalnog modelovanja. Koristi se na svim poljima (od industrije, poljoprivrede, medicine, elektronike i električnih ispitivanja, hemije, validacije analitičkih metoda, eksperimentalnih istraživanja, procesima uklanjanja određenih kontaminanata sa zagađenih lokacija i sl.).

#### **4.3.2. Modelovanje varijabli koje utiču na vezivanje PAHova na sedimentu**

Zavisnost sadržaja PAH-a u sedimentu prema ranijim istraživanjima [107-109] je u neposrednoj vezi sa tipom zemljišta ili sedimenta. Kao opredeljujuće varijable autori [107-109] navode sadržaj organske materije, sadržaj gline i pH vrednost zemljišta ili sedimenta. U cilju određivanja opredeljujućih varijabli od kojih zavisi vezivanje PAH-a za sediment u radu su korišćeni rezultati istraživanja za koje se prema ranijim istraživanjima smatra da imaju najveći uticaj.

Metodom odzivnih površina RSM (eng. response surface methodology) i korišćenjem komercijalnog softvera Desing expert 9 izvršeno je ispitivanje uticaja ulaznih varijabli na količinu PAH u sedimentu.

Rezultati istraživanja, ulazne varijable: varijabla A: sadržaj gline u sedimentu, varijabla B: sadržaj organske materije u sedimentu i varijabla C: pH vrednost sedimenta, uzete su kao opredeljujuće za odgovor – sadržaj PAH-a u sedimentu.

Ubacivanjem rezultata ispitivanja u tri faktorski D-optimalni model izvršili smo ocenjivanje uticaja pojedinih promenljivih varijabli. Međutim, teško je predvideti optimalne reakcione uslove iz prethodnih rezultata usled mogućih interakcija između različitih nezavisnih varijabli koje su uključene u adsorpcione reakcije u sedimentu [110].

Statistički programi su korisni da pomognu u uspostavljanju dizajna eksperimenta koristeći metodologiju odzivnih površina (RSM) za razvoj matematičke funkcije koja se odnosi na odgovor sa različitim prediktorima i za dobijanje optimalnih uslova koji maksimiziraju željene rezultate sa velikom poželjnošću [110].

#### 4.3.3. Statistička analiza

Tabela 13. prikazuje trifaktorski D-optimalni dizajn sa eksperimentalnim rezultatima sadržaja: gline, organske materije, pH vrednostima i sadržaja PAH-a u sedimentu. Ovaj model je dizajniran prema razvijenom kvadratnom statističkom modelu.

Pošto je proces adsorpcije na sedimentu veoma složen uzima se da je fiksna koncentracija PAH-a u vodi, a druge promenljive koje utiču na adsorpcioni proces korišćene su u statističkom dizajnu eksperimenta.

Na taj način, možemo predstaviti razvijeni kvadratni model adsorpcije PAH-a iz rečne vode na sedimentu preko kodiranih faktora kao:

$$S_{PAH}=2,88-0,84A+0,96B+0,84C+6,67AB+4,48AC-4,07BC-4,23A^2-2,99B^2-0,50C^2 \quad (1)$$

U jednačini (1)  $S_{PAH}$  predstavlja sumu ukupnih koncentracija nađenih PAH-ova u sedimentu izraženih u  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

U ovom modelu negativni koeficijenti su odgovarali nepovoljnim efektima vezivanja (adsorpcije) PAH-a na sedimentima A, BC,  $A^2$  i  $B^2$  dok su pozitivni koeficijenti odgovarali povoljnim efektima za adsorpciju PAH-a na sediment za B, C, AB, AC. Parametri sa koeficijentima bliži nuli pokazali su manji efekat na adsorpciju PAH-a na sedimentu od onih sa većim koeficijenatom kod iste veličine promene tog određenog faktora. Tako,  $C^2$  nije značajno uticao na adsorpciju PAH-a na sedimentu kada su se ovi faktori u skladu sa tim promenili. Vrednosti pH u sedimentima varirale su od 7,95-8,6, organske materije od 2,4%-6,75%, ukupnog organskog ugljenika od 1,1%-4,54% i gline 19,4 do 36%.

Tabela 13. Prikaz tri faktorskog D-Optimalnog dizajna u modelu odzivnih površina -(RSM) modelu za adsorpciju PAH-a na sedimentu

Tačka	A Sadržaj gline (%)	B Sadržaj organske materije- OM (%)	C pH vrednost sedimenta	$S_{PAH}$ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
1.	19,4	5,45	7,95	383
2.	19,45	7,7	7,9	670
3.	19,6	3,3	8,15	693
4.	19,75	4,35	7,82	222
5.	20,7	6	7,7	798
6.	20,75	6,75	8,45	827

7.	21,02	5,55	8,1	551
8.	21,4	4	8,1	219
9.	21,7	4,95	8,1	576
10.	21,77	4,5	8,1	617
11.	22,4	5,7	8,1	900
12.	22,4	3,9	8,15	512
13.	22,7	6,14	8,18	841
14.	23,1	5,2	7,9	242
15.	23,1	3,9	7,95	285
16.	23,2	3	7,95	660
17.	23,3	4,8	7,95	656
18.	23,7	6,7	8,2	36,1
19.	24,6	4,2	8,11	561
20.	24,7	5,8	8,6	1627
21.	25,1	4,15	8,11	852
22.	25,1	5	7,9	692
23.	26	4,6	7,9	218
24.	26,1	5,1	8,2	983
25.	26,5	4	7,78	657
26.	26,7	6,1	8,15	897
27.	26,7	4,3	7,9	1217
28.	27,4	6,7	8,4	1407
29.	27,6	3,4	8,2	788
30.	27,7	4,52	8,34	509
31.	27,8	3,15	7,98	471
32.	28,1	6	7,7	734
33.	28,1	4,9	7,9	748
34.	28,7	6	7,7	618
35.	29,19	6,94	8,15	548

36.	29,7	6,8	8,11	1534
37.	30,9	2,65	8,2	751
38.	31,1	6,1	8,12	808
39.	32,4	5,7	8	109
40.	34	2,4	8,3	20
41.	34,1	6,27	8,2	1302
42.	35,4	4,1	8	783
43.	36	4,8	8	719

Tri faktorski D-Optimalni dizajn, metode odzivnih površina (RSM) je korišćen je za procenu najvećeg uticaja na adsorpciju PAHova na sedimentu. Sadržaj gline - % (A), sadržaj organske materije - % (B) i pH vrednost sedimenta (C) smatrani su nezavisnim parametrima predikcije, dok je sadržaj PAHova na sedimentu ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) smatrano odzivom procesa u dizajnu eksperimenta. Design Expert 9.0.1 statistički softver (Stat-Ease, Minneapolis, MN, USA) korišćen je za optimizaciju uslova reakcije numeričkim i grafičkim metodama. Kvadratnim modelom (Jednačina (1)) procenjeni su parametarski koeficijenti statističkog modela povezivanjem parametara, prediktora i odgovora koristeći regresiju najmanjih kvadrata.

Statistički značaj razvijenog modela i prediktora ocenjen je korišćenjem analize varijanse (ANOVA) sa intervalom od 95% poverenja za adsorpciju PAH-ova na sedimentu, kao što je prikazano u Tabeli 14. Anova je statistička metoda koja se temelji na F-testu i procenjuje značaj eksperimentalnih rezultata. Uključuje podelu celokupne populacije niza podataka na sastavne komponente.

Značaj svakog koeficijenta faktora određen je korišćenjem vrednosti verovatnoće (p-vrednosti) iz Fišerovog (F) testa, gde vrednosti "Prob> F" manje od 0,0500 ukazuju na značajne izraze modela. U ovom slučaju A, B, C, AB, AC, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> su značajni izrazi modela i utiču na adsorpciju PAH-ova na sedimentu primenom ovog modela. Statistička analiza dobijenih eksperimentalnih rezultata pomoću ANOVA varijanse često se koristi u istraživanjima PAH-ova u sedimentima [111, 112].

Tabela 14. ANOVA test za adsorpciju PAH-ova na rečnom sedimentu modelovan kvadratnim modelom optimizacije

Izvor	Sum of square	df	Mean Square	F Value	p-value
					Prob > F
Model	5,870125	9	0,652236	167,9297	< 0,0001
A-sadržaj gline	0,056814	1	0,056814	14,62771	0,0006
B-sadržaj organske materije	0,018111	1	0,018111	4,662995	0,0382
C-pH	0,026574	1	0,026574	6,841895	0,0133
AB	0,102152	1	0,102152	26,30094	< 0,0001

AC	0,030245	1	0,030245	7,787117	0,0087
BC	0,021732	1	0,021732	5,595398	0,0240
A <sup>2</sup>	0,071396	1	0,071396	18,38211	0,0001
B <sup>2</sup>	0,033886	1	0,033886	8,724572	0,0057
C <sup>2</sup>	0,000918	1	0,000918	0.236342	0,6301
Residual	0,128171	33	0,003884		
Cor Total	5,998297	42			
Std. Dev.	0,062		R-Squared	0,978	
Mean	2,73		Adj R-Squared	0,9873	
C.V. %	2,28		Predicted R-Squared	0,953	
PRESS	0,28		Adeq Precision	64,261	

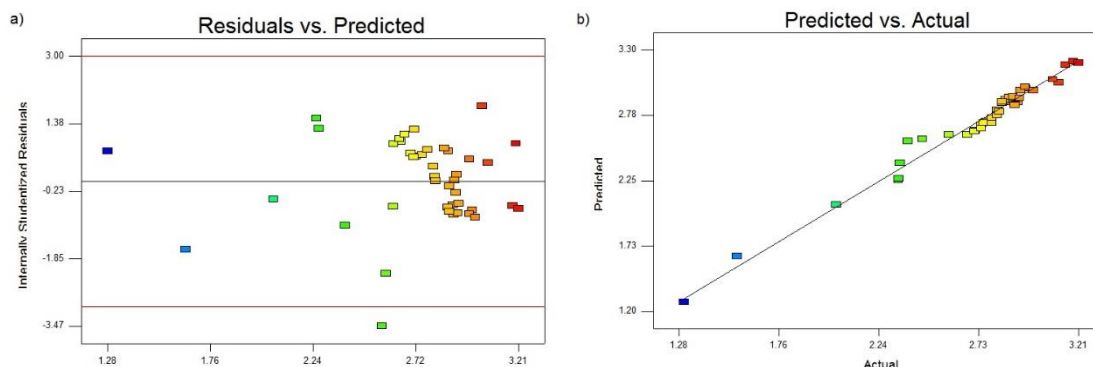
Legenda iz tabele:

Sum of squares-suma kvadrata, mean square-srednji kvadrat, df-the degrees of freedom predstavlja broj stepena slobode, F value je F vrednost i p-value je p-vrednost, Cor total je suma korigovanih kvadrata, Residual-ostatak, Std. Dev. je standardna devijacija, C.V. predstavlja koeficijent varijacije, mean -aritmetička sredina, PRESS je skraćenica predicted error sum of squares-predviđena suma greške kvadrata,  $R^2$  je koeficijent determinacije, Adjusted R-squared je korigovana vrednost koeficijenta determinacije, predicted R-squared je vrednost koeficijenta determinacije koju model predviđa, adeq precision je varijabla koja predstavlja odnos merenih parametara i slučajnih rasipanja.

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije ( $R^2 > 0,9$ ) i prilagođenog koeficijenta determinacije (Adj.  $R^2$  od 0,9873) ukazuju na adekvatnost predviđenih modela ispitanih odziva i zadovoljavajuće fitovanje modela sa eksperimentalnim podacima. Drugim rečima model je dobar u onim situacijama kada je veliko  $R^2$  a niska vrednost PRESS.

Pretpostavka o kontinuiranoj varijansi grafički je potvrđena pomoću slike 28., grafikona gde imamo predviđen odgovor nasuprot internih studentovih ostataka i gde su interno studentove preostale vrednosti postignute deljenjem preostalih vrednosti sa odgovarajućim standardnim odstupanjima [110].

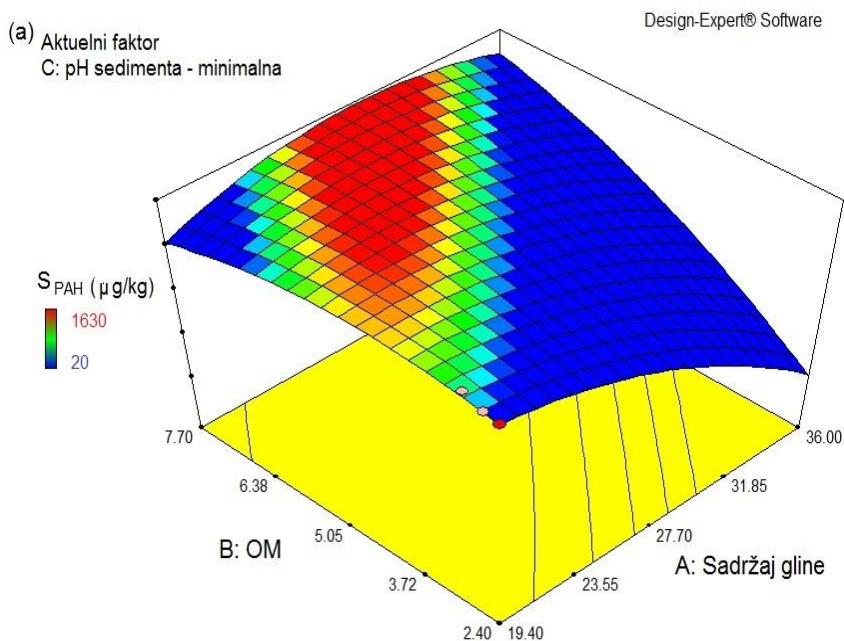
Tačke uzorka na slici 28. (a) su nasumično raštrkane u spoljašnjim granicama detekcije od - 3 do + 3. Štaviše, posmatrani (actual) i predviđeni (predicted) odgovor na slici 24. (b) ukazivao je na mala odstupanja i razuman dogovor između modela i dobijenih vrednosti. Stoga se model predviđanja izražen u Jednačini (1) smatra zadovoljavajućim.



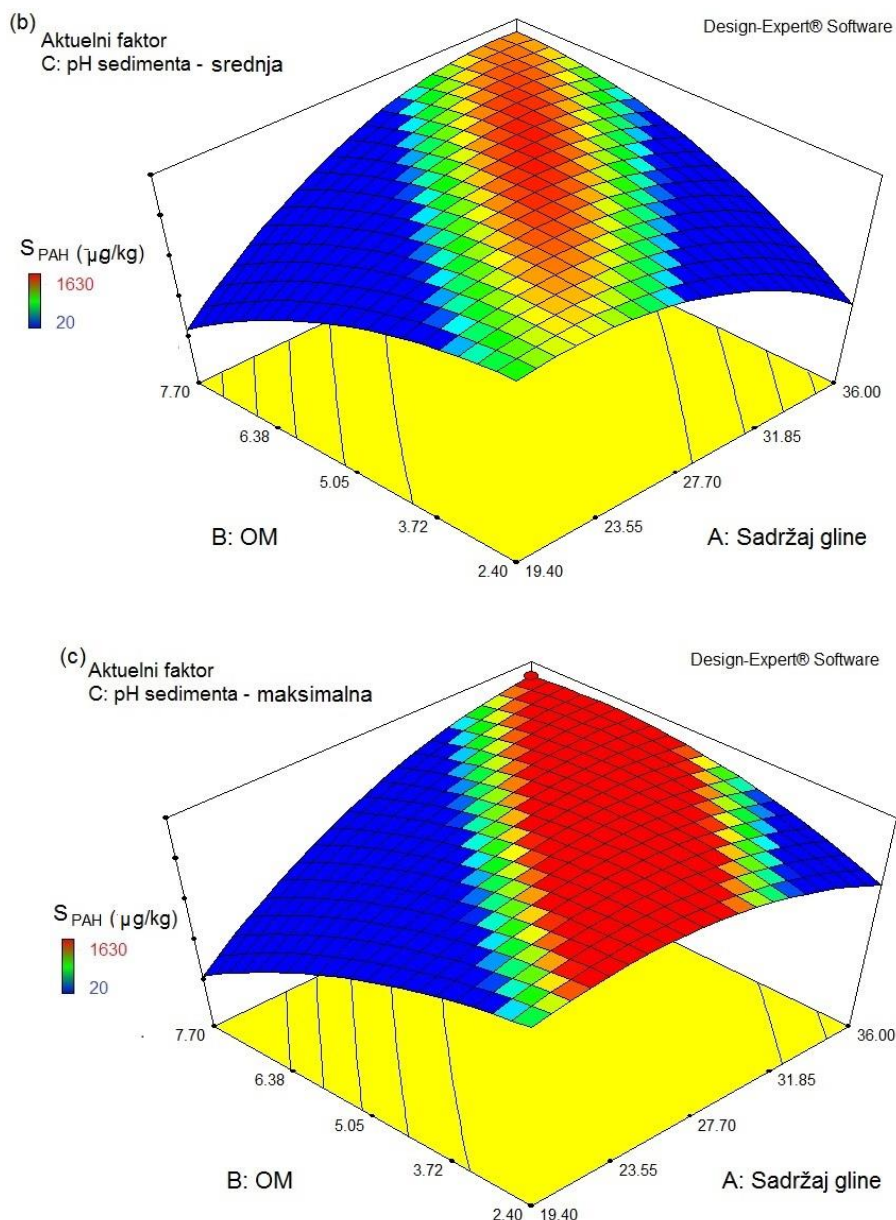
Slika 28. Validacija modela adsorpcije PAH-a na sedimentu primenom (a) internalizovani studentovi ostaci (residual) nasuprot predviđenim vrednostima i (b) eksperimentalni podaci nasuprot predviđenim vrednostima

Interakcija između parametara modela, na 3D odzivnoj površini (slika 29.), kao što je vidljivo i iz prikaza u Tabeli 14., među svim parametrima modela pokazuje da su sve interakcije značajne, ali interakcija između sadržaja gline i sadržaja organske materije (AB) je imala najznačajniji efekat na adsorpciju PAH-ova na sedimentu, dok je interakcija između organske materije i pH vrednosti sedimenta (BC) imala najmanji uticaj.

Dakle, na adsorpciju PAH-ova na sedimentu u uslovima fiksne koncentracije istih u rečnoj vodi prvenstveno utiče interakcija unutar sastava sedimenta (sadržaj gline i organske materije) što je u skladu sa istraživanjima drugih istraživača sprovedenih u eksperimentalnim uslovima [111].







**Slika 29.** Efekti interakcije između različitih parametara na adsorpciju PAH-ova na rečnom sedimentu analizirani pomoću 3D odziva površine

Prikazani dijagrami na Slici 29. pod a), b) i c) predstavljaju efekte interakcije ispitanih uzoraka sedimenta tokom 2012., 2016. i 2017. godine na lokacijama sedimenta reke Dunav. Sedimenti reke Save iskazuju iste efekte interakcije na ispitivanim lokacijama.

#### 4.3.4. Analiza dobijenih rezultata PAH-ova u sedimentu

Prikaz dobijenih rezultata u ispitivanim sezonama 2012., 2016. i 2017. godine na obe reke dati su u Tabelama 15. i 16. U pomenutim tabelama su označeni i skraćeni nazivi pojedinačnih jedinjenja PAH-a.

Prema standardima koji se odnose na target i remedijacione vrednosti za zemljište i sediment Kraljevine Holandije iz 2000.godine (The New Dutch list-nova holandska lista) i propisima koje je preuzela i usvojila Republika Srbije 2012. godine za sedimente ispituje se i normirano je 10 pojedinačnih PAH-ova u sedimentu od kojih 3 predstavljaju one sa malom molekulskom masom i njihova suma označava se skraćeno sa (LMW) PAH-ovi: Nap, Phe i Ant, kao i 7 visoko

molekulskih masa, skraćeno označenih sa (HMW) PAH-ovi: Fla, Baa, Chr, Bap, Bkf, Inp i Bpe. Na već pomenutoj EPA lista polutanata nalazi se 126 potencijalnih elemenata ili jedinjenja koji bi se mogli naći u vodama i koje je neophodno ispitati, a od tog broja 16 predstavljaju PAH-ovi koji su analizirani i njihovi skraćeni nazivi i broj prstenova su dati takođe u Tabelama 15. i 16.

**Tabela 15. Koncentracije individualnih PAH-ova, suma 16 PAH-ova i suma 10 PAH-ova u uzorcima sedimenata Dunava za 3 godine**

**Koncentracije u  $\mu\text{g kg}^{-1}$  suve mase.**

PAH jedinjenja	Skraćeni naziv	Broj prstenova	2012.	2016.	2017.
Naftalen	Nap	2	n.d.-58,0	n.d.-86,0	n.d.-41,0
Acenaften	Ane	3	n.d.-24,0	n.d.-16,0	n.d.-14,0
Acenaftilen	Any	3	n.d.-16,0	n.d.-18,0	n.d.-20,0
Fluoren	Fla	3	n.d.-64,0	n.d.-44,0	n.d.-32,0
Antracen	Ant	3	n.d.-110,4	n.d.-95,0	n.d.-95,0
Fenantren	Phe	3	n.d.-66,0	n.d.-52,0	n.d.-59,0
Fluoranten	Fla	4	24,0-290,7	16,0-270,5	20,0-185,5
Piren	Pyr	4	22,0-242,6	27,3-228,4	32,6-223,4
Benzo[ <i>a</i> ]anthracen	Baa	4	16,6-104,5	26,2-114,5	23,0-107,0
Krizen	Chr	4	28,4-142,4	53,5-155,0	44,4-135,0
Benzo[ <i>a</i> ]piren	Bap	5	n.d.-119,0	n.d.-145,6	n.d.-101,0
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranten	Bkf	5	10,0-138,0	10,0-150,0	10,0-127,1
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	Bbf	5	n.d.-184,0	10,0-202,0	10,0-125,0
Indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]piren	Inp	6	n.d.-127,0	n.d.-145,0	n.d.-135,0
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perilen	Bpe	6	n.d.-122,1	n.d.-102,0	n.d.-86,0
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antracen	Daa	5	n.d.-26,3	n.d.-62,5	n.d.-29,4
<b><math>\Sigma 10\text{PAHs}^{(a)}</math></b>			142,0-978,0	95,0-1159,0	158,0-1007,0
<b><math>\Sigma 16\text{PAHs}^{(b)}</math></b>			208,0-1407,0	278,0-1627,0	222,0-1534,0

<sup>(a)</sup> PAH (suma sledećih 10): naftalen, antracen, benzo[*a*]antracen, benzo[*k*]fluoroanten, benzo[*a*]piren, krizen, fenantren, fluoroanten, indeno[*1,2,3-cd*]piren, naftalen i benzo[*ghi*]perilen.

<sup>(b)</sup> PAH (suma 16 PAH-ova; n.d.-nije detektovano)

Koncentracije PAH-ova u sedimentima Dunava nisu prešle MDK vrednost niti remedijacionu vrednost od 40 mg kg<sup>-1</sup>. Pojedini PAH-ovi prelaze zadate pojedinačne ciljane vrednosti ali su daleko od MDK vrednosti. Na lokacijama D24 Ram, D28 Veliko Gradište, D33 Donji Milanovac i D34 Tekija povećane su koncentracije i iznose preko 1 mg kg<sup>-1</sup> što je posledica plovidbe brodova, ispuštanja raznih otpada sa njih u Dunav, curenjem naftnih materija sa potopljenih brodova iz Drugog svetskog rata, kao i neposrednih deponija u blizini Dunava i industrijskih aktivnosti na lokaciji Prahovo.

**Tabela 16. Koncentracije individualnih PAH-ova, suma 16 PAH-ova i suma 10 PAH-ova u uzorcima sedimenata Save za 3 godine**

<b>Koncentracije u µg kg<sup>-1</sup> suve mase.</b>					
PAH jedinjenja	Skraćeni naziv	Broj prstenova	2012.	2016.	2017.
Naftalen	Nap	2	n.d.-75,0	n.d.-56,0	n.d.-80,0
Acenaften	Ane	3	n.d.-124,0	n.d.-172,0	n.d.-106,0
Acenaftilen	Any	3	n.d.-95,0	n.d.-126,0	n.d.-101,0
Fluoren	Fla	3	n.d.-220,0	n.d.-244,0	n.d.-215,0
Antracen	Ant	3	n.d.-320,0	n.d.-293,0	n.d.-311,0
Fenantren	Phe	3	27,0-400,5	22,0-394,5	33,0-417,5
Fluoranten	Fla	4	48,0-610,2	36,0-544,4	40,0-570,4
Piren	Pyr	4	30,0-420,0	32,0-411,0	33,0-398,2
Benzo[ <i>a</i> ]anthracen	Baa	4	14,0-185,4	10,0-172,0	12,0-160,0
Krizen	Chr	4	24,0-174,3	20,0-156,4	32,0-950,0
Benzo[ <i>a</i> ]piren	Bap	5	35,0-145,2	12,1-182,2	28,0-188,4
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranten	Bkf	5	22,0-165,0	n.d.-180,0	28,0-175,0
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	Bbf	5	37,0-170,0	11,0-113,0	45,0-121,0
Indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]piren	Inp	6	n.d.-140,0	n.d.-130,0	n.d.-155,0
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perilen	Bpe	6	n.d.-175,0	n.d.-173,0	n.d.-145,0
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antracen	Daa	5	n.d.-188,0	n.d.-186,0	n.d.-160,0
	<b>Σ10PAHs<sup>(a)</sup></b>		188,0-1950,0	136,0-1870,0	218,0-1636,0
	<b>Σ16PAHs<sup>(b)</sup></b>		216,0-2960,0	265,1-2800,0	329,0-2495,0

- <sup>(a)</sup> PAH (suma sledećih 10): naftalen, antracen, benzo[*a*]antracen, benzo[*k*]fluoroanten, benzo[*a*]piren, krizen, fenantren, fluoroanten, indeno[*1,2,3-cd*]piren, naftalen i benzo[*ghi*]perilen.
- <sup>(b)</sup> PAH (suma 16 PAH-ova; n.d.-nije detektovano)

Koncentracije PAH-ova u sedimentima Save nisu prešle MDK vrednost niti remedijacionu vrednost od 40 mg kg<sup>-1</sup>. Pojedini PAH-ovi prelaze zadate pojedinačne ciljane vrednosti ali su daleko od MDK vrednosti. Međutim, lokacija S8 Sava nizvodno od Šapca je mesto gde su koncentracije PAH-ova prešle granične vrednost ali ne i remedijacionu i daleko su veće koncentracije u odnosu na ostale savske tačke. Kako lokacija S8, SOM i SON modelom i PROMETEJ rangiranjem takođe definisana kao vrlo zagađena na nju bi trebalo obratiti posebnu pažnju i pratiti je u narednim godinama.

Dugogodišnje posledice delovanja hemijske industrije na ovoj lokaciji kao i konstantan priliv zagađujućih materija iz susedne Hrvatske utiču na kontaminiranost ove lokacije. Ova lokacija predstavlja ekstremnu tačku u odnosu na ostatak populacije, odnosno mesto istraživanja koje se može okarakterisati kao spoljašnju vrednost ili autlajer, pa se u smislu statističke obrade i pravljenja modela isključuje, ali se nikako ne može isključiti iz daljeg monitoringa. Takođe, nekoliko puta se dešavala akcidentalna izlivanja u par zadnjih godina na ovoj lokaciji što doprinosi prethodnoj konstataciji.

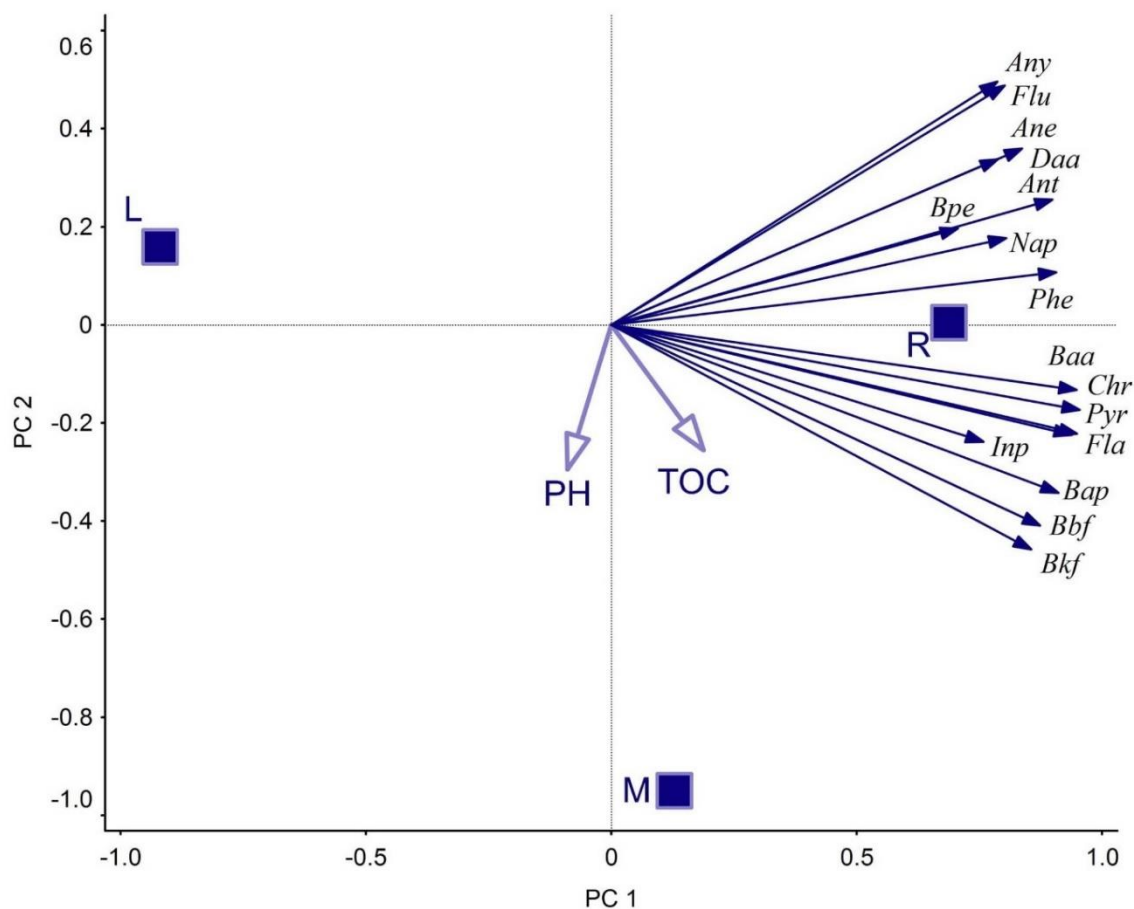
Da bi se procenila vulnerabilnost PAH-ova za abiotičku ili biotičku degradaciju i njihova toksičnost i efekti na ljude, evaluacija fizičko-hemijskih karakteristika sedimenta je vrlo korisna [113]. Zato je od velike važnosti pratiti ponašanje PAH-ova u sedimentima, njihovu sorpciju na sedimentima i odrediti njihove fizičko-hemijske karakteristike. Sadržaj organske materije izražen i preko ukupnog organskog ugljenika (TOC) je često pozitivno korelisan sa kontaminacijom organskog porekla.

Ipak, da bi se uspešno pratio proces bioremedijacije zemljišta i sedimenta neophodno je pratiti biohemijsku degradaciju PAH-ova u sedimentima.

PCA analiza je upotrebljena radi pretpostavke međusobnih interakcija između 16 PAH-ova, obala reke (leva ili desna, sredina reke) na kojima je izvršeno uzorkovanje, sadržaja organske materije izraženog preko TOC-a i pH vrednosti sedimenata. Podaci su statistički obrađeni pomoću softvera CANOCO za Windows, Verzija 5.0. Softverski paket Canoco predstavlja pomoćni alat preko koga može da se odredi multi-varijantna analiza [114].

Korelacioni odnos zavisnih varijabli je prikazan na slici 30. Više koncentracije PAH-ova nađene su sa desne strane reka u odnosu na levu. Sedimenti koji su uzorkovani u sredini reke (M) su više korelisani sa benzo[*a*]antracenom, krizenom, pirenom, fluorantenom, indeno[*1,2,3-cd*]pirenom, benzo[*a*]pirenom, benzo[*b*]fluorantenom i benzo[*k*]fluorantenom, kao i sa ukupnim organskim ugljenikom (TOC) [115]. U ispitivanim uzorcima pH iskazuje pozitivnu korelaciju sa samo 3 PAH-om i TOC-om. PAH-ovi koji su međusobnoj korelaciji sa pH su benzo[*a*]piren, benzo[*b*]fluoranten i benzo[*k*]fluoranten [115].

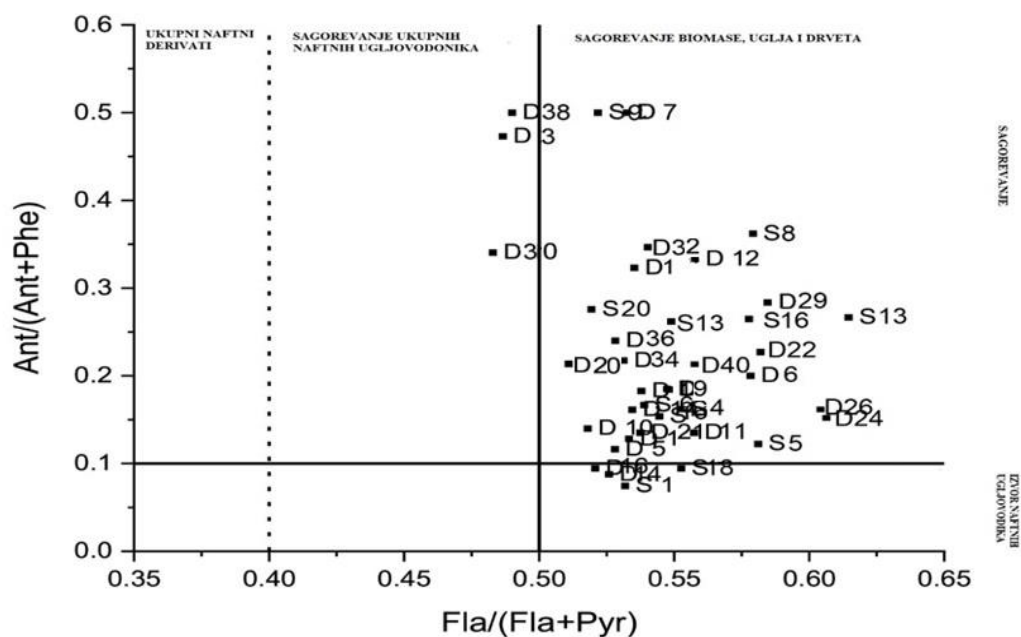
Strelice svih PAH-ova orijentisane su ka desnoj strani grafika, odnosno nalaze se u pozitivnom delu prve PCA ose (horizontalna osa). Svi PAH-ovi su takođe i korelisani, što znači, ako su koncentracije jednog bile više, bile su više i koncentracije drugih na tom mestu. Desna strana dijagrama odgovara višim koncentracijama, a leva nižim. To se isto povezuje sa lokalitetima. Na onim lokalitetima sa desne strane dijagrama, koncentracije PAH-ova bile su više, a na onim lokalitetima koji su prikazani na levoj strani grafika, koncentracije su bile niže.



Slika 30. Interakcije između koncentracija PAH-ova, strana reke (plavi kvadrati: R-desno, L-levo, M-sredina), TOC i pH.

#### 4.3.5. Identifikacija izvora PAH-ova u sedimentu

Poreklo PAH-ova u sedimentima može se pretpostaviti na osnovu njihovih međusobnih dijagnostičkih odnosa. Dva najčešća specifična odnosa koja se koriste za procenu porekla PAH-ova u vodi i sedimentima jesu odnos  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$  i  $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$ . Ovakvi odnosi veoma precizno mogu da odrede poreklo PAH-ova u rečnim sedimentima [116, 117]. Međusobni odnos pojedinih jedinjenja PAH-a,  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$  i  $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$ , je bio utvrđen da bi se pretpostavilo poreklo pojavljivanja PAH-ova na uzorkovanih 44 lokacija dunavskog i savskog sedimenta (Slika 5.). Odnos  $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$  ispod 0,4 pretpostavlja poreklo PAH-ova od naftnih proizvoda, 0,4 to 0,5 pretpostavlja poreklo PAH-ova od sagorevanja tečnog fosilnog goriva i iznad 0,5 da su PAH-ovi nastali procesima sagorevanja trave, drveta ili uglja [118]. Svi ispitivani sedimenti imaju visoke koncentracije HMW PAH-ova (4-6 prstena), sa fluorantenom koji je preovlađujući na više lokacija. Međusobni odnos sa slike 31.  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$  i  $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$  pokazuje da su PAH-ovi poreklom od pirogenog sagorevanja, kao što su sagorevanja biomase, drveta i uglja [119]. Kako je odnos  $\text{Phe}/\text{Ant} < 10$ , na svim ispitivanim lokacijama, potvrđuje se pirolitičko poreklo [120, 121]. Odnos  $\text{Phe}/\text{Ant}$  se kretao u rasponu od 2,5 - 6,13. Takođe, dijagnostički odnos  $\text{Fla}/\text{Pyr} > 1$  na svim ispitivanim lokacijama i iznosio je u rasponu od 1,22 do 1,62. Pošto je  $\text{Fla}/\text{Pyr} > 1$  potvrđuje se pirogeno poreklo [121-123] i odnos  $\text{Inp}/\text{Bpe}$  pokazuje veće odnose od od 0,5 [121]. Dijagnostički odnos  $\text{Inp}/\text{Bpe}$  se kretao od 0,51 - 0,66.



Slika 31. Dijagnostički odnos Fla/(Fla+Pyr) prema Ant/(Ant+Phe) u sedimentima Save i Dunava 2016. godine

Posmatrajući sliku 31., odnos Fla/(Fla+Pyr) varira od 0,46 od 0,63, sa prosečnim vrednostima od 0,53 i 0,51 za Fla/(Fla+Pyr), respektivno za sedimente Save i Dunava. Budući da su ove vrednosti iznad 0,5 u svim sedimentima, to dovodi do zaključka da su ovi PAH-ovi preovlađujuće pirogenog porekla. Odnosi  $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW} < 1$ , za sve lokacije uzorkovanja, podržava činjenicu da su izvori nastajanja ovih PAH-ova bili rezultat više sagorevanja biomase ili sagorevanja uglja. Fluoranten je termodinamički manje stabilan od pirena i njegova koncentracija je prevlađujuća nad drugim PAH-ovima i to je karakteristično za pirolitičke izvore. U sedimentima Fla (PAH sa 4 prstena) je najznačajniji polutant.

Gledajući generalno, koncentracije HMW PAH-ova su veće nego LMW PAH-ova na svim lokacijama uzorkovanja. Na osnovu postavljenih kriterijuma, zagađivači PAH-ova u rečnim sedimentima Dunava i Save su u najvećoj meri su pirogenog porekla. PAH-ovi poreklom od petrogenih izvora se karakterišu sa visokim koncentracijama fenantrena. Kao što je prikazano na slici 31., odnos Ant/(Ant+Phe) iznad 0,1 pretpostavlja procese sagorevanja dok odnos ispod 0,1 odgovara kontaminaciji sedimenata poreklom iz nafte i naftinih derivata. Doprinos petrogenih izvora PAH-ova nastalih sagorevanjem ukupnih naftnih ugljovodonika u rečnim sedimentima bio je evidentan na nekim lokacijama uzorkovanja (D3 Neštin, D30 Donji Milanovac i D38 Mihajlovac na uzorcima ispitanim 2016.godine). Analizirajući i ostale godine ispitivanja, nema velikih promena u smislu dominantnog faktora. Koncentracije HMW preovlađuju u odnosu na LMW PAH-ove i poreklo nastajanja je takođe pirogeno.

Dobijeni rezultati porekla emitovanih PAH-ova u potpunosti se slažu sa najnovijim rezultatima ispitivanja sedimenata Dunava na teritoriji Srbije [121].

#### 4.3.6. Poređenje koncentracije ispitivanih PAH-ova sa rezultatima sedimentata u svetu

U Tabeli 17. prikazane su koncentracije PAH-ova u raznim sedimentima sveta. Posmatrajući prikazane podatke koncentracije PAH-ova u ispitivanim uzorcima sedimentata Dunava i Save su u očekivanim vrednostima u poređenju sa nekim sedimentima reka širom sveta. Pojedini sedimenti u Maleziji, Indiji i Kini imaju izrazito visoke koncentracije PAH-ova u rečnim sedimentima. Dunavski sedimenti na određenim lokacijama prelaze ciljane vrednosti za PAH-ove, ali su daleko od MDK i remedijacionih vrednosti. Sama reka Dunav ima nizak nivo zagađenosti sa PAH-ovima i nizak nivo ekotoksikološkog rizika prema studijama koje su vršene za toksičnost PAH-ova [121].

Koncentracije PAH-ova najmanje su gornjim tokovima Dunava. Koncentracije nađenih PAH-ova najniže su u Mađarskoj u gornjim tokovima reke Dunav. Ekstremna zagađenja na ispitivanim profilima na Dunavu nisu dobijena. Savski sedimenti su imali nešto veće koncentracije PAH-ova nego oni poreklom sa Dunava, što se pokazalo i u proteklim decenijama istraživanja. Za zabrinutost je što u obe reke se vrši kontinuirano ispuštanje otpadnih voda, jer Srbija ima mali broj sistema za prečišćavanje otpadnih voda i nedovoljno razvijene postupke tretmana otpadnih materijala koji lako mogu dospeti u vodenu sredinu. Podizanje ekološke svesti, uvođenje novijih čistijih tehnologija, pravilnije postupanje sa otpadnim hemikalijama doprineće i većem kvalitetu voda i sedimentata.

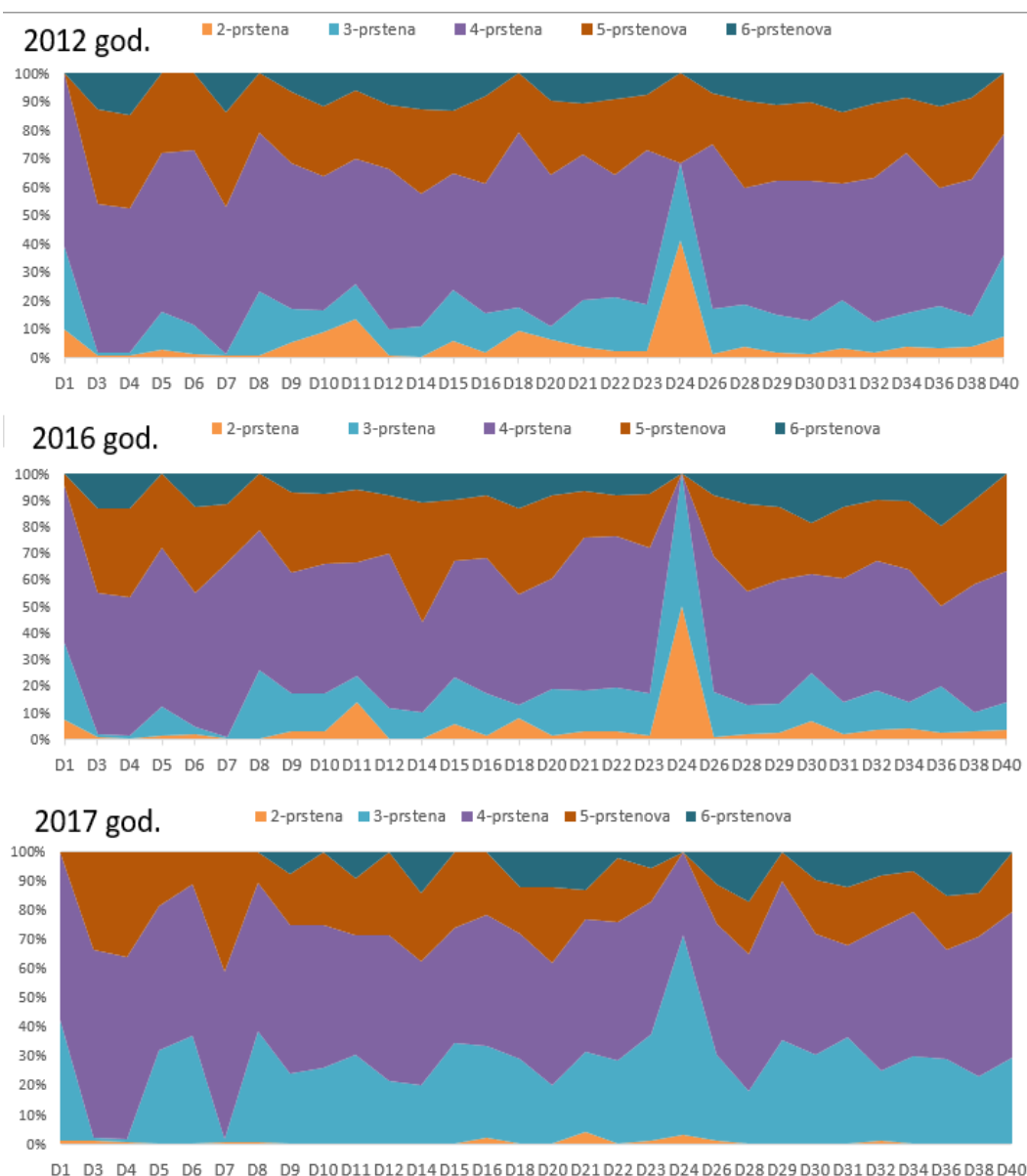
**Tabela 17. Sadržaj PAH-ova u ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) u rečnim sedimentima Dunava i Save i sedimentima u svetu**

Mesta uzorkovanja	Zemlja	Godina	Broj uzoraka	$\Sigma 16\text{PAH-ova}$	Broj jedinjenja	Referenca
$\mu\text{g kg}^{-1}$						
Dunav	Srbija	2017.	30	222,0-1534	16	Ova studija
Dunav	Srbija	2005.	2	213,1-575,4	16	[68]
Dunav	Srbija	2008.	3	n.d.-689	6	[124]
Dunav, gornji deo	Mađarska	2012.	9	66,1-79	17	[102]
Dunav	Srbija	2012.	10	128,3-676,8	29	[121]
Prai	Malezija	2013.	3	1102-7938	16	[125]
Kočin	Indija	2013.	10	194-14149	16	[126]
Nakdong	J. Koreja	2015.	10	10,76-167,73	16	[127]
Sava	Srbija	2017.	14	329-2495	16	Ova studija
Sava	Srbija	2005.	2	416,2-595,3	6	[68]
Sava	Slovenija-Srbija	2002., 2007.	40	51,3-3965,22	16	[128]

n.d.-nije detektovan

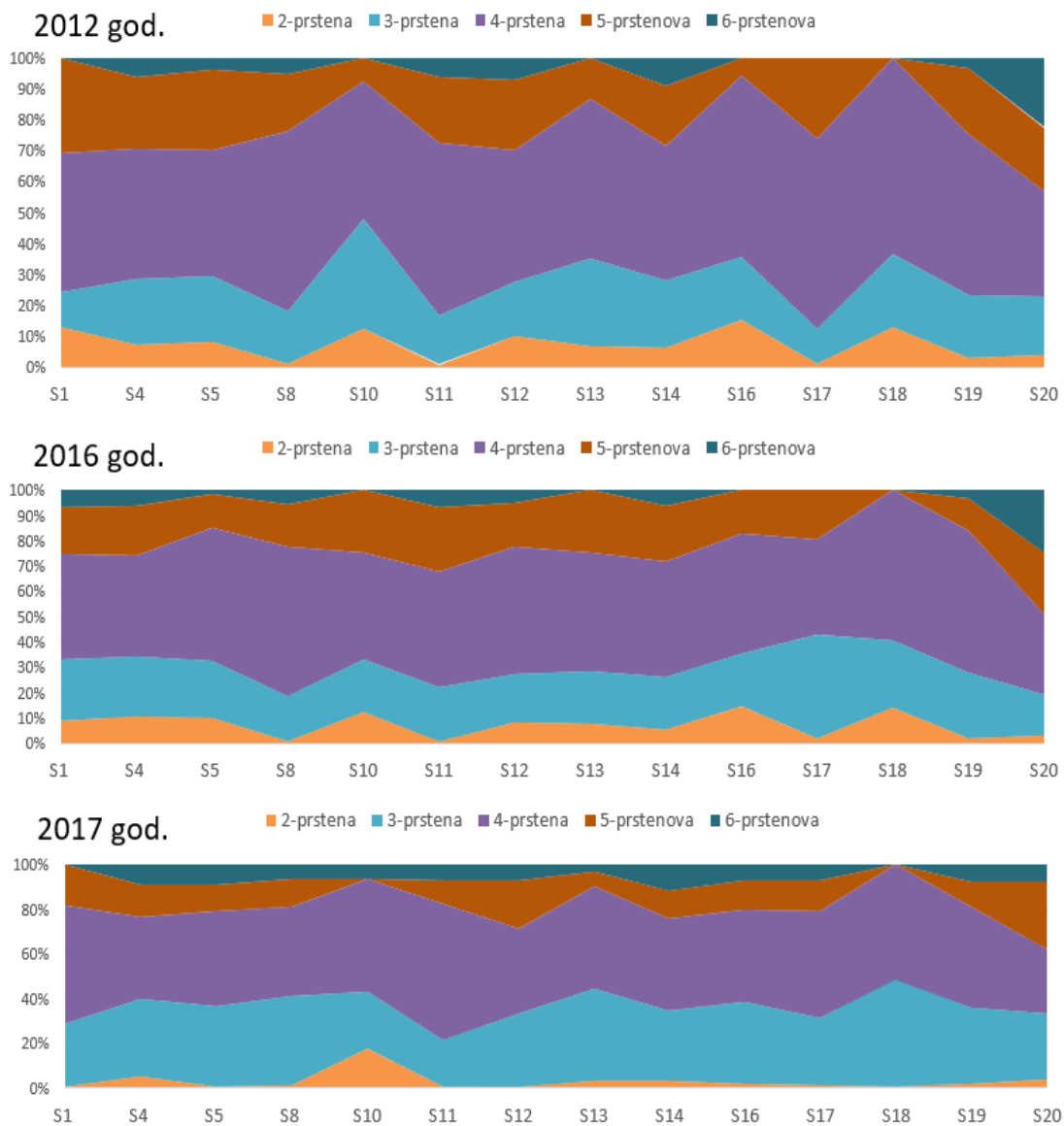
U disertaciji je prikazana prostorna i vremenska distribucija analiziranih PAH-ova po broju prstenova na svim lokacijama sedimenata Save i Dunava. Distribucija pojedinačnih PAH-ova pokazuje slične trendove po godinama. Ljubičasta boja na dijagramu označava PAH-ove sa 4 prstena, čije su koncentracije i bile najviše. Najmanje nađene koncentracije predstavljali su PAH-ovi sa 2 prstena. Procentualno posmatrajući u obe reke dominiraju HMW PAH-ovi. Sumarno koncentracije PAH-ova sa 4 prstena i 5 prstenova na većini lokacija su bili oko 66,7% od ukupnih PAH-ova u sedimentu,

Na slici 32. i 33. predstavljeni su profili uzorkovanja po godinama i odnos PAH-ova raspoređenih po prstenovima. Na slici 34. prikazane su grafički distribucije PAH-ova po godinama analize i profilima sedimenta Save. Mesta sa najvećom koncentracijom PAH-ova su lokacije S8 Sava nizvodno od Šapca. Na lokaciji S20 koncentracije PAH-ova zadnjih godina ispitivanja (2016., 2017.godine) su daleko manje nego 2012.

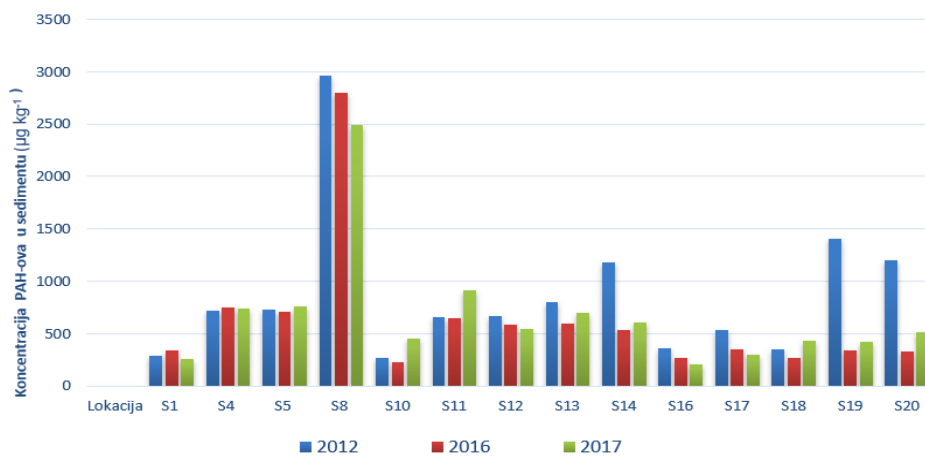


Slika 32. Prostorna i vremenska distribucija PAH-ova u sedimentima Dunava po broju prstenova





Slika 33. Prostorna i vremenska distribucija PAH-ova u sedimentima Save po broju prstenova



Slika 34. Prostorna i vremenska distribucija ukupnih PAH-ova u sedimentima Save (profili rečnog toka i godine uzorkovanja)

## 5. Zaključak

Problem zagađenosti reka iziskuje neophodnost njihovih istraživanja. Konstantna degradacija vodenih ekosistema dovodi do narušavanja biljnog i životinjskog sveta, narušavanja priobalja, uništavanja plovnih puteva i celokupnog ekosistema. Uništavanjem rečnih vodotokova narušava se i kvalitet rečnih sedimenata. Cilj ovog istraživanja jeste da se utvrdi nivo zagađenosti reka Dunava i njegove najveće pritoke Save, kao najvažnijih reka pogotovu za vodosnadbavanje pijaćom vodom, kao i za obavljanje privrednih, turističkih, sportskih i ostalih vrsta aktivnosti. Poseban akcenat je stavljen na ispitivanje sadržaja teških i toksičnih metala i metaloida As, kao i policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Pomenuti polutanti mogu antropogenim uticajem dospevati u vodotokove i lako se vezati za čestice sedimenata reka. Ovakvim vezivanjem ugrožen je živi svet vodenih ekosistema putem lanca ishrane ili direktnim interakcijama u vodenoj sredini. Ispitivanja teških metala i PAH-ova sprovedena su na 30 lokacija sedimenata Dunava i 14 lokacija sedimenata Save tokom 2012., 2016. i 2017. godine.

Za obradu dobijenih rezultata eksperimentalnih istraživanja teških metala korišćene su različite hemometrijske tehnike, odnosno veštačke neuronske mreže (ANN). ANN mreže upotrebljene u ovom istraživanju su prikazane kao samoorganizujuća mreža (SON) i samoorganizujuća mapa (SOM). Takođe je primenjeno i pravilo Multikriterijalnog odlučivanja (MCDA) koje je omogućilo da se napravi model koji će oceniti kvalitet sedimenata i njegovu klasifikaciju.

Pomoću matematičkog modela višekriterijumskog odlučivanja PROMETEJ sa pratećim programom za interaktivnu vizuelizaciju dobijenih podataka (GAIA) napravljena je klsterska analiza.

Na osnovu SOM mapa izvršena je klasifikacija rečnih sedimenata, a pomoću SON mreža napravljena je klsterska analiza sedimenata. Model SON-a koji je osmišljen sastojao se od neuronske mreže koja je imala ulazni sloj od 8 neurona i izlazni sloj od 3 neurona (po jedan za svaki predviđeni nivo zagađenja: niski, srednji i visoki).

SOM model je napravljen sa 8 ulaznih neurona sa izlaznom mapom od 6x6 neurona i kreiran je pomoću Kohonenovih alata koji služe za samoorganizovanje mapa i nadgledanje strategije učenja neuronske mreže. U obradi dobijenih rezultata za teške metale, korišćen je i model PROMETEJ II, koji predviđa kompletno rangiranje alternativa u uzorcima sedimenta.

Za analizu podataka primenjen je i Shapiro-Wil test normalne raspodele ( $p < 0,05$ ) za koncentraciju svakog teškog metala. Za ocenu dobijenih rezultata korišćen je važeći Pravilnik koji je upoređen sa Holandskim standardima za klasifikaciju sedimenata. Posmatrajući rezultate ispitivanih teških metala sedimenata Dunava može se reći da su najveće koncentracije teških metala zabeležene na lokacijama D24 Ram, D28 Veliko Gradište, D30 Golubac i D32 Donji Milanovac. Na ovim lokacijama zabeležene su veće koncentracije Pb i Hg. Koncentracija Hg je povećana na i lokaciji D3 Neštin, na levoj obali reke. Koncentracija teških metala je veća i u Đerdapskoj klisuri na donjim tokovima reke Dunava i blizu granice sa Rumunijom zabeležene su veće koncentracije teških metala nego u gornjim tokovima. Na 2 lokacije D28 i D30 koncentracije Cu prešle su remedijacionu vrednost. Kasnijim ispitivanjima tokom 2016. i 2017. koncentracije su opale za 10%. Koncentracije As u svim ispitivanim uzorcima bile su ispod ciljanih vrednosti. Na najvećem broju lokacija Dunava zabeležena su koncentracije Zn koje su veće od ciljanih vrednosti. Koncentracije Cd nisu prelazile MDK vrednost.

Koncentracije Ni na pojedinim lokacijama prešle su dozvoljene MDK vrednosti, a najveća je bila na lokaciji D28. Koncentracije Cr su na Dunavu svuda ispod ciljane vrednosti, osim na lokaciji D14.

Pb, As i Cr pokazuju niže koncentracije u sedimentima reke Save i ponašaju se slično kao i sediment Dunava. Koncentracija As je bila manja od target vrednosti, dok su Pb na 3 i Cr na 4 lokacije prekoračili ciljane vrednosti, ali značajno manje od MDK vrednosti. Ni, Cu i Cd

u sedimentima Save pokazuju slične trendove, dok je koncentracija Hg prekoračila 2 MDK vrednosti na S8 i S20, ušću Save u Dunav. Na istoj lokaciji koncentracija Zn je bila između MDK i remedijacione vrednosti, dok su preovlađujuće koncentracije Zn bile između target i MDK vrednosti.

Dobijeni rezultati ispitivanja na lokacijama Dunava su upoređivani sa sličnim istraživanjima vršenim prethodnih godina. SOM metoda obrađuje veliku količinu informacija, kao i preglednost dobijenih rezultata i pogodna je za pravljenje modela. Potencijalna toksičnost sedimenata bila je procenjena koristeći srednju vrednost koeficijenta PEC-Q.

Najverovatniji efekat koncentracija metala u sediment (PEC) je bio računat i pomoću srednjih PEC-Q koeficijenta procenjeni su kombinovani efekti višestrukih polutanata sedimenata. SOM mape su predvidele tri nivoa zagađenja: Klasa I-malo zagađenje, Klasa II-umereno zagađenje i Klasa III-visoko zagađenje. 16 uzoraka sedimenata Dunava, sa najmanjim vrednostima srednjeg PEC-koeficijenta su bili u rangju 0,27-0,55 i klasifikovani kao klasa I.

9 uzoraka je klasifikovano kao umereno zagađeni sediment sa PEC-Q u rasponu od 0,50-0,70 i pripadaju klasi II. Sedimenti sa najvećim srednjim PEC-Q koeficijentom su od 0,77-0,97 pripadaju III klasi prema SOM klusterskoj klasifikaciji oni su visoko zagađeni. Gornji delovi Dunava iskazuju manje ekotoksikološke rizike (nivo zagađenja nizak i srednji) i prema dobijenim rezultatima leva obala Dunava u Srbiji je manje zagađena od desne.

Na osnovu SON modela, izdvojene su 2 kategorije zagađenosti koje su prisutne: 1) srednja, Klase II, 2 uzorka savskog sedimenta koja su označena kao S10 (0,69) i S11 (0,65) i 2) visok nivo zagađenosti (Klasa III), u 12 uzoraka sa srednjim koeficijentom PEC-Q u rangju od 0,69-1,00. Najveće zagađenje bilo je zabeleženo na tački S8 nizvodno od Šapca.

Na osnovu napravljenih mapa i SON modela napravljena je prostorna distribucija izmerenih uzoraka teških metala i klasteri sa podklasterima. Sedimenti Dunava i Save, upotrebljavajući klustersku SOM analizu, klasifikovani u 5 podklastera, na osnovu nivoa koncentracije metala i budućeg rangiranja u 3 nivoa zagađenosti (za remedijaciju, umereno zagađen i nezagađen). U model su ubačeni i rezultati ranijih istraživanja. Najzagađeniji uzorci Dunavskog sedimenta formirali su poseban podklaster, dok je Sava imala 3 podklastera. Ispitivanja su pokazala da delovi Dunava u donjem toku i ka Đerdapskoj klisuri predstavljaju mesta sa najvećim zagađenjem (D26 Veliko Gradište, D28 Golubac, D30 Donji Milanovac i D32 Tekija). Pomoću vizuelne interpretacije GAIA napravljena je dvodimenzionalna grafička prezentacija podataka i izvršena PCA analiza sa 3 potencijalna scenarija prema modelu (target, MDK i remedijacioni scenario). Predviđena su 4 scenarija u vidu ozbiljno zagađenog sedimenta, zagađenog, umereno zagađenog i nezagađenog.

Zaključak je da su 2 uzorka sedimenata Save, S8 i S20 preporučeni za remedijaciju (pozicionirani između nivoa remedijacije Cd i nivoa remedijacije Hg), uzimajući u obzir trenutni sadržaj i doprinos svih ispitivanih teških metala. Interesantno je napomenuti da su na osnovu definisanih kriterijuma srpske nacionalne regulative ovi sedimenti nisu preporučeni za remedijaciju.

U istraživanju su prikazane prostorna distribucija po profilima uzorkovanja i distribucija teških metala po godinama uzorkovanja. Ispitivanja su pokazala da su male razlike koncentracija lokacija na ispitivanim lokacija u različitim vremenskim periodima.

Predložena metodologija omogućila je razvrstavanje i klasifikaciju sedimenta kao i identifikaciju onih teških metala koji predstavljaju najvažnije kontaminante. Dunavski sedimenti rangirani su kao

uglavnom nezagađeni, sa izuzetkom Đerdapske klisure. Koncentracije teških metala u poređenju sa prethodnom decenijom smanjile su se na nekim lokacijama. Neophodno je da se dve lokacije sedimenata Save podvrgnu remedijaciji, zbog visokog uticaja na životnu sredinu, dobijenih na osnovu istovremenog ispitivanja metala. Deset uzoraka Save umereno je zagađeno, dok su samo dva nezagađena.

U ovom radu je ispitivano i 16 PAH-ova od kojih su 7 potencijalno kancerogeni za ljudsku populaciju. Obrada dobijenih rezultata PAH-ova u sedimentima izvršena je pomoću metode odziva površine ili skraćeno RSM modela. Za pravljenje modela uzete su opredeljujuće varijable koje su u direktnoj korelaciji sa PAH-ovima u sedimentu. Varijable koje su bile korišćene su: sadržaj gline (varijabla A), procenat organske materije u sedimentima (varijabla B) i pH vrednost sedimenta (varijabla C). Prethodna istraživanja trasirala su putanju određivanja opredeljujućih varijabli od kojih je zavisilo vezivanje PAH-a za sediment i koje bi varijable pokazivale najveći uticaj. Napravljen je trifaktorski D-optimalni model pomoću koga je izvršeno ocenjivanje pojedinih promenljivih varijabli. Predviđeni model je dizajniran prema razvijenom kvadratnom statističkom modelu. Pretpostavljeni model adsorpcije na sedimentu je veoma kompleksan i uzima se da je fiksna koncentracija PAH-a u vodi, a ostale promenljive koje utiču na adsorpcioni proces su iskorišćene su u statističkom dizajnu eksperimenta. Na osnovu pretpostavljenih promenljivih razvijen je kvadratni model adsorpcije PAH-a iz rečne vode na sedimentu preko kodiranih faktora kako sledi u jednačini:

$$S_{PAH} = 2,88 - 0,84A + 0,96B + 0,84C + 6,67AB + 4,48AC - 4,07BC - 4,23A^2 - 2,99B^2 - 0,50C^2$$

Razmatrajući model primećujemo negativne i pozitivne koeficijente. Koeficijenti sa negativnim predznakom A, BC, A<sup>2</sup>; B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup> iskazuju nepovoljne efekte adsorpcije PAH-ova na sedimentima. Pozitivni koeficijenti u modelu su B, C, AB, AC i pokazuju povoljne efekte za proces adsorpcije PAH-ova na sedimentima. Manji efekat na adsorpciju PAH-ova pokazali su oni parametri čiji su koeficijenti bili bliži nuli od onih sa većim koeficijenatom kod iste veličine promene tog određenog faktora. Koeficijent C<sup>2</sup> nije pokazao značajan uticaj na adsorpciju PAH-a na sedimentu kada je dolazilo do promene faktora. Model je pokazao da adsorpcija PAH-ova na sedimentu najviše zavisi od sadržaja organske materije i čestica gline, a pH vrednost ima minimilan uticaj.

Da bi se proverila značajnost razvijenog modela i prediktora, iskorišćen je program analize varijanse (ANOVA) sa intervalom poverenja od 95% za adsorpciju PAH-ova na sedimentu. Anova test se je baziran na F-testu i pomoću njega je ocenjen značaj dobijenih eksperimentalnih rezultata. Doprinos svakog koeficijenta faktora određen je korišćenjem vrednosti verovatnoće (p-vrednosti) iz Fišerovog (F) testa, gde vrednosti "Prob> F" manje od 0,0500 ukazuju na značajne izraze modela. U našem istraživanju koeficijenti A, B, C, AB, AC, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> predstavljaju značajne izraze modela i utiču na adsorpciju PAH-ova na sedimentu primenom ovog modela.

Nakon analize statističkog testa ANOVA utvrđeno je da su visoke vrednosti koeficijenta determinacije i prilagođenog koeficijenta determinacije. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije pokazale su pogodnost predviđenih modela ispitanih odziva i fitovanje modela sa eksperimentalnim podacima. 3D odziv površina daje slične odnose grafike interakcija sedimenata Dunava i Save.

Svi parametri modela pokazuju međusobno značajne interakcije na 3D odzivnoj površini. Ipak, najznačajnija interakcija je između sadržaja gline i sadržaja organske materije (AB) i ima najsnažniji efekat na adsorpciju PAH-ova na sedimentu, dok je interakcija između organske materije i pH vrednosti sedimenta (BC) imala najslabiji uticaj. Zaključak je da interakcije unutar sastava sedimenta u uslovima fiksne koncentracije istih u rečnoj vodi utiču na adsorpciju PAH-ova. Interakcija između gline i organske materije kao najjača je dokazana i kod drugih istraživača.

Analizirajući dobijene koncentracije PAH-ova u sedimentima Dunava vidimo da nisu prešle MDK vrednost niti remedijacionu vrednost od  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ . Pojedini PAH-ovi prelaze zadate pojedinačne ciljane vrednosti u skladu sa važećom nacionalnom regulativom ali su daleko od MDK vrednosti.

Na lokacijama donjeg toka Dunava u Srbiji zabeležene su koncentracije koje su iznosile preko  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  (D24 Ram, D28 Veliko Gradište, D32 Donji Milanovac i D34 Tekija) Povećane koncentracije mogu se objasniti kao posledica curenja uljanih materija sa plovila, akcidentalnih situacija, emisijom otpadnih voda u Dunav, pa i blizinom postrojenja za preradu zauljenog otpada na bazi nafte i naftinih derivate.

Sedimenti reke Save su zagađeniji PAH-ovima od sedimenta Dunava. Razlike dobijenih koncentracija nisu velike. Nije zabeležen ni jedna vrednost veća od  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ . Pojedini PAH-ovi prelaze zadate pojedinačne ciljane vrednosti ali su daleko od MDK vrednosti. Lokacija S8 Sava nizvodno od Šapca predstavlja mesto gde su najveće zabeležene koncentracije. Takva ispitivanja su i očekivana u skladu sa istraživanjima teških metala na ovoj lokaciji, što su i klasifikovali modeli SOM, SON i PROMETEJ rangiranjem definisali kao vrlo zagađena i zahteva posebnu dugoročno posmatranje i uspostavljanje kontinuiranog monitoringa.

Kao statistički alat za korelisanje podataka urađena je PCA (analiza glavnih komponenta) u sedimentima. PCA analiza je upotrebljena da bi se predvidele međusobne interakcije između 16 PAH-ova, rečnih obala (leva ili desna) ili na nekim mestima sredine reke na kojima je izvršeno uzorkovanje sedimenata, TOC-a i pH vrednosti sedimenata. Poznavanje fizičko-hemijskih karaktersitika sedimenata (TOC i pH) je veoma važno za ponašanje PAH-ova u sedimentima. TOC je u mnogim istraživačkim studijama u direktnoj korelaciji sa kontaminacijom organskog porekla i većom koncentracijom PAH-ova. Na osnovu dobijenog dijagrama zavisnih varijabli primećuje se da su više koncentracije PAH-ova nađene sa desne strane reke u odnosu na uzorke uzimane sa leve obale reke. Sedimenti koji su uzorkovani u sredini reke su bolje korelisani sa benzo[*a*]antracenom, krizenom, pirenom, fluorantenom, indeno[*1,2,3-cd*]pirenom, benzo[*a*]pirenom, benzo[*b*]fluorantenom i benzo[*k*]fluorantenom, kao i sa TOC-om. Međutim, pH pokazuje samo pozitivnu korelaciju sa benzo[*a*]pirenom, benzo[*b*]fluorantenom, benzo[*k*]fluorantenom i TOC-om.

Na osnovu dijagnostičkih odnosa pojedinih PAH-ova predviđeno je poreklo nastajanja PAH-ova u ovom istraživanju. Za procenu porekla PAH-ova u sedimentima koristio se odnos LMW/HMW, odnosno PAH-ova malih i velikih molekulskih masa, zatim dijagnostički odnos Ant/(Ant+Phe) i Fla/(Fla+Pyr), Phe/Ant, Fla/Pyr i Inp/Bpe. Na svim lokacijama uzorkovanja dobijene su veće koncentracije HMW PAH-ova nego LMW PAH-ova. Definisani dijagnostički kriterijumi u rečnim sedimentima Dunava i Save su doveli do zaključka da su PAH-ovi uglavnom poreklom od pirogenih izvora. Tu činjenicu potkrepljuju i visoke koncentracije fenantrena. Na samo 3 lokacije sedimenta Dunava (D3 Neštin, D30 Donji Milanovac i D38 Mihajlovac), može se pretpostaviti petrogeno poreklo nastajanja od sagorevanja ukupnih naftnih ugljovodonika. U svim godinama ispitivanja nema promena u trendu dominirajućeg pirogenog faktora.

Koncentracije HMW preovlađuju u odnosu na LMW PAH-ove i poreklo nastajanja je takođe pirogeno. Dobijeni rezultati porekla emitovanih PAH-ova u potpunosti se slažu sa rezultatima ispitivanja sedimenata Dunava na teritoriji Srbije objavljenih u zadnjoj deceniji.

Za očuvanje životne sredine ispitivanje kvaliteta vode i rečnih sedimenata mora predstavljati prioritet.

## 6. Literatura

- [1] Spasojević, J.M., Maletić, S.P., Rončević, S.D., Radnović, D.V., Čučak, D.I., Tričković, J.S., Dalmacija, B.D., 2015. Using chemical desorption of PAHs from sediment to model biodegradation during bioavailability assessment. *Journal of Hazardous Materials* 283, 60-69.
- [2] Zhang, P., Liu, Y., Li, Z., Kan, A.T., Tomson, M.B., 2018. Sorption and desorption characteristics of anionic surfactants to soil sediments. *Chemosphere* 211, 1183-1192.
- [3] Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures *Trend Anal Chem.* 21, 451-467.
- [4] Baran, A., Tarnawski, M., 2015. Assessment of heavy metals mobility and toxicity in contaminated sediments by sequential extraction and a battery of bioassays. *Ecotoxicology* 24(6), 1279–1293.
- [5] Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, Z., Liu, C., Sun, C., Zhang, W., Marhaba, T., 2018. pH Effect on Heavy Metal Release from a Polluted Sediment. *Journal of Chemistry* 2018, 1–7.
- [6] Adewuyi, G.O., Osobamiro, M.T., 2016. Chemical Speciation and Potential Mobility of Some Toxic Metals in Tropical Agricultural Soil. *Research Journal of Environmental Toxicology* 10, 159-165.
- [7] US EPA, 2001a. The incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States (National Sediment Quality Survey: Second Edition). EPA 823-R-01-01. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
- [8] Pertsemli, E., Voutsas, E., 2007. Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials* 148, 529–537.
- [9] Thornton, I., 1995. Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions. ICME, Ottawa.
- [10] Appenroth, K.J., 2010. Definition of “heavy metals” and their role in biological systems, book *Soil heavy Metals, Soil Biology*, Editors I. Sherameti, A. Varma, Springer, Berlin, p. 19-29.
- [11] Alloway, B.J., 1995. Soil processes and the behaviour of metals, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Springer Science+Business Media Dordrecht pp. 11-37.
- [12] Duffus, J.H., 2002. “Heavy metals” a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry* 74(5), 793-807.
- [13] He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J., 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19, 125-140.
- [14] Garbarino, J.R., Hayes, H.C., Roth, D.A. Antweiler, R.C., Brinton, T.I., Taylor H.E., 1995. *Heavy Metals in the Mississippi River, Contaminants in the Mississippi River*. U.S. Geological Survey Circular 1133, Reston, Virginia.
- [15] Veselinović, D.C., Gržetić, I.A., Đarmati, Š.A., Marković, D.A., 1995. Fizičko-hemijski osnovi zaštite životne sredine – Stanja i procesi u životnoj sredini. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.
- [16] Wu, B., Wang, G., Wu, J., Fu, Q., Liu, C., 2014. Sources of Heavy Metals in Surface Sediments and an Ecological Risk Assessment from Two Adjacent Plateau Reservoirs. *PLOS one* 9(7): e102101.
- [17] Hacısalihoglu, S., Karaer, F., 2016. Relationships of Heavy Metals in Water and Surface Sediment with Different Chemical Fractions in Lake Uluabat, Turkey. *Polish Journal of Environmental Studies* 25 (5), 1937-1946.
- [18] Sungur, A., Soylak, Ozcan, H., 2014. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 26(4), 219-230.

- [19] Yao, K., Wang, X., Jian, H., Chen, H., Yu, Z., 2015. Characterization of the Particle Size Fraction associated with Heavy Metals in Suspended Sediments of the Yellow River, *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 12(6), 6725–6744.
- [20] Popena, A., 2014. Effect of redox potential on heavy metals and As behavior in dredged sediments. *Desalination and water treatment* 52(19-21), 3918-3927.
- [21] Aigberua, A.O., Tarawou, J.T., Abasi, C.Y., 2018. Effect of Oxidation-Reduction Fluctuations on Metal Mobility of Speciated Metals and Arsenic in Bottom Sediments of Middleton River, Bayelsa State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 22(9), 1511-1517.
- [22] Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, third ed. Boca Raton, CRC Press, 3 rd edition, USA, 403p.
- [23] Neal, C., Robson, A.J., 2000. A summary of river water quality data collected within the Land–Ocean Interaction Study: core data for eastern UK rivers draining to the North Sea. *Science of the Total Environment* 251-252, 585-665.
- [24] Li, L., Xi-Bai, Z., Ling-Yu, B., Xu-Rong, M., Jia-Bo, Y., Liu-Jie, H., 2009. Cadmium Accumulation in Vegetable Plantation Lands Sols under Protected Cultivation: Case Study, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Taylor&Francis 40, 2169-2184.
- [25] Olmedo, P., Pla, A., Hernández, A.F., Barbier, F., Ayouni, L., Gil, F., 2013. Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environment International* 59, 63–72.
- [26] Pappa, F.K., Tsabaris, C., Patiris, D.L., Androulakaki, E.G., Eleftheriou, G., Betsou, C., Vlastou, R., 2018. Historical trends and assessment of radionuclides and heavy metals in sediments near an abandoned mine, Lavrio, Greece. *Environmental of Sciences and Pollution Research*, 25 (30), 30084-30100.
- [27] Pan K., Wang, W. X., 2012. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of the Total Environment* 421–422, 3–16.
- [28] Kastori, R., 1990. Neophodni mikroelementi, fiziološka uloga i značaj u biljnoj proizvodnji, Naučna knjiga, Beograd.
- [29] Adriano, D.C., 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd Edition, Springer, New York, 319p.
- [30] Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer. New York.
- [31] Ahmad, M.S.A., Ashraf, M., 2011. Essential roles and hazardous effects of nickel in plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 214, 125-167.
- [32] Sharma, A.D., 2013. Low nickel diet in dermatology. *Indian Journal of Dermatology* 58(3), 240.
- [33] Ure, A.M., Berrow, M.L., 1982. The chemical constituents of soils. In: H.J.M. Bowen (Editor), *Environmental Chemistry*. Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, pp. 94-202.
- [34] Mielke, J.E., 1979. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. In: Siegel F.R., Ed. *Review of research on modern problems in geochemistry*, Paris: International Association for Geochemistry and Cosmochemistry, Earth Science Series 16, 13–37.
- [35] Nriagu, J.O., Nieboer, E., 1988. *Chromium in the Natural and Human Environments*, Vol 20, John Wiley, New York.
- [36] Sanrjani, M.A., Zhou, B., Zhao, H., Bhutto, S.A., Muneer, A.S., Xia, S.B., 2019. Arsenic Contaminated Groundwater in China and its treatments option, a review. *Applied Ecology and Environmental Research* 17(2), 1655-1683.
- [37] Panagiotaras, D., Panagopoulos, G., Papoulis, D., Avramidis, P. 2012., Arsenic Geochemistry in Groundwater System. *Geochemistry - Earth's System Processes*, pp 27-38.

- [38] Jiang, Y., Yang, Y., Zhang, X., 2014. Review on the biodegradation and conversion mechanisms of typical polycyclic aromatic hydrocarbons. *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrolei Sinica [Petroleum Processing Section]* 30(6), 1137–1150.
- [39] Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Naidu, R., 2016. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by novel bacterial consortia tolerant to diverse physical settings - Assessments in liquid- and slurryphase systems. *International Biodeterioration and Biodegradation* 108, 149–157.
- [40] Bergknut, M., 2006. Characterization of PAH-contaminated soils focusing on availability, chemical composition and biological effects, 5-8.
- [41] Shukla, S.K., Mangwani, N., Rao, T.S., Das, S., 2014. Biofilm-Mediated Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, 203–232.
- [42] Bockhorn, H., Fetting, F., Wenz, H.W., 1983. Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbons oxygen-flames. *Berichte der Bunsengesellschaft, Physikalische Chemie* 87, 1067.
- [43] Nikolaou, A., Kostopoulou, M., Lofrano, G., Meric, S., 2009. Determination of PAHs in marine sediments: Analytical methods and environmental concerns. *Global NEST Journal* 11 (4) 391- 405.
- [44] Mo, Z., Wang, Z., Mao, G., Pan, X., Wu, L., Xu, P., Chen, S., Wang, A., Zhang, Y., Luo, J., Ye, X., Wang, X., Chen, Z., Lou, X., 2019. Characterization and health risk assessment of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in 5 urban cities of Zhejiang Province, China. *Scientific Reports* 9(1).
- [45] Morillo, E., Romero, A.S., Madrid, L., Villaverde, J., Maqueda, C., 2008. Characterization and Sources of PAHs and Potentially Toxic Metals in Urban Environments of Sevilla (Southern Spain). *Water, Air and Soil Pollution* 187 (1), 41–51.
- [46] Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egyptian Journal of Petroleum* 25 (1), 107-123.
- [47] Baran, A., Tarnawski, M., Urbański, K., Klimkowicz-Pawlas, A., Spalek, I., 2017. Concentration, sources and risk assessment of PAHs in bottom Sediments. *Environmental Science Pollution Research* 24(29), 23180–23195.
- [48] Samburova, V., Zielinska, B., Khlystov, A., 2017. Do 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Represent PAH Air Toxicity? *Toxics* 5(3), 1-16.
- [49] Geng, C., Chen, J., Yang, X., Ren, L., Yin, B., Liu, X., Bai, Z., 2014. Emission factors of polycyclic aromatic hydrocarbons from domestic coal combustion in China. *Journal of Environmental Sciences* 26(1), 160–166.
- [50] Liu, G., Niu, Z., Niekerk, D., Xue, J., Zheng, L., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions, analysis, and toxicology, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 192, 1-28.
- [51] Yang, X., Yu, L., Chen, Z., Xu, M., 2016. Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Potential Application in Eco-risk Assessment and Source Apportionment in Urban River Sediment. *Scientific Reports* 6(1).
- [52] Meng, F., Yang, X., Duan, L., Naidu, R., Nuruzzaman, M., Semple, K. T., 2019. Influence of pH, electrical conductivity and ageing on the extractability of benzo[a]pyrene in two contrasting soils. *Science of The Total Environment* 690, 647–653.
- [53] Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Journal of Hazardous Materials* 169 (1-3), 1-15.
- [54] Li, C.C., Huo, S.L., Yu, Z.Q., 2016. Historical records of polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in a shallow eutrophic lake: Impacts of sources and sedimentological conditions. *Journal of Environmental Sciences* 41, 261–269.



- [55] Cai, C.Y., Li, J.Y., Wu, D., 2017. Spatial distribution, emission source and health risk of parent PAHs and derivatives in surface soils from the Yangtze River Delta, eastern China. *Chemosphere* 178, 301–308.
- [56] Bansal, V., Kim, K.H., 2015. Review of PAH contamination in food products and their health hazards. *Environment International* 84, 26–38.
- [57] Rengarajan T., Rajendran, P., Nandukumar, N., Lokeshumar, B., Rajendran, P., Nishigaki, I., 2015. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* 5 (3), 182.
- [58] Manoli, E., Kouras, A., Karagkiozidou, O., Argyropoulos, G., Voutsas, D., Samara, C., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 3556–3568.
- [59] Karimi, P., Peters, K.O., Bidad, K., Strickland, P.T., 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons and childhood asthma. *European Journal of Epidemiology* 30 (2), 91–101.
- [60] Carls, M.G., Meador, J.P., 2009. A Perspective on the Toxicity of Petrogenic PAHs to Developing Fish Embryos Related to Environmental Chemistry. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 15(6), 1084–1098.
- [61] Lim, J., Lawson, G. W., Nakamura, B. N., Ortiz, L., Hur, J. A., Kavanagh, T. J., Luderer, U., 2012. Glutathione-Deficient Mice Have Increased Sensitivity to Transplacental Benzo[a]pyrene-Induced Premature Ovarian Failure and Ovarian Tumorigenesis. *Cancer Research* 73(2), 908–917.
- [62] SRPS ISO 11466:2004-Kvalitet zemljišta-Ekstrakcija elemenata u tragovima rastvorljivih u carskoj vodi
- [63] EPA 200.7 “Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry”, EPA-821-R-01-010, Jan 2001.
- [64] EPA 245.1 Mercury (Manual Cold Vapor Technique), 1994.
- [65] Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentima i rokovima za njihovo dostizanje, 2012. Službeni glasnik Republike Srbije 50/2012.
- [66] Kokot, S., Grigg, M., Panayiotou, H., Phuong, T.D., 1998. Data Interpretation by some Common Chemometrics Methods. *Electroanalysis* 10 (16), 1081–1088.
- [67] Kohonen, T., 1982a. Analysis of a simple self –organizing process. *Biological Cybernetics* 44, 135-140.
- [68] Crnković, D.M., Antanasijević, D.Z., Pocajt, V., Perić-Grujić, A.A., Antonović, D., Mirjana Ristić, M.Đ., 2016. Unsupervised classification and multi-criteria decision analysis as chemometric tools for the assessment of sediment quality: A case study of the Danube and Sava River, *Catena*, 144, 11-22.
- [69] Kohonen, T., 1982b. Self-organized formation of topologically correct feature maps. *Biological Cybernetics* 43, 59-69.
- [70] Kwon, S.B., Jeong, W., Park, D., Kim, K.T., Cho, K.H., 2015. A multivariate study for characterizing particulate matter (PM10, PM2.5, and PM1) in Seoul metropolitan subway stations Korea. *Journal of Hazardous Materials* 297, 295–303.
- [71] Pearce, J.L., Waller, L.A., Chang, H.H., Klein, M., Mulholland, J.A., Sarnat, J.A., Sarnat, S.E., Strickland, M.J., Tolbert, P.E., 2014. Using self-organizing maps to develop ambient air quality classifications: a time series example. *Environmental Health* 13 (1), 13-56.
- [72] Veses, O., Mosteo, R., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L., 2014. Freshwater sediment quality in Spain. *Environmental Earth Sciences* 72 (8), 2917–2929.
- [73] Veses, O., Mosteo, R., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L., 2013. Sediment quality assessment of two industrialized areas of Spain. *International Journal of Environmental Research* 7 (4), 1039–1046.
- [74] Alvarez-Guerra, M., González-Piñuela, C., Andrés, A., Galán, B., Viguri, J.R., 2008.

- Assessment of Self-Organizing Map artificial neural networks for the classification of sediment quality. *Environment International* 34 (6), 782–790.
- [75] Tsakovski, S., Simeonova, P., Simeonov, V., Stanu, O., Osad, Z., Chemometrycznych, M., 2011. Sediment Pollution Assessment By Chemometric Methods. *Ecological Chemistry and Engineering S* 18(2), 141–170.
- [76] Antonijević, M., Arsović, M., Časlavský, J., Cvetković, V., Dabić, P., Franko, M., Ilić, G., Ivanović, M., Ivanović, N., Kosovac, M., Medić, D., Najdanović, S., Nikolić, M., Novaković, J., Radovanović, T., Ranić, D., Sajatović, B., Spijunović, G., Stankov, I., Tosović, J., Trebše, P., Vasiljević, O., Schwarzbauer, J., 2014. Actual contamination of the Danube and Sava rivers at Belgrade 2013. *Journal of the Serbian Chemical Society* 79(9), 1169–1184.
- [77] Crnković, D.M., Crnković, N.S., Filipović, A.J., Rajaković, L. V, Perić-Grujić, A.A., Ristić, M.Đ., 2008. Danube and Sava river sediment monitoring in Belgrade and its surroundings. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 43(12), 1353–1360.
- [78] Milenković, N., Damjanović, M., Ristić, M., 2005. Study of heavy metal pollution in sediments from the Iron Gate (Danube River), Serbia and Montenegro. *Polish Journal of Environmental Studies* 14(6), 781–787.
- [79] Pavlović, P., Mitrović, M., Đorđević, D., Sakan, S., Slobodnik, J., Liška, I., Csanyi, B., Jarić, S., Kostić, O., Pavlović, D., Marinković, N., Tubić, B., Paunović, M., 2016. Assessment of the contamination of riparian soil and vegetation by trace metals — A Danube River case study. *Science of the Total Environment* 540, 396–409.
- [80] Brans., J.P., 1982. L'ingénierie de la décision; Elaboration d'instruments d'aide à la décision. La méthode PROMETHEE. In R. Nadeau and M. Landry, editors, *L'aide à la décision: Nature, Instruments et Perspectives d'Avenir*, Québec, Canada, Presses de l'Université Laval, pages 183–213.
- [81] Kohonen, T., 2001. *Self-Organizing Maps*, Springer Series in Information Sciences, 3rd edition, Springer Series in Information Sciences. Springer Berlin Heidelberg.
- [82] Ballabio, D., Consonni, V., Todeschini, R., 2009. The Kohonen and CP-ANN toolbox: a collection of MATLAB modules for Self Organizing Maps and Counterpropagation Artificial Neural Networks. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 98, 115-122.
- [83] Ballabio, D., Vasighi, M., 2009. A MATLAB Toolbox for Self Organizing Maps and supervised neural network learning strategies. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 118, 24–32.
- [84] Herva, M., Roca, E., 2013. Ranking municipal solid waste treatment alternatives based on ecological footprint and multi-criteria analysis. *Ecological Indicators* 25, 77–84.
- [85] Wang, Y., Yang, L., Kong, L., Liu, E., Wang, L., Zhu, J., 2015. Spatial distribution, ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediments from Dongping Lake, Shandong, East China. *Catena* 125, 200–205.
- [86] Xiao, H., Shahab, A., Li, J., Xi, B., Sun, X., He, H., Yu, G., 2019. Distribution, ecological risk assessment and source identification of heavy metals in surface sediments of Huixian karst wetland, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 185, 109700.
- [87] Palma, P., Ledo, L., Alvarenga, P., 2015. Assessment of trace element pollution and its environmental risk to freshwater sediments influenced by anthropogenic contributions: The case study of Alqueva reservoir (Guadiana Basin). *Catena* 128, 174–184.
- [88] MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berge, T.A., 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39 (1), 20–31.
- [89] Gati, G., Pop, C., Brudașcă, F., Gurzău, A.E., Spînu, M., 2016. The ecological risk of heavy metals in sediment from the Danube Delta. *Ecotoxicology* 25(4), 688-696.
- [90] Hamzeh, M., Ouddane, B., El-Daye, M., Halwani, J., 2013. Profile of trace metals

- accumulation in core sediment from Seine river estuary (docks basin). *Environmental Technology* 34(9), 1107-1116.
- [91] Louriño-Cabana, B., Lesven, L., Charriau, A., Billon, G., Ouddane, B., Boughriet, A., 2010. Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûle river in Northern France. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3), 2129-2137.
- [92] Hanif, N., Eqani, S.A.M.A.S., Ali, S.M., Cincinelli, A., Ali, N., Katsoyiannis, I.A., Tanveer, Z.I., Bokhari, H., 2016. Geo-accumulation and enrichment of trace metals in sediments and their associated risks in the Chenab River, Pakistan. *Journal of Geochemical Exploration* 165, 62–70.
- [93] Mataba, G.R., Verhaert, V., Blust, R., Bervoets, L., 2016. Distribution of trace elements in the aquatic ecosystem of the Thigithe river and the fish *Labeo victorinus* in Tanzania and possible risks for human consumption. *Science of the Total Environment* 547, 48–59.
- [94] Niu, H., Deng, W., Wu, Q., Chen, X., 2009. Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China. *Journal of Environmental Sciences* 21(8), 1053–1058.
- [95] Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., Wang, N., Crane, J.L., Field, L.J., Haverland, P.S., Kemble, N.E., Lindskog, R.A., Severn, C., Smorong, D.E., 2001. Predictions of Sediment Toxicity Using Consensus-Based Freshwater Sediment Quality Guidelines. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 41(1), 8–21.
- [96] Wang, Y.-B., Liu, C.-W., Kao, Y.-H., Jang, C.-S., 2015. Characterization and risk assessment of PAH-contaminated river sediment by using advanced multivariate methods. *Science of the Total Environment* 524-525, 63–73.
- [97] Hergren, L., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A., 2006. Analysis of heavy metals in road-deposited sediments. *Analytika Chimica Acta* 571(2), 270–278.
- [98] Vuković, D., Vuković, Ž., Stanković, S., 2014. The impact of the Danube iron gate dam on heavy metal storage and sediment flux within the reservoir. *Catena* 113, 18–23.
- [99] Tejada-Benitez, L., Flegal, R., Odigie, K., Olivero-Verbel, J., 2016. Pollution by metals and toxicity assessment using *Caenorhabditis elegans* in sediments from the Magdalena River, Colombia. *Environmental Pollution* 212, 238–250.
- [100] Ilijević, K., Gržetić, I., Živadinov, I., Popović, A., 2012. Long-term seasonal changes of the Danube River eco-chemical status in the region of Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment* 184 (5), 2805–2828.
- [101] Vukov, D., Boža, P., Igić, R., Anačkov, G., 2008. The distribution and the abundance of hydrophytes along the Danube River in Serbia. *Central European Journal of Biology* 3 (2), 177–187.
- [102] Nagy, A. S., Szabó, J., Vass, I., 2016. Evaluation of trace metal levels in surface water and sediments of the Hungarian upper section of the Danube River and its tributaries. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 51(14), 1248–1261.
- [103] ICPDR. Joint Danube Survey 3 A comprehensive analysis of Danube water quality. International Commission for the Protection of the Danube River: Vienna, 2015.
- [104] Pavlović, P., Marković, M., Kostić, O., Sakan, S., Djordjević, D., Perović, V., Pavlović, D., Pavlović, M., Čakmak, D., Jarić, S., Paunović, M., Mitrović, M., 2019. Evaluation of potentially toxic element contamination in the riparian zone of the River Sava, *Catena* 174, 399–412.
- [105] Gilmour, S.G., 2006. Response Surface Designs for Experiments in Bioprocessing. *Biometrics*. 62(2), 323–331.
- [106] Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76(5), 965–977.
- [107] Hwang, S., Ramirez, N., Cutright, T.J., Ju, L-K., 2003. The role of soil properties in pyrene sorption and desorption, *Water, Air and Soil Pollution* 143, 65–80.

- [108] Tsibart, A.S., Gennadiev, A.N., 2013. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils: Sources, Behavior, and Indication Significance (A Review), *Eurasian Soil Science* 46(7), 728–741.
- [109] Yang, L., Jin, M., Tong, C., Xie, S., 2013. Study of dynamic sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in silty-clay soil. *Journal of Hazardous Materials* 244–245, 77–85.
- [110] Lin, Y., Mehrvar, M., 2018. Photocatalytic Treatment of An Actual Confectionery Wastewater Using Ag/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Optimization of Photocatalytic Reactions Using Surface Response Methodology. *Catalysts* 8, 409.
- [111] Jiao, W., Wang, T., Khim, J.S., Luo, W., Hu, W., Naile, J.E., Giesy, J.P., Lu Y., 2011. PAHs in surface sediments from coastal and estuarine areas of the northern Bohai and Yellow Seas, China. *Environmental Geochemistry and Health* 34 (4), 445-456.
- [112] Adeniji, A.O., Okoh, O.O., Okoh, A.I., 2019. Distribution pattern and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and sediment of Algoa Bay, South Africa. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 1303-1320.
- [113] Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., 2005. Principles of microbial PAH degradation in soil. *Environmental Pollution* 133 (1), 71-84.
- [114] Ter Braak, C.J.F., Šmilauer, P., 2012. CANOCO reference manual and user's guide: software for ordination (version 5.0). Microcomputer power, Ithaca, USA.
- [115] Crnković, D., Sekulić, Z., Antonović, D., Marinković, A., Popović, S., Nikolić, J., Drmanić, S., 2020. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Danube and Sava rivers and their tributaries in Serbia, *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(3), 1-10.
- [116] Tobieszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110-119.
- [117] Chen Y., Sun, C., Zhang, J., Zhang, F., 2018. Assessing 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in River Basin Water and Sediment Regarding Spatial-Temporal Distribution Partitioning, and Ecological Risks. *Polish Journal of Environmental Studies* 27 (2), 579-589.
- [118] Kanzari, F., Syakti, A-D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., Doumenq, P., 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Science of Total Environment* 478, 141-155.
- [119] Rasiq, K.T., El-Maradny, A., El Amin-Bashir, M., Oriff, M., 2018. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Two Polluted Lagoons in Saudi Arabia. *Polish Journal of Environmental Studies* 27 (1), 275-285.
- [120] Kuo, J.-Y., Ko, F.-C., Cheng, J.-O., Meng, P.-J., Li, J.-J., Hung, C.-C., 2011. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of a remote region on the eastern coast, Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment* 184(5), 2967–2979.
- [121] Brborić, M., Vrana, B., Radonić, J., Vojinović Miloradov, M., Sekulić Turk, M., 2019. Spatial distribution of PAHs in riverbed sediments of the Danube River in Serbia: Anthropogenic and natural sources, *Journal of the Serbian Chemical Society* 84(12), 1439-1453.
- [122] Yunker, M.B., Mac Donald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33(4), 489-515.
- [123] Yim, U.H., Ha, S.Y., An, J.G., Won, J.H., Han, G.M., Hong, S.H., Kim, M., Jung, J.H., Shim, W.J., 2011. Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill. *Journal of Hazardous Materials* 197, 60–69.
- [124] Sakan, S., Ostojić, B., Đorđević, D., 2017. Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. *Journal of Geochemical Exploration* 180, 91–100.

- [125] Keshavarzifard, M., Zakaria, M.P., Hwai, T.S., Yusuff, F.M., Mustafa, S., Vaezzadeh, V., Magam, S.M., Masood, N., Alkhadher, S.A.A., Fatemeh, A.-J., 2014. Baseline distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments from the Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* 88, 366–372.
- [126] Ramzi, A., Habeeb Rahman, K., Gireeshkumar, T.R., Balachandran, K.K., Jacob, C., Chandramohanakumar, N., 2017. Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Cochin estuary, India. *Marine Pollution Bulletin* 114(2), 1081–1087.
- [127] Lee, J.H., Woo, H.J., Jeong, K.S., Kang, J.W., Choi, J.U., Jeong, E.J., Park, S.P., Lee, D.H., 2017. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl sources in the Nakdong River Estuary, South Korea. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 52(12), 1173–1183.
- [128] Heath, E., Ščančar, J., Zuliani, T., Milačič, R., 2009. A complex investigation of the extent of pollution in sediments of the Sava River: part 2: persistent organic pollutants. *Environmental Monitoring and Assessment* 163(1-4), 277–293.

## 7. Prilog

Prilog 1. Tabela P1. Oznake lokacija uzorkovanja reke i stacionaže -reka Dunav

Naziv lokacije	Oznaka na karti	km reke
Bezdan l <sup>a</sup>	D1	1425
Neštin l <sup>a</sup>	D3	1291
Neštin d <sup>b</sup>	D4	1291
Ledinci l	D5	1261,3
Ledinci d	D6	1261,3
Novi Sad l	D7	1252
Novi Sad d	D8	1252
Stari slankamen l	D9	1215,5
Stari slankamen d	D10	1215,5
Surduk l	D11	1207
Surduk d	D12	1207
Zemun d	D14	1171
Bela stena l	D15	1160
Bela stena d	D16	1160
Beograd Vinča d	D18	1145
Smederevo d	D20	1116
Kovinski most l	D21	1112,1

Kovinski most d	D22	1112,1
Ram l	D23	1077,8
Ram d	D24	1077,8
Veliko Gradiste d	D26	1076,5
Golubac d	D28	1044
Donji Milanovac l	D29	991
Donji Milanovac d	D30	991
Tekija l	D31	956,6
Tekija d	D32	956,6
Mala Vrbica d	D34	927
Brza Palanka d	D36	883,5
Mihajlovac d	D38	871
Radujevac d	D40	852

<sup>a</sup> l-leva obala, <sup>b</sup> d-desna obala

Prilog 2. Tabela P2. Oznake lokacija uzorkovanja i stacionaže -reka Sava

Naziv lokacije	Oznaka na karti	km reke
Jamena l <sup>a</sup>	S1	202
Uzvodno od Sremske Mitrovice d <sup>b</sup>	S4	139,2
Nizvodno od Sremske Mitrovice l	S5	137,2
Sava kod Šapca d	S8	104
Sava Skela d	S10	55
Sava Zabran l	S11	34
Sava Zabran d	S12	34
Sava Duboko l	S13	23
Sava Duboko d	S14	23
Sava Ostružnica l	S16	15
Sava Makiš l	S17	11

Sava Makiš d	S18	11
Sava Kapetanija l	S19	1
Sava Kapetanija d	S20	1

<sup>a</sup> l-leva obala, <sup>b</sup> d-desna obala

## BIOGRAFSKI PODACI O KANDIDATU

Mr Dragan Crnković je rođen u Arilju 1970. godine gde je završio osnovno i srednje obrazovanje. Nakon maturiranja 1989. upisuje Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu (odsek Neorganska hemijska tehnologija) i diplomira 1995. godine sa prosečnom ocenom 8,50 i ocenom 10 na diplomskom ispitu.

Magistarske studije je završio na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu (smer Analitička hemija u tehnološkoj kontroli) 2005. godine sa prosečnom ocenom 10 i uspešno odbranio magistarsku tezu pod nazivom: „ Analiza uticaja prisutnih teških metala i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na kvalitet zemljištu u Beogradu“ i time stekao naziv magistra tehničkih nauka.

Mr Dragan Crnković je od 1996. do 2000. godine radio kao asistent na katedri za Analitičku hemiju na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu gde je učestvovao u izvođenju nastave na drugoj, trećoj i četvrtoj godini studija. Od 2000. godine zaposlen je u Gradskom zavodu za javno zdravlje u Beogradu kao odgovorni analitičar u Laboratoriji za ekologiju i humanu ekotoksikologiju (Jedinica za ispitivanje zemljišta, sedimenta i otpada) Centra za higijenu i humanu ekologiju. Profesionalni rad je zasnovan na dvadesetogodišnjem iskustvu iz analitičke hemije u oblasti zaštite životne sredine, na analizama za ispitivanje kvaliteta zemljišta, sedimenta i otpada, klasifikacije otpada i određivanja teških metala tehnikom atomske apsorpcione spektrofotometrije u namirnicama, vazduhu, vodi, sedimentu, zemljištu i otpadnom materijalu; učešću u brojnim seminarima i interlaboratorijskim ispitivanjima u oblasti monitoringa i ispitivanja kvaliteta otpada, otpadnih voda, zemljišta i sedimenta.

Samostalno i u saradnji sa drugim autorima, objavio je u domaćim i međunarodnim naučnim časopisima, odnosno saopštio na domaćim i međunarodnim skupovima, ukupno 15 radova.

Kandidat je član međunarodnih i domaćih profesionalnih asocijacija:

- predsednik komisije Instituta za standardizaciju Srbije, Standardne metode ispitivanja zemljišta
- JICA asocijacija –Japanska agencija za međunarodnu saradnju, Alumni u Srbiji

Februara 2004. godine kandidat je boravio na usavršavanju u Japanu na trening kursu u organizaciji Japan International Cooperation Agency (JICA)- Training course Waste disposal infrastructure and its operation in SE Europe gde je sa uspehom završio trening kurs iz oblasti upravljanja čvrstim i opasnim otpadom kao i postupcima za remedijaciju zemljišta.

- Saradnja sa Slovačkim ministarstvom za životnu sredinu

Tokom 2003. i 2004. kandidat je uspostavio saradnju sa Ministarstvom životne sredine Slovačke i firmom KOVOPROJECT a.s and GEOSIAL a.s. iz Bratislave kada je učestvovao na 2 treninga iz oblasti menadžmenta hazardnog otpada i uvođenjem novih direktiva u Evropskoj uniji iz oblasti otpada

- Novembar 2003, Trening kurs-Odlaganje hazardnog otpada u skladu sa EU standardima, Tatranska Lomnica, Slovačka
- Januar 2004, Trening kurs-Environmental Management system, Beograd, Srbija
- Saradnja sa ISWA-International solid waste association

Septembra 2007.godine kandidat je pohađao trening kurs organizovan u Novom Sadu od strane ISWA: Bio and Agricultural Waste Management-possibilities of reduction og biodegradable and agricultural waste on landfills technologies, technologies applicable to conditions in Vojvodina and Serbia.

U maju 2012. godine kandidat je boravio na petodnevnoj obuci u Laboratoriji austrijske agencije za zaštitu životne sredine Umweltbundesamt u Beču. Obuka je sprovedena za analitičke metode i laboratorijsko ispitivanje i klasifikaciju otpada, ispitivanje otpada zemljišta i sedimenata.



Maja meseca 2014.godine kandidat je boravio u Berlinu na usavršavanju iz oblasti upravljanja otpadom pod pokroviteljstvom GIZ-a Nemačka.

U oktobru 2018. i martu 2019. godine bio je učesnik projekta P67: Strengthening CBRN Waste Management Capabilities in South-East and Eastern European Countries. Projekat je iz oblasti upravljanja otpadom u 10 zemalja jugoistočne i istočne Evrope.

## NAUČNI RADOVI PROSTEKLI IZ REZULTATA DOKTORSKE DISERTACIJE

### 1. Radovi objavljeni u časopisima od međunarodnog značaja – M20

#### 1.1. Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21a)

**Dragan M. Crnković**, Davor Z. Antanasijević, Viktor V. Pocajt, Aleksandra A. Perić-Grujić, Dušan Antonović, Mirjana Đ.Ristić: Unsupervised classification and multi-criteria decision analysis as chemometric tools for the assessment of sediment quality: A case study of the Danube and Sava River, *Catena*, Vol. 144, pp.11-22, 2016 DOI: 10.1016/j.catena.2016.04.025, **IF(2016)=3,777** (ISSN:0341-8162)

#### 1.2. Rad objavljen u međunarodnom časopisu (M23)

**Dragan Crnković**, Zoran Sekulić, Dušan Antonović, Aleksandar Marinković, Slađana Popović, Jasmina Nikolić, Saša Drmanić: Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Danube and Sava rivers and their tributaries in Serbia, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 29, No. 3, pp 1-10, 2020 DOI: 10.15244/pjoes/111319, **IF(2018)=1,186** (ISSN:1230-1485)

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Драган Црнковић \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_ 4034/2016 \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Мултикритеријално моделовање и дистрибуција тешких метала и полицикличних ароматичних угљоводоника у речним седиментима Саве и Дунава

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_ 2020.година

\_\_\_\_\_

**Прилог 2.**

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије  
докторског рада**

Име и презиме аутора Драган М. Црнковић

Број индекса 4034/2016

Студијски програм Хемија

Наслов рада Мултикритеријално моделовање и дистрибуција тешких метала и полицикличних ароматичних угљоводоника у речним седиментима Саве и Дунава

Ментор др Саша Дрманић, ванредни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет у Београду

Потписани/а Драган М.Црнковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, \_\_\_\_\_ 2020.година

**Потпис аутора**

---

### Прилог 3.

#### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Мултикритеријално моделовање и дистрибуција тешких метала и полицикличних ароматичних угљоводоника у речним седиментима Саве и Дунава, која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијуму Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC/BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

**3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)**

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, \_\_\_\_\_ 2020.година

**Потпис аутора**

\_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и коришћењем програма iThenticate у Универзитетској библиотеци Светозар Марковић, извршена је провера оригиналности докторске дисертације **"Мултикритеријално моделовање и дистрибуција тешких метала и полицикличних ароматичних угљоводоника у речним седиментима Саве и Дунава"**, аутора **мр. Драгана Црковића, дипл.инж.технологије**, констатујем да утврђено подударање текста износи 16%, од чега су 4% речи које се налазе на интернету, 2 % речи које се односе на законске прописе који су уредно цитирани, 1% се односи на речи које се понављају у уводном делу дисертације – факултет, дисертација, чак и лична имена чланова комисије, 1% на претходно публиковане радове кандидата, док су сва остала преклапања мања од 1% и односе се у највећем броју случајева на имена и називе једињења и јединице које се понављају, као и општа места и податке (називи тешких метала, називи полицикличних ароматичних угљоводоника, јединице мере  $\text{mg kg}^{-1}$ ,  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , локације узорковања), што је у складу са чланом 9 Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак за одбрану може наставити.

Датум, 28.02.2020.год.

**Ментор:**

---

др Саша Дрманић, ванредни професор  
Универзитет у Београду,  
Технолошко-металуршки факултет