



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I  
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



mr Dejan Krčmar

**UTICAJ PROMENE FIZIČKO-HEMIJSKIH USLOVA  
I ODABRANIH TRETMANA NA MOBILNOST  
METALA U SISTEMU SEDIMENT/VODA**

*- doktorska disertacija -*

**Novi Sad, 2010. godina**

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. OPŠTI DEO</b>	<b>3</b>
2.1. Sistem sediment/voda	6
2.2. Izvori i vrste zagađenja sedimenta	8
2.3. Metali i njihova raspodela u sedimentu	9
2.4. Procena dostupnosti metala u sedimentu	17
2.4.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu njihove frakcionacije u sedimentu	17
2.4.2. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM)	25
2.5. Kriterijumi kvaliteta sedimenta	27
2.6. Remedijacioni procesi	31
2.6.1. Solidifikacija/stabilizacija sedimenta	33
2.6.2. Aeracija sedimenta	35
2.7. Laboratorijski testovi izluživanja	36
2.7.1. Metode evaluacije solidifikovanog otpada	36
2.7.2. Klasifikacija testova izluživanja	38
2.7.2.1. TCLP test (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA metod 1311)	38
2.7.2.2. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)	39
2.7.2.3. Test izluživanja u rezervoaru - ANS 16.1 test	39
2.6.2.3.1. Mehanizam koji kontroliše izluživanje	40
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b>	<b>43</b>
3.1. Kvalitet sedimenta i vode u vodotokovima Vojvodine	43
3.1.1. Opis mesta uzorkovanja na odabranim lokacijama	44
3.1.2. Metode uzorkovanja i analize kvaliteta sedimenta i vode	47
3.2. Ispitivanje promene fizičko-hemijskih i bioloških uslova na mobilnost metala u sistemu sediment/voda	50
3.3. Imobilizacija metala u sedimentu	52
3.3.1. Test izluživanja u rezervoaru – semi-dinamički test ANS 16.1 (ANS, 1986)	53
3.3.2. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)	54
3.3.3. TCLP test izluživanja	54
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b>	<b>55</b>
4.1. Kvalitet sedimenta i vode u vodotokovima Vojvodine	55
4.1.1. Kvalitet površinskih voda	55
4.1.2. Kvalitet sedimenta	66
4.1.3. Procena dostupnosti metala u sedimentu za odabranu lokaciju	89

<b>4.1.4. Poređenje primenjenih metoda za ocenu kvaliteta sedimenta</b>	<b>102</b>
<b>4.2. Rezultati ispitivanja resuspenzije i rastvaranja polutanata iz sedimenta</b>	<b>104</b>
<b>4.2.1. Laboratorijsko istraživanje resuspenzije i rastvaranja polutanata</b>	<b>105</b>
<b>4.2.2. Pilot istraživanje resuspenzije i rastvaranja polutanata</b>	<b>106</b>
4.2.2.1. Kvalitet vode Begeja nakon otvaranja ustave	108
4.2.2.2. Sadržaj metala u suspendovanim materijama u Begeju nakon otvaranja ustave	113
4.2.2.3. Sadržaj metala u sedimentu Begeja nakon otvaranja ustave	126
<b>4.2.3. Ispitivanje mobilnosti metala u deponovanom sedimentu</b>	<b>133</b>
<b>4.2.4. Zaključna razmatranja</b>	<b>135</b>
<b>4.3. Primena in-situ i ex-situ remedijacije sedimenta</b>	<b>136</b>
<b>4.3.1. In-situ remedijacija sedimenta primenom aeracije vodenog sloja</b>	<b>136</b>
4.3.1.1. In-situ remedijacija sedimenta sa višim sadržajem metala primenom aeracije vodenog sloja	139
4.3.1.2. In-situ remedijacija sedimenta sa nižim sadržajem metala primenom aeracije vodenog sloja	147
4.3.1.3. Mogućnost primene remedijacije sedimenta aeracijom vodenog sloja	153
<b>4.3.2. Remedijacija sedimenta metodom solidifikacije/stabilizacije</b>	<b>154</b>
4.3.2.1. Kumulativna izlužena frakcija	155
4.3.2.2. TCLP test izluživanja	160
4.3.2.3. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)	162
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	<b>165</b>
<b>6. LITERATURA</b>	<b>169</b>
<b>7. PRILOG</b>	<b>185</b>
<b>Tabela P-1. Sadržaj metala u sedimentu za ispitivane lokalitete površinskih voda u Vojvodini</b>	<b>186</b>
<b>Tabela P-2. Sadržaj metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala</b>	<b>193</b>
<b>Tabela P-3. Fizičko-hemijski parametri vode kanala Begej nakon podizanja ustave</b>	<b>197</b>

## 1. UVOD

Metali se javljaju kao prirodni konstituenti u životnoj sredini i variraju u pogledu koncentracija kroz geografske regione. Kao posledica brzog tehnološkog razvoja, razvoja industrije, a sa druge strane niskog stepena zaštite životne okoline, rastao je i stepen zagađenja, a samim tim i unos metala u ekosistem u celini. Najznačajniji antropogeni izvor metala u vodenom ekosistemu svakako predstavljaju otpadne vode koje se ispuštaju sa različitim stepenom prečišćenosti i mogu da uzrokuju mnogobrojne promene u recipijentu. Činjenica da su metali prisutni u prirodnim vodama (sistemu sediment/voda), ne podrazumeva da su oni dostupni za usvajanje od strane živih organizama i inkorporiranje u njima. Dostupnost metala, a samim tim i potencijalni rizik široko varira u zavisnosti od fizičkih, hemijskih i bioloških uslova pod kojim su organizmi izloženi.

Raspodela i migracija metala u vodenim sistemima kontrolišu se prvenstveno karakterom sedimenta u vodenoj masi. Kada metali dospeju u akvatični sistem pokazuju veliku tendenciju vezivanja za suspendovane materije i putem sedimentacije akumuliraju se u vodeni sediment. Usled izraženih sorpcionih karakteristika čestičnih materija, sediment se ponaša kao važan izvor metala u akvatičnoj sredini i predstavlja "vremensku bombu" za buduće zagađenje celokupnog ekosistema. Budući da prirodni i antropogeni faktori utiču na formiranje aktivnih delova sedimenta i vodene mase u kojoj se prenose metali, vodeni sistemi se karakterišu velikom raznolikošću i specifičnošću u raspodeli i migraciji metala. Kao posledica promena uslova u sistemu sediment/voda (izazvanih olujom, poplavama, podizanjem ustava, izmuljivanjem, itd.), dolazi do promena fizičko-hemijskih karakteristika sedimenta (pH vrednost, redoks potencijal, sadržaja organskih materija, sulfida, itd.), usled čega može da dođe do desorpcije metala iz sedimenta, mobilnosti, transporta u vodenu fazu i ispoljavanja štetnih efekata po ekosistem.

Poslednjih godina uočeno je intenzivnije ispitivanje kvaliteta sedimenta površinskih voda u našoj zemlji. Međutim, ova ispitivanja se u većini slučajeva odnose na određivanje ukupnog sadržaja metala i to prevashodno u površinskom sedimentu. Na taj način, dobija se veoma malo informacija o distribuciji metala u samom sedimentu, njihovoj biodostupnosti i mobilnosti što je neophodno prilikom procene rizika po akvatični ekosistem. Takođe, nepostojanje legislative u našoj zemlji u oblasti sedimenta, ukazuje na neophodnost daljeg bavljenja ovom problematikom i uspostavljanja adekvatnog monitoringa, kriterijuma kvaliteta, analitičkih metoda, i upravljanja izmuljenim sedimentom. I pored brojnih svetskih iskustava i različitih propisa, smatra se da je ova oblast tek u povoju, zbog čega je neophodno istraživanja prilagoditi lokalnim potrebama i mogućnostima.

Specifičnost vodotokova u AP Vojvodini je gusta kanalska mreža (oko 20000 km) i spori protok koji omogućava da se sediment redovno formira. Pri revitalizaciji ovih vodnih tela veoma često moraju se ukloniti određene količine sedimenta, usled čega je moguće ispoljavanje štetnih efekata metala po životnu sredinu usled neadekvatnog rukovanja ili deponovanja zagađenog sedimenta. U zavisnosti od stepena kontaminacije sedimenta ponekad je neophodna i njegova remedijacija. Metali se mogu

imobilisati primenom različitih remedijacionih tehnika, pri čemu pored efikasnosti ovih tehnika koja se utvrđuje korišćenjem tzv. testova izluživanja, treba voditi računa o krajnjoj depoziciji ovakvo tretiranih sedimenata i ekonomičnosti remedijacije. Zbog činjenice da kontaminirani sediment pored negativnih ekoloških problema može prouzrokovati i ozbiljne ekonomske posledice, veoma je bitno poznavati kvalitet sedimenta vodeći računa o njegovoj velikoj specifičnosti u zavisnosti od mesta uzorkovanja i fizičko-hemijskim faktorima koji mogu uticati na distribuciju metala u sistemu sediment/voda.

Cilj ovog istraživanja bio je (a) određivanje distribucije metala u sistemu sediment/voda na ugroženim deonicama vodotokova Vojvodine, (b) ispitivanje fizičko – hemijskih i bioloških procesa u kontrolisanim laboratorijskim uslovima koji utiču na promenu sadržaja metala i njihove mobilnosti, kao i transformacije i biodostupnosti u sistemu sediment/voda, i (c) ispitivanje imobilizacije metala u sedimentu primenom mikrobioloških metoda i metoda solidifikacije/stabilizacije sedimenta.

U radu je ispitana distribucija metala u sistemu sediment/voda kao i procena kvaliteta sedimenta i vode u vodotocima AP Vojvodine koji važe za najugroženije. Ispitana je horizontalna i vertikalna distribucija metala u sedimentu, kao i procena mobilnosti, biodostupnosti i procena rizika od ispoljavanja toksičnosti metala iz sedimenta na osnovu analize porne vode, kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala i sekvencijalne ekstrakcione procedure. Procena mobilnosti metala u sistemu sediment/voda određena je promenom fizičko-hemijskih uslova u realnom sistemu (vodotok) i u laboratorijskim uslovima. Takođe je ispitana efikasnost in-situ (aeracijom sistema sediment/voda) i ex-situ remedijacije sedimenta metodama termičkog tretmana i solidifikacije/stabilizacije.

Istraživanjem mobilnosti metala pri promeni fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment/voda omogućava se bolje sagledavanje procene rizika po okolinu i razumevanje procesa koji se odvijaju prilikom disturbacije (remećenja) sedimenta bilo prirodnim uslovima bilo ljudskom aktivnošću. Rezultati su značajni za potrebu revitalizacije vodotoka AP Vojvodine jer ukazuju na odgovarajuće prisustvo metala i daju odgovor o kvalitetu sedimenta koji je prioritet prilikom donošenja odluke o merama koje je neophodno sprovesti u cilju saniranja stanja. Ukoliko je neophodno uklanjanje odgovarajuće količine sedimenta, rezultati istraživanja utičaće da se postupci samog rukovanja (izmuljivanja) i deponovanja vrše primenom tehnika koje će umanjiti mogućnost transporta metala i ispoljavanje negativnih posledica po životnu sredinu. Takođe, rezultati istraživanja ukazuju na mogućnost primene odgovarajućih remedijacionih tehnika.

Krajnji cilj ovog rada jeste doprinos boljem razumevanju sistema sediment/voda kada je u pitanju sadržaj metala, koji zajedno sa ostalim istraživanjima treba da omogući postavljanje kriterijuma kvaliteta sedimenta i odgovarajuću legislativu u našoj zemlji. Na taj način uspostavio bi se adekvatan monitoring i analitičke metode što bi kao rezultat imalo kontrolu i sprečavanje zagađenja i mogućnost da revitalizacija vodotoka ima trajni pozitivan uticaj na životnu sredinu.

## 2. OPŠTI DEO

Akvatični ekosistemi predstavljaju jedinstvo intereagujućih organizama, koji se nalaze u međusobnoj zavisnosti, i složenog fizičko-hemijskog sistema voda-sediment. Tokom svoga toka voda prolazi kroz različite predele, dolazeći u kontakt sa različitim materijalom, zbog čega se nalazi pod velikim uticajem od aktivnosti na okolnom zemljištu, naročito od strane čoveka. Oblik rečnog korita kao i pravac toka reke uglavnom zavise od dinamičke ravnoteže između količine sedimenta koji erozivnim dejstvom dolazi do rečnog korita i mogućnosti reke da taj materijal transportuje. Poznavanje hidromorfoloških karakteristika sliva je od izvanrednog značaja za proučavanje prirodnog režima vodotoka, pošto se u slivu formira režim voda i nanosa, koji utiče na hemijski kvalitet vode u slivu. Jedna od najvažnijih pojava u slivu jesu svakako erozioni procesi, koji bitno utiču na hemijski kvalitet voda, režim voda i nanos vodotoka. Erozijsku u slivu prate sledeće pojave, koje bi se mogle shvatiti kao komponente te iste erozije:

- razaranje stena u slivu pod mehaničkim, hemijskim i temperaturnim uticajima,
- denudacija (razgolićavanje prethodno raspadnutih stenskih masa) i
- akumulacija (istaložavanje prethodno pokrenutih čvrstih materijala, usled nedovoljne energije rečnih tokova).

Za vreme atmosferskih padavina i kasnijeg kretanja vode materije se ispiraju po profilu zemljišta. Ovim procesom u vode rečnog sliva dospevaju različite supstance i obično se smatra da se one koje se bolje rastvaraju u vodi lakše ispiraju iz zemljišta rečnog sliva.

Erozija u slivu može biti površinska i dubinska (*Muškatirović, 1988*). Površinska erozija javlja se pod dejstvom površinskog oticanja palih voda. Kao proizvod površinske erozije najvećim delom nastaje suspendovani rečni nanos, koga karakteriše sitniji granulometrijski sastav i način transporta u rečnom toku u vidu suspenzije. Ova vrsta nanosa deli se na tranzitni, (onaj koji se nesmetano transportuje zajedno sa vodom u vidu suspenzije), i tzv. "*korito-formirajući*" suspendovani nanos koji se povremeno kreće u vidu suspenzije, a povremeno se istaložava, učestvujući na taj način u formiranju rečnog korita. Pošto suspendovani nanos potiče od erozije površinskog pokrivača zemljišta, to je njegov sastav uglavnom uniforman za sve delove jednog vodotoka, pa čak i za većinu vodotoka.

Proces dubinske erozije javlja se usled koncentracije površinskog oticanja, pri čemu se formiraju jaružice, jaruge, korita potočića, potoka i reka. U procesu dubinske erozije većim delom nastaje vučeni nanos koga u poređenju sa suspendovanim karakteriše znatno krupniji granulometrijski sastav i način transporta duž rečnog toka: čestice ovog nanosa kreću se kotrljanjem (vučenjem) po rečnom dnu, ali i u vidu skokova (kretanje saltacijom).

Izvor mineralnih materija u vodi je posledica uticaja vode na stene u toku stvaranja i metamorfoze stena. Značajne razlike su primećene u površinskim vodama i

sedimentu zbog postojanja mineralizovanih zona u drenažnim bazenima. Precipitacija i atmosferske padavine su sledeći važan izvor mineralnih materija u vodi na globalnoj osnovi. Taloženje neorganskih materija je generalno proporcionalno njihovoj koncentraciji, ali precipitacija varira sa količinom, osobinama neorganskih materija i vrstom precipitacije. Neorganske materije u atmosferi iz prirodnih izvora potiču iz:

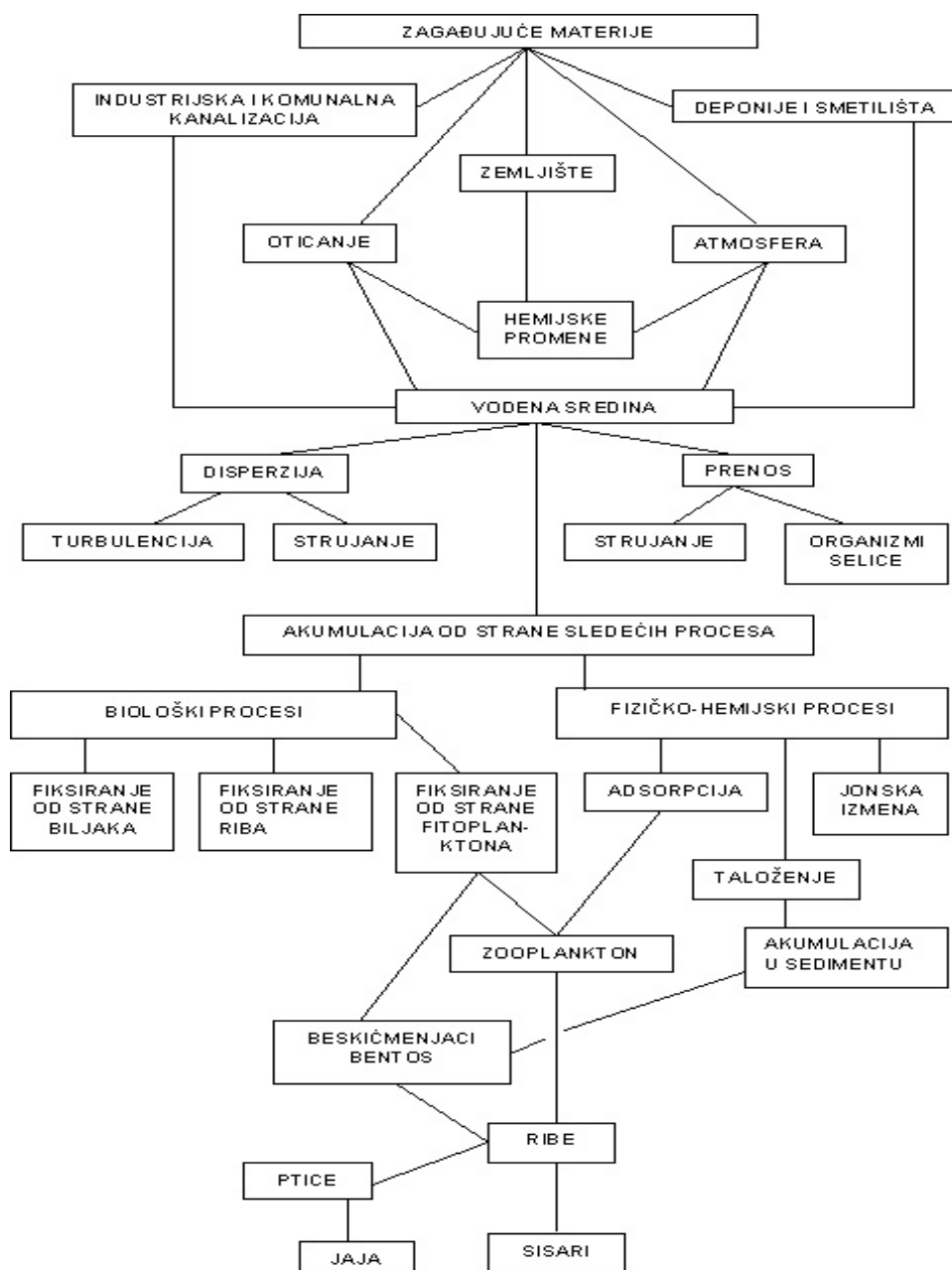
- prašine od vulkanske aktivnosti,
- erozije i vremenskog uticaja na stene i tlo,
- dima od šumskih požara i
- aerosola i čestica sa površine okeana.

Osim mineralne komponente koja putem erozije dospeva u rečno korito, sediment poseduje i organsku komponentu koja se sastoji od istaloženog biljnog i životinjskog materijala, ali se takođe organske i neorganske materije mogu naći i u rastvorenom obliku, vezanom za čestice koje voda nosi u obliku suspenzije. Organsku frakciju sedimenta čini ukupni organski materijal, uključujući organske supstance rastvorljive u vodi, huminske supstance, kerogen, mikrobiološku biomasu i delove biljaka u različitim fazama razgradnje (*Cuypers i sar., 2002*), ali i organske materije antropogenog porekla kao što su ugljenični materijali velike specifične površine, kao i ulja i površinski aktivne supstance.

Osim prirodnog mineralnog sadržaja podloge, padavine spiraju sa zemljišta i razne druge materijale koje su se usled raznih industrijskih, agrotehničkih ili drugih ljudskih aktivnosti zatekli na površini. Na taj način u vodotokove dospevaju materijali sa jalovišta rudnika, deponija, mineralna đubriva, herbicidi itd. Sa druge strane, urbanizacijom i razvojem industrije, poljoprivrede i stočarstva dolazi do stvaranja znatnih količina otpadnih voda koje se ispuštaju sa ili bez tretmana u površinske vode, usled čega raste zagađenost vodenih resursa čime se ograničava njihovo korišćenje (*Groengroeft i dr., 1998; Morillo i dr., 2002; Carrasco i dr., 2003; Evans i dr., 2003*). U zavisnosti od tipa industrije u otpadnim vodama se mogu naći ne samo povećane koncentracije organskih već i neorganskih materija, a posebno joni toksičnih metala i nosintetizovanih organskih jedinjenja kojih nikad nije bilo u prirodnim vodama (*Akçay i dr., 2003; Turgut, 2003; Ashton i sar., 2004; Blanchard i dr., 2004; Burke i dr., 2005; Ouyang i dr., 2006; Lara-Martín i dr., 2008*).

Dalja zbivanja sa zagađenjem unetim u vodenu sredinu zavise, uopšteno govoreći, od njihove prirode (rastvorljivosti i biorazgradljivosti), kao i od osobina prirodne vodene sredine (slika 1). Zagađenja u vodenoj sredini izložena su fizičkom procesu disperzije i razblaživanja, a mogu biti podvrgnuta i hemijskim i biološkim reakcijama. Osnovna razlika između istaloženog, rastvorenog i suspendovanog materijala je u veličini čestica. Između ovih oblika mogući su razni prelazi: suspendovane čestice mogu se istaložiti, što se u najvećem delu dešava u toku gde opada brzina strujanja vode, dok određena količina materijala sa dna može da pređe u rastvor (*Krmar i dr., 2008*). U prirodnim vodama kao izuzetno složenim sredinama, različite materije, bez obzira da li se radi o prirodnim sastojcima voda ili o supstancijama koje u njih dospevaju čovekovom aktivnošću, podležu jednom ili većem broju različitih procesa. Od ovih fizičko-hemijskih, odnosno biohemijskih procesa, koji bitno opredeljuju oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu supstancija u vodenoj sredini, posebno su značajni: rastvaranje, adsorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksido-redukcije, metabolički procesi i bioakumulacija (*Veselinović i sar., 1995*).

Kvalitet nanosa (sedimenta) je važna komponenta u programima zaštite i kontrole kvaliteta vode. Sastav i fizičke karakteristike nanosa utiču na stepen vezivanja organskih i neorganskih prirodnih i zagađujućih materija koje se mogu naći u prirodnim vodama. Fizičko-hemijske karakteristike sedimenta (pH, redoks-potencijal, sadržaj sulfida, organske materije i gline) utiču na njihove pojavne oblike i vezivanje toksičnih komponenti i njihovih metabolita za čestice sedimenta, a time i na njihovu mobilnost, a za posledicu ima bioakumulaciju i biomagnifikaciju u živim organizmima u manjoj ili većoj meri (Pfundt, 2002).



Slika 1. Raspodela zagađenja i procesi u vodenom ekosistemu (Olsen i Burges, 1976)



## 2.1. Sistem sediment/voda

Sediment predstavlja esencijalnu, dinamičku komponentu svih akvatičnih sistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja predstavlja rezervoar akumuliranih, toksičnih i perzistentnih jedinjenja antropogenog porekla (*USEPA, 2001a*).

Sediment je čvrsta faza akvatičnog sistema, koju čine biološki, biohemijski i hemijski depoziti, a koji fizičko-hemijskim procesima vezuje kontaminante (organske i neorganske) koji dospevaju u akvatične sisteme (*Zoumis i dr., 2001*). Jednom kontaminiran sediment može postati izvor sekundarnog zagađenja, kada usled promene uslova u vodenom sistemu (poplave, acidifikacija) sorbovani polutanti bivaju desorbovani i vraćeni u vodenu fazu gde ponovo predstavljaju opasnost (*Zoumis i dr., 2001; Martino i dr., 2002*).

Integralni deo sistema sedimenata čini porna voda koja se nalazi u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta (zauzima 30-70 % zapremine sedimenta). Relativno je statična pa je njen fizičko-hemijski sastav rezultat ravnotežnih interakcija (sorpcija, raspodela) između vode u porama sedimenta i čestica čvrste faze. Ova činjenica čini pornu vodu veoma pogodnom za utvrđivanje nivoa zagađenosti sedimenta, kao i za utvrđivanje doprinosa sedimenta zagađenosti površinske vode, pa je predloženo da se porna voda koristi za utvrđivanje kriterijuma kvaliteta sedimenta. Poznavanje koncentracija zagađujućih materija u pornoj vodi je veoma bitno kod bilo kakvih remedijacionih zahvata, jer supstance rastvorene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu veoma lako dospeti u površinsku vodu (*Di Toro i dr., 1991; Ma i dr., 2000; McCauley i dr., 2000; Eggleton i Thomas, 2004*).

Brojni fizičko-hemijski i biohemijski procesi utiču na raspodelu materija u sistemu sediment-voda, opredeljuju oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu polutanata. Od ovih procesa posebno su značajni: rastvaranje, adsorpcija, desorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksido-redukcija, stvaranje micela, taloženje, jonska izmena, stvaranje kompleksa, metabolički procesi i bioakumulacija. Mnogobrojni faktori utiču na procese u sedimentu, a među njima najznačajniji su:

- **hemijska struktura supstanci** - od koje zavisi njihova podložnost fotohemijskim procesima, sorpcione i kompleksirajuće osobine. Od strukture supstance zavisi i njen afinitet prema biokoncentrovanju i podložnost aerobnoj i anaerobnoj transformaciji (*Pfendt, 2002*);
- **fizička struktura supstance**;
- **slobodna površinska energija i struktura površine** - odnosi se na sorpcione procese, na učešće u građenju površinskih kompleksa i fotohemijske procese (*Christensen, 1998; Kuang – Chung i dr., 2001; Pfendt, 2002*);
- **rastvorljivost supstance u vodi** - kod teško rastvornih neorganskih supstanci rastvorljivost u vodi je definisana proizvodom rastvorljivosti i konstantama ravnoteže kompleksa (*Kuang - Chung i dr., 2001*);
- **površinsko naelektrisanje** - određuje vrstu interakcija u kojima koloidni materijali učestvuju i smanjuje afinitet za sorpciju hidrofobnih supstanci, što je uočljivo kod čestica minerala gline (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001; Pfendt, 2002*);

- **hidrofobne/hidrofilne karakteristike** - hidrofobne organske supstance pokazuju težnju ka sorbovanju praktično na svim fazama;
- **pH sredine** - vrednost ovog parametra je fundamentalna osobina koja ima uticaj na rastvorljivost neorganskih i organskih jedinjenja, položaj ravnoteže povratnih reakcija, na ravnotežu kiselo-baznih reakcija, fotosintezu i respiraciju (*Hatje i dr., 2003*);
- **koncentracija kiseonika i drugih akceptora elektrona** - ovaj faktor određuje vrstu redoks procesa, kako abiogenih tako i biogenih.

Brojna proučavanja sedimenta su pokazala vezu između biodostupnosti metala u sedimentu i koncentracije slobodnih jona metala u pornoj vodi (*Ankley i dr., 1996; Berry i dr., 1996; Simpson, i Batley, 2003*). Kriterijumi kvaliteta sedimenta koje je propisala USEPA su zasnovani na pretpostavci da je primarna toksičnost hemikalija u korelaciji sa njihovim koncentracijama u pornoj vodi, napominjući da je porna voda glavni put izloženosti organizama (*Di Toro i dr., 1991*).

Međutim, ovakav put izloženosti ne uključuje unos kontaminiranih čestica sedimenta ingestijom (*Van Rees i dr., 1991*). Korisnost uzorkovanja porne vode radi utvrđivanja hemijske kontaminacije i/ili toksičnosti zavisi od objektivnosti istraživanja i prirode sedimenta na ispitivanom području. Sedimenti koji su ili vrlo krupnozrni (kao šljunak) ili čvrste, kompaktne gline verovatno neće sadržati pornu vodu koja je značajno kontaminirana. Prema tome, uzorkovanje porne vode treba da bude ograničeno na sedimente počev od peskovitih do nekompaktnih glina. Porna voda iz zona kontaminacije koje sadrže sitnozrni sediment (npr. glinu) je obično najviše zagađena zbog velike površine područja, kapaciteta vezivanja gline i komponentenata asociiranih sa glinom (npr. organska materija, oksidi i hidroksidi gvožđa i mangana) (*Burton, 1998*).

Poznavanje koncentracija zagađujućih materija u pornoj vodi je veoma bitno kod bilo kakvih remedijacionih zahvata, jer supstance rastvorene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu veoma lako dospeti u površinsku vodu (*Ryssen i dr., 1999; Chapman i dr., 2002; Thomas i dr., 2003, Gijs i dr., 2009*).

Relativno mala količina metala u tragovima (<0,1 %) je prisutna u rastvorenoj fazi (pornoj vodi) sedimenta (van den Berg, 1998). Potencijalni rast koncentracije rastvorenih metala u površinskim vodama je zbog toga, primarno povezano sa uslovima u sredini, podstičući prelaz metala iz čestičnog oblika u rastvoreni usled npr. oksidacije ili redukcije (van den Berg, 2001). Zbog toga, čestična faza zauzima značajno mesto u disperziji metala prilikom izmuljivanja tako da je direktni doprinos porne vode u mobilizaciji metala verovatno zanemarljiv.

Generalno se smatra da slobodni metali u pornoj vodi pokazuju najveću toksičnost i stoga je veoma bitno poznavanje dinamike vezivanja, kontrole uslova i sorpcionih/ desorpcionih karakteristika. Do desorpcije može doći i poremećajem ravnoteže, tj. snižavanjem koncentracije u vodenoj koloni, ako na primer dođe do značajnih promena u ispuštanju metala, tj. ako se stvori pokretačka sila za desorpciju iz sedimenta (poplave, acidifikacija), koji se tada ponaša kao unutrašnji izvor sekundarnog zagađenja. Proces desorpcije je veoma spor proces i može se nastaviti u zavisnosti od brzine desorpcije i do nekoliko godina (*Veselinović i dr., 1995; Martino i dr., 2002; Arnason i Flecher, 2003*).

Transport i sudbina polutanata u akvatičnom sedimentu su značajni za utvrđivanje kvaliteta sedimenta, koji generalno oslikava zdravlje posmatranog akvatičnog ekosistema. Pošto su sedimenti potencijalan izvor zagađenja za površinske

vode (*Cantwell i dr. 2008*), metode za procenu kvaliteta sedimenta se brzo razvijaju i standardizuju kako bi bolje kvantifikovale degradaciju bentičkih sredina (*Ingersoll i dr., 1994; Wang i dr. 2010*).

Potrebna su dodatna istraživanja kako bi se odredili faktori, kao što je npr. rastvoreni organski ugljenik, ukupan sadržaj organskog ugljenika (TOC) ili granulometrijski sastav sedimenta koji utiču na biodostupnost polutanata u pornoj vodi (*Harkey i dr., 1994, Cantwell i dr. 2008*).

## 2.2. Izvori i vrste zagađenja sedimenta

Brz tehnološki razvoj i intenzivna eksploatacija površinskih voda za potrebe velikog broja ljudskih delatnosti, uslovile su degradaciju vodnih resursa. Neprekidno i nepovratno trošenje prirodnih dobara ugrozilo je mnoge vrste iz širokog spektra biodiverziteta, ljudsko zdravlje i život, kao i materijalna, kulturno-istorijska dobra prethodnih generacija. Raste zagađenost vodenih resursa, što predstavlja ograničavajući faktor njihovog korišćenja (*Groengroeft i dr., 1998; Morillo i dr., 2002; Carrasco i dr., 2003*).

Antropogeni izvori zagađenja sistema površinska voda - sediment su veoma različiti i uobičajeno se dele na koncentrisane i rasute. U prvu grupu zagađivača ubrajaju se: urbana naselja, industrijski objekti, energetske objekti, poljoprivredni objekti za masovni uzgoj stoke i uređene deponije i njih je, po pravilu moguće regulisati izgradnjom uređaja za prečišćavanje otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u površinske vode (*Akcay i dr., 2003; Carrasco i dr., 2003*).

Za razliku od koncentrisanih, rasuti izvori zagađenja, obuhvataju hemizaciju zemljišta herbicidima, pesticidima i veštačkim đubrivima, neuređene deponije industrijskog i komunalnog smeća, često i atmosferske padavine, transport i transportna sredstva. Nemoguće ih je kontrolisati pa su usled toga veoma značajni zagađivači površinskih voda. Najveći problem predstavlja dugotrajna nekritička primena mineralnih đubriva, stajnjaka i sredstava za zaštitu bilja i suzbijanje korova, odnosno materija koje nakon supersaturacije zemljišta spiranjem dospevaju u površinske vode ili spiranjem i poniranjem u podzemne vode. Biogeni elementi, iz na primer azotnih đubriva, dospevanjem u površinske vode dovode do povećanja primarne produkcije, a mogu dovesti i do zagađenja podzemnih voda nitratima. Mnogi pesticidi (toksični, perzistentni i teško biorazgradljivi) deluju nepovoljno na hidrobionte, a dolazi i do njihove bioakumulacije (*Zhou i dr., 2000*).

Akumulacija toksičnih supstanci u sedimentu može imati mnogo štetnih efekata na vodeni ekosistem, kako jasno vidljivih tako i onih diskretnih i nevidljivih. U mnogim slučajevima, vidljivi i lako prepoznatljivi dokazi o štetnom dejstvu na rezidentnu biotu su podudarni sa procenjenim koncentracijama u sedimentu (*Akcay i sar., 2003; Geffard i dr., 2003*). Češći su, međutim, ti manje vidljivi efekti na biološke zajednice i ekosisteme koji su uslovljeni različitim koncentracijama zagađujućih materija u sedimentu, ali ih je i teže identifikovati. Naime, hemija unutrašnjosti sedimenta nije uvijek indikacija nivoa toksičnog dejstva. Slične koncentracije zagađujućih materija mogu prouzrokovati različite biološke uticaje na različite sedimente. Do ovoga dolazi zbog toga što je toksičnost uslovljena stepenom kojim hemijske supstance vezuju druge konstituente u sedimentu. Ovi drugi konstituenti, kao što su organski ligandi i neorganski hidroksidi, oksidi i sulfidi, kontrolišu zapravo biodostupnost akumuliranih kontaminanata (*Di Toro i dr., 1990; Zhou i dr., 2000; Kuang-Chung i dr., 2001, Carlsson i dr. 2002*). Toksično vezivanje ili sorpcija za sediment odnosno suspendovane

čestice određuje toksičnu akciju u biološkim sistemima (*USEPA, 2001a*). S obzirom da kapacitet vezivanja sedimenta varira, i stepen toksične izloženosti će varirati u odnosu na ukupan kvantitet toksikanta. Svi ovi faktori i mogućnost upravljanja procenom rizika ubrzali su potrebu za formiranjem kriterijuma kvaliteta sedimenta (*Van Der Kooij i dr., 1991; Zarull i dr., 1999; McCauley i dr., 2000*).

Prema USEPA kontaminirani sediment je zemljište, organska materija, ili drugi mineral koji se akumulira na dnu vodenog tela i koji sadrži toksične ili hazardne materije koje mogu, ako su prisutne u određenoj koncentraciji, negativno uticati na ljudsko zdravlje ili okolinu (*USEPA 1998*).

### 2.3. Metali i njihova raspodela u sedimentu

Akvatični sistemi su izuzetno složeni, zbog čega metali koji dospevaju u njih mogu biti podvrgnuti nizom transformacija i mogu se transportovati na velike razdaljine. U akvatičnim sistemima, postoji stalna interakcija čvrste i vodene faze, pa se pre ispoljavanja uticaja na biotu metali raspoređuju između ovih faza. Raspodela i migracija metala između čvrste (sediment, suspendovana materija i biota) i tečne faze (porna voda, vodena kolona) u vodenim sistemima kontroliše se prvenstveno karakterom sedimenata u vodenoj masi i dinamičkim setom fizičko-hemijskih interakcija i ravnoteža. Intezitet dospevanja metala iz sedimenta zavisi od fizičke strukture i hemijske prirode sedimenta, jer upravo one opredeljuju silu vezivanja hemijskih elemenata. Fizičko-hemijski uslovi vodene mase opredeljuju oblike migracije metala: suspendovani, koloidni, rastvoreni jonski ili u vidu kompleksnih jedinjenja.

Sa druge strane, osnovni fizički procesi kojima se vrši transport polutanata od izvora su: advekcija, difuzija (molekularna i turbulentna) i disperzija. Advekcija predstavlja kretanje hemijskih materija kao posledica kretanja vodene mase ili vazdušne mase u atmosferi. Kretanje vode odvija se kroz mešanje i turbulencije, što dovodi do disperzije i raspoređivanja hemijske komponente u širem vodenom području. Iako je kvalitativno lako razumeti ovaj fenomen, kvantitativno ga je veoma teško opisati (*Lyman, 1995*). Jedan od primera advekcije je i prenos olova na velike udaljenosti, tako da se olovo sada može pronaći i u područjima na kojima nema industrijske aktivnosti, kao što je npr. Grenland (*Paasivirta, 1991*). Difuzija u vodi je relativno spor proces. Difuziono kretanje je u poroznim sedimentima uslovljeno osobinama polutanata i sedimenta, kao što su hidrofobnost jedinjenja i sadržaj organske materije sedimenta (*Warren i sar., 2003*). Difuzija je od najveće važnosti u dubljim slojevima sedimenta ispod biotičke/fizičke zone resuspendovanog mešanja i u površinskim sedimentima koji nisu podvrgnuti mešanju od strane biote i resuspenziji (npr. u anoksičnim basenima).

Dnevne aktivnosti makrofaune bentosa, kao što su ishrana, sakrivanje, prilagođavanje na stanište, pravljenje kanala i irigacija, mogu da utiču na poboljšanje transporta čestica, rastvorenih materija i sorbovanih jedinjenja u sedimentu. Ove promene u sedimentu, koje se najčešće nazivaju bioturbacijama, utiču na fizičke i hemijske osobine gornjih slojeva sedimenta (nekoliko centimetara). Na taj način, u anoksični sediment može se uvesti kiseonik (*Simpson i dr., 1998, Wilson i Chang, 2000*) što rezultuje pozitivnoj promeni redoks potencijala i moguću mobilizaciju i transport metala pre svega iz sulfid vezanih kompleksa.

Humane aktivnosti koje podrazumevaju održavanje (npr. otvaranje ustava), izmuljivanje kao i depoziciju sedimenta značajno utiču na disturbaciju, a samim tim i na raspodelu metala u sistemu sediment/voda. Izmuljivanje ima potencijal mobilisanja kontaminanata (*Davidson i dr., 2005*). Oksidacija anoksičnih sedimenata vodi do

oslobađanja vezanih metala sa kratkotrajnom promenom u specijaciji metala (*Cappuyns i dr., 2004*). Postoji veliki broj dostupnih informacija o izmuljenom sedimentu koji mogu uticati na reakciju i dostupnost raznih elemenata kada sediment prelazi iz anoksičnih u oksidne uslove. Zbog toga prilikom izmuljivanja reka ili jezera, da bi se smanjilo oslobađanje metala iz sedimenta, oksidaciju sedimenta treba izbeći. Najvažnije karakteristike sedimenta koje će uticati na hemijsku transformaciju izmuljenog sedimenta su vrsta i količina gline, katjonski kapacitet izmene, sadržaj organske materije, pH vrednost sredine, oksido-redukциони uslovi i salinitet (*Murray, 1987*). Izmuljivanje rezultuje u turbiditetnim oblacima, koje se nastavlja tokom izmuljavanja (*John i dr., 2000*). *Pieters i dr. (2002)* su uočili malu mobilizaciju kontaminanata tokom izmuljavanja, iako se mobilnost metala menjala tokom svake tehnike izmuljavanja i bila drugačija za svaki ispitivani polutant. *Van den Berg i dr. (2001)* i *De Groote i dr. (1998)* su takođe otkrili malu mobilizaciju metalnih kontaminanata u rastvorenu fazu tokom izmuljavanja, što su tumačili brzim zaraobljavanjem metala koji su oslobođeni iz sulfida na novonastale Fe i Mn okside i hidrokside, tako da je izmuljivanje održiva strategija rehabilitacije sedimenta. Ovo je u skladu sa simuliranim studijama izmuljavanja, gde metali ili nisu oslobođeni ili su oslobođeni tako da su koncentracije dostigle „background” nivo za 27 h (*Bonnet i dr., 2000*). Resuspenzija usled izmuljavanja, koja je posledica opreme za izmuljavanje, može rezultovati u disperziji kako čestične materije tako i porne vode (*Van den Berg i dr., 2001*).

Ribolov i konstruktivne aktivnosti (uključujući radove za odbranu od poplava, konstrukciju luka i dr.) takođe mogu uticati na disturbaciju anoksičnog sedimenta. Remotely operated vehicle (ROV) studije su korišćene za karakterizaciju obima uticaja ribolova na meki sediment (*Coggan i dr., 2001*). Studije toksičnosti su pokazale da koncentracije metala oslobođene tokom resuspenzije nisu dovoljne da bi bile akutno toksične, zbog čega se ribolov ne smatra značajnim u remobilizaciji kontaminanata.

Za razliku od većeg broja organskih toksikanata koji nisu inicijalno prisutni u akvatičnoj i drugim delovima životne sredine, metali kruže kroz biogeochemijske procese. Tako, metali koji su prisutni u rekama, mogu biti prirodnog (geohemijskog) porekla, ali naravno i iz antropogenih izvora (ispuštanjem otpadnih voda u prirodna površinska vodena tela) (*Dauvalter i Rognerud, 2001; Chale, 2002; Akcay i dr., 2003; Prego i Cobelo-Garcia, 2003*). Metali su konstituenti životne sredine i u površinskim vodama se javljaju kao posledica prirodnog spiranja sa mineralnih depozita u zavisnosti od mineralnog sastava zemljišta i stena i njihovih interakcija sa vodom. Mala zastupljenost u zemljinoj kori uticala je da sadržaj teških metala (osim gvožđa) u vodi bude veoma nizak. Međutim, brz razvoj industrije, primene hemijskih sredstava u poljoprivredi, produkcija industrijskog i komunalnog otpada, otpadnih voda uz neadekvatno preduzimanje zaštitnih mera, dovelo je do zagađivanja voda sa teškim metalima. Efluenti iz kožarske, tekstilne, elektro-industrije, galvanizacije, industrije boja, metalurgije sadrže značajne količine metala. Dospevanje neprečišćenih ili delimično prečišćenih otpadnih voda koje sadrže metale, može da prouzrokuje mnogobrojne fizičke, hemijske i biološke promene u vodenim sistemima. Ove se promene mogu svrstati u dve kategorije: promene vezane za uticaj uslova životne sredine na ponašanje metala i promene vezane za uticaj metala na stanje životne sredine (*Gruiz i dr., 1998*). Kao posledica zagađenja koje je izazvao čovek svojom aktivnošću remeti se biogeochemijski ciklus mnogih metala, pa se smatra da je danas odnos antropogene i prirodne emisije za mnoge metale >1. Metali koji imaju geohemijsko poreklo, se uobičajeno nalaze u manje pristupačnim ili sasvim nepristupačnim oblicima. Sa druge strane, metali koji su u sediment dospeli iz antropogenih izvora se najčešće nalaze u oblicima koji su relativno lakše biodostupni. Metali kruže kroz biogeochemijske

procesu pri čemu se se niti stvaraju niti uništavaju sa biološkim i hemijskim procesima već se samo transformišu iz jedne hemijske forme u drugu (*Fairbrother i dr. 2007*).

Najčešće korišćen termin "teški metali" je izraz koji karakteriše veliku grupu elemenata (većina ima  $\rho > 6 \text{ kg/dm}^3$ ), koji ispoljavaju izuzetnu toksičnost po organizme i živu sredinu. U novijoj terminologiji ovi elementi se označavaju kao „elementi u tragovima“ (eng. trace elements), jer se u prirodi nalaze u malim količinama.

Metali predstavljaju opasnost za sediment, a time i po akvatične ekosisteme, ali i za čoveka zbog izražene tendencije inkorporacije u sediment, perzistentnosti, toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije. Metali su veoma toksični jer su, u jonskom obliku ili u sklopu jedinjenja, rastvorljivi u vodi i lako se mogu apsorbovati od strane živih organizama. Metalni joni imaju sposobnost bioakumulacije i biomagnifikacije u lancu ishrane. Nakon apsorpcije, metali se vezuju za vitalne komponente ćelije, kao što su strukturni proteini, enzimi i nukleinske kiseline, pri čemu utiču na njeno funkcionisanje. Sa ekotoksikološke tačke gledišta najopasniji metali jesu živa, olovo, kadmijum i hrom (VI). Tako npr. olovo štetno utiče na reprodukciju beskičmenjaka i rast algi, a kod vodozemaca dovodi do smanjenja sadržaja natrijuma i problema u razvoju. Pri nivou olova od 1,0-5,1  $\mu\text{g/l}$  u prirodnim vodama dolazi do onemogućavanja reprodukcije, uginuća jedinki i smanjenja rasta vodenih organizama (*Patrick, 2006*). RIBE eksponirane visokim koncentracijama olova ispoljavaju širok opseg efekata, uključujući mišićnu i neurološku degeneraciju i destrukciju, inhibiciju rasta, smrtnost, reproduktivne probleme i paralizu (<http://www.epa.gov/region5superfund/ecology/html/toxprofiles.htm#pb>). Kod humane populacije, neki od ovih metala, čak i u malim količinama, mogu izazvati ozbiljne fiziološke i zdravstvene probleme. Jedno od najvećih zabeleženih posledica intoksikacije kadmijumom je pojava bolesti "itai-itai" (u prevodu "jao-jao", nazvana tako zbog izuzetnih bolova koji je prate), pedesetih godina u Japanu, sa više od 100 smrtnih slučajeva. "Itai-itai", bolest degeneracije kostiju (gubitak minerala) praćena poremećajima u funkciji jetre i bubrega i padom fosfata u serumu krvi, uzrokovana je konzumiranjem kadmijumom kontaminiranog pirinča (dnevni unos kadmijuma je iznosio 600-1000  $\mu\text{g Cg}$ ), do čije kontaminacije je došlo usled navodnjavanja pirinčanih polja vodom koja se mešala sa otpadnom vodom iz rudnika cinka (*Landis i Yu, 2004*).

Metali imaju tendenciju lakog i brzog vezivanja za organske i neorganske komponente, a njihov stepen vezivanja primetno varira i veoma ga je teško predvideti u prirodnim sistemima. Kada metali dospeju u akvatični sistem vezuju se za suspendovane materije u vodenom stubu koje se putem sedimentacije akumuliraju u vodeni sediment (*Kelderman i Osman, 2007*). Kada se brzina toka vode dovoljno poveća doći će do spiranja čvrstih čestica kontaminiranih metalima i ponovnog vraćanja u vodeni stub, a u zonama gde je brzina smanjena doći će do istaložavanja sedimenta kontaminiranog metalima. Zbog izraženih sorpcionih karakteristika čestičnih materija, sediment se ponaša kao važan izvor metala u akvatičnoj sredini jer može vezati i do milion puta veću koncentraciju metala nego ista zapremina vode, a sama proporcija odnosa zavisi od oblika u kome se javljaju metali, hemije sedimenta i uslova životne sredine (*Fairbrother i dr. 2007*).

Proporcija komponenta vezanih za sediment zavisi od osobina same supstance, kao i hemije sedimenta i uslova životne sredine. Pošto najveći deo kontaminanata nije permanentno fiksiran u sedimentu, velika se pažnja usmerava na proučavanje i praćenje procesa oslobađanja kontaminanata iz sedimenta koji se dešavaju usled promene geohemijskih parametara, difuzije usled koncentracionog gradijenta, sezonskih promena vremenskih uslova itd. (*Zoumis i dr., 2001*).

Oblik u kom se javljaju metali u sedimentu u velikoj meri je uslovljen karakteristikama samog sedimenta, i uslova koji u njemu vladaju. Sediment se može podeliti u tri sloja: oksični, anoksični i oksično-anoksični.

- **Oksični sloj** je površinski sloj sedimenta koji je u kontaktu sa prekrivnom vodom i kog odlikuje visoka vrednost redoks potencijala (visok sadržaj kiseonika). On kontroliše izmenu metala između sedimenta i sloja vode u akvatičnim sistemima. Remobilizacija iz oksičnog sedimenta je moguća usled promena uslova vode (na primer promena pH i prisustvo kompleksirajućih agenasa), a koje mogu doprineti i ponovnom vezivanju rastvorenih metala za prisutne suspendovane čestice, pa i sedimentaciji.
- **Anoksični sloj** se nalazi na većim dubinama sedimenta i odlikuje se niskim redoks potencijalom. Budući da se u takvim uslovima javlja visok sadržaj sulfidnih jona usled aktivnosti anaerobnih mikroorganizama, neki metali kao što su Zn, Cd i Cu, se mogu javiti u obliku teško rastvornih sulfida, što čini efikasnu prirodnu imobilizaciju metala. Remobilizacija je moguća usled izmuljivanja i odlaganja sedimenta, pošto se time menja oksičnost sedimenta.
- **Oksično-anoksični sloj**, koji se nalazi između gore navedenih slojeva sedimenta, a koji još nije značajno ispitan, ima veliku ulogu u kretanju metala kroz sediment.

Metali se u sedimentu mogu naći u šest frakcija i to kao (<http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf>):

1. **Rastvoreni metali** su oni koji se nalaze u vodi (purnoj vodi) u obliku anjonskih i katjonskih organskih i neorganskih (npr. karbonatnih) kompleksa i hidratiziranih jona čija je rastvorljivost veća pri nižim pH. *Izmenjivu frakciju metala* čine oni koji su slabo vezani za koloidne čestice. U ovim oblicima metali pokazuju izuzetnu mobilnost, koja se može znatno povećati usled jonske izmene sa porastom sadržaja katjona (npr. tvrdoća vode). Ove frakcije čine *mobilnu frakciju metala*. Ona može nastati usled desorpcije sa gline i drugih supstrata usled formiranja rastvornih organskih i neorganskih kompleksa.
2. Metali asocirani sa karbonatnim mineralima čine **karbonatnu frakciju** koja može biti novoprecipitirana u sedimentu. Promena pH vrednosti značajno utiče na mobilnost metala u ovom obliku tako što se sniženjem pH povećava rastvorljivost karbonata, a time i oslobađanje adsorbovanih jona teških metala. Promena pH vrednosti može uslediti npr. nakon kiselih kiša. Iz ove frakcije se metali mogu lako mobilisati, pa se može opisati kao *lako mobilna frakcija*.
3. Metali asocirani sa Fe-Mn oksidima (**Fe-Mn oksidna frakcija**) pokazuju srednju mobilnost, a što zavisi i od redoks uslova sredine, jer ukoliko sredina postane anoksična može doći do mobilizacije asociranih metala. U tom slučaju se metali mogu adsorbovati na sulfidnim mineralima i taložiti se u obliku sulfida. Promena redoks potencijala sredine se dešava u slučaju visokog sadržaja organskih materija u akvatičnom sistemu koje podležu procesu oksidacije, pa potrošnjom kiseonika sredina postaje anoksična. Promena redoks potencijala sedimenta je jedan od najvažnijih procesa koji kontroliše mobilnost teških metala. Mobilnost metala adsorbovanih na Fe-Mn okside je veća nego u slučaju kada su asocirani sa sulfidima. Frakcija metala vezana za Mn okside čini *lako-redukujuću*, a za Fe okside *srednje-redukujuću frakciju*. U okviru ove frakcije postoji razlika između metala vezanih za amorfni i kristalni Fe oksid.

4. **Organska frakcija** podrazumeva metale koji su vezani za organsku materiju (detritus, živi organizmi, huminske kiseline itd.). Metali u ovom obliku pokazuju srednju mobilnost, ali usled oksidacije organskih materija može doći do povećanja mobilnosti.
5. Metali se mogu javljati asocirani sa sulfidnim mineralima (**sulfidna frakcija**) u anoksičnim uslovima ili precipitirani u obliku sulfida. Mobilnost ovako vezanih metala zavisi od uslova sredine budući da povećanje sadržaja kiseonika (oksična sredina) može dovesti do njihovog oslobađanja. Ovi oblici su, inače, manje rastvorljivi od oksidovanih formi. Povećanje sadržaja kiseonika u sedimentu može uslediti izmeštanjem akvatičnih zona u toku oluja, izmuljivanjem i dr.
6. Frakcija metala koja podrazumeva one inkapsulirane u kristalnu strukturu npr. kvarca (**kristalna frakcija**) nije biodostupna i ne predstavlja količinu metala koja ima potencijalni toksični efekat na organizme. Oni čine rezidualnu frakciju metala.

Veoma niske koncentracije većine metala su preporučljivi nutritijenti za žive organizme, ali ti metali u višku, mogu biti štetni (*Geffard i dr., 2003; Hatje i dr., 2003; Prego i Cobelo-Garcia, 2003*). Akumulacija metala u sedimentima vodenih sistema javlja se usled njihovog vezivanja sa suspendovanim supstancama i naknadnim taloženjem (*Koelmans, 1994; Patrick i Verloo, 1998*). Veoma uopšteno, smatra se da rastvorena forma metala doprinosi najviše toksičnosti, mada i neki čestični oblici takođe pokazuju toksičnost. Metode koje proučavaju stanje metala u akvatičnim fazama razdvajaju dva oblika nalaženja metala i to: adsorbovanu i rastvorenu fazu (*Koelmans i Radovanović, 1998; Kuang-Chung i dr., 2001*).

Širok spektar metala u velikom broju formi se može naći u akvatičnom sedimentu. Rastvaraju se dajući jone ili rastvorne komplekse u intersticijalnoj pornoj vodi, precipitiraju kao organska ili neorganska jedinjenja, ili se vezuju za mesta vezivanja sedimenta. Kompleksnost ponašanja metala u sedimentu i vodi otežava precizno definisanje nivoa na kom će doći do toksičnih efekata. Za metale, primarni problem u sedimentu je toksičnost za bentičke organizme (*Chale i dr., 2002; Akcay i dr., 2003*). Metali se mogu bioakumulirati u organizmima. Bioakumulacija je visoko promenljiva i zavisi od oblika metala i na koji način on dospeva u organizam. Različiti organi će imati različite afinitete za različite metale i vrste metala. Metali se mogu adsorbovati u organizmima ili vezati za proteine u relativno bezopasne oblike (*Di Toro i dr., 1990; Markich i dr., 2001*).

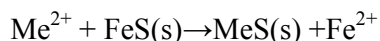
Faktori sredine koji utiču na deponovanje metala u sedimentu i njihovu funkciju kao metalnih taloga su:

- *Sorpcija*. Sorpcija je jedan od najznačajnijih procesa u sistemu sediment/voda koji utiče na sudbinu i ponašanje jedinjenja u okolini. Sa njom se vrši udaljavanje određenih jedinjenja iz vode (ali ne iz vodene sredine) njihovim vezivanjem za suspendovane čestice i sediment. Sorbati se transportuju zajedno sa sedimentom, i mogu biti depozit u rekama i ostati u neodređenom vremenskom periodu. Sorbati su u mnogome zaštićeni od transformacionih procesa koji utiču na rastvorene frakcije. Koncentracija metala u rastvorenoj fazi je kontrolisan sorpcijom na čvrstoj fazi koja se može odvijati veoma brzo, dok desorpcija i rastvorljivost metala iz čvrste faze mogu biti dvofaznog procesa. Kapacitet čvrste faze da adsorbuje teške metale opada u nizu:  $MnO_2 >$  huminske kiseline  $>$  Fe oksid  $>$  minerali iz gline. Sorpcioni kapacitet Fe oksida za metale je najmanje 10 puta manji, nego npr. za Mn oksid.

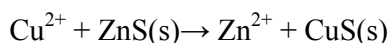


- *Detritični minerali.* Mineralna frakcija je u osnovi predstavljena slojevitim silikatima i hidroksidima metala. Prisustvo minerala u talogu fine frakcije sedimenta rezultuje obogaćivanjem sedimenta metalima, putem procesa površinske adsorpcije. U anoksičnim uslovima metali se mogu javljati asocirani sa sulfidnim mineralima.
- *Koprecipitacija sa hidratisanim oksidima i karbonatima Fe i Mn.* Fe i Mn oksidi su odlični “skupljači” metala na koje utiču promjena redoks potencijala i pH (*Miao i dr. 2006*). Pod oksidacionim uslovima, hidratisani oksidi Fe i Mn daju visoke efekte smanjenja sadržaja rastvorenih metala. Čestice hidratisanih oksida gvožđa mogu biti u amorfnom i više kristalnih oblika. Svaki od ovih oblika ima različite sorpcione karakteristike, površinski pH i različitu hemijsku reaktivnost (*Pfendt, 2002*). Co, Zn i Cu koprecipitiraju iz prirodne jezerske vode sa hidroksidima Fe i Mn u procentima od 67%, 86% i 98% respektivno. Koprecipitacija sa karbonatima može biti važan mehanizam za depoziciju Zn i Cd kada su karbonati glavna komponenta, a to je kada su drugi substrati naročito hidratisani Fe oksidi ili organske supstance prisutne u manjoj količini. *Arain i dr. (2008)* su ukazali na visok sadržaj kadmijuma vezanog za karbonate i hidratisane Fe okside u zagađenom sedimentu jezera.
- *Kompleksiranje i flokulacija sa organskim materijama.* U sistemima sa bogatim organskim materijama, uloga oksida Fe i Mn je mnogo manje značajna zbog kompeticije znatno reaktivnije huminske kiseline, organo-gline i oksida pokrivenih organskim materijama. Organske komponente koje se u značajnim količinama nalaze u čestičnom obliku, imaju značajnu ulogu u transformaciji teških metala. Npr. u rečnim i jezerskim sedimentima, najveću frakciju čine metali vezani za organske materije (OM). U istraživanjima *Nemeti i dr. (2009)*, *Caplat i dr. (2005)*, ukazano je na dominantnu ulogu vezivanja bakra za organsku materiju, kao i na značajan uticaj mineralizacije organske materije na mobilnost i rastvorljivost bakra. Takođe, visok nivo organske materije favorizuje redukciju Cr(VI) u Cr(III) koji se nakon toga brzo precipituje ili adsorbuje na čestice minerala u sedimentu. Organska materija u sedimentu, za metale koji imaju veći afinitet prema obrazovanju organskih kompleksa (Co, Cu, Mn, Pb, Zn i Ni), može da deluje i u smislu povećanja njihove pokretljivosti, ali i kao faktor koji smanjuje njihovu biodostupnost, s obzirom da organska jedinjenja zbog velikog broja funkcionalnih grupa (-COO<sup>-</sup>, -OH, =CO, -OCH<sub>3</sub>) imaju izražene sposobnost i izmene katjona i kompleksiranja. Pored toga, solubilnost organskih materija direktno određuje njihovu mobilnost. Obično, kompleksiranje metalnih jona sa nerastvornim organskim materijama može značajno da smanji njihovu mobilnost, dok formiranje rastvorenih metalnih kompleksa sa rastvornim OM može da poveća njihovu dostupnost (*Amina i dr. 1999*, *Peng i dr. 2009*).
- *Precipitacija metala.* Količinu sedimenta formiranog u prirodnoj vodi usled direktne precipitacije hidroksida, karbonata i sulfida metala je teško razlikovati od koprecipitata sa drugim supstancama. U anoksičnom sedimentu najvažniji proces je redukcija sulfata, pri čemu nastaju reaktivni sulfidi (S<sup>2-</sup> i HS<sup>-</sup>). Za redukovane uslove (- Eh), sulfidi ostaju stabilni u širokom opsegu pH. Ovi reaktivni sulfidi teže da formiraju metal-sulfide koji će postepeno precipitirati u zavisnosti od njihove rastvorljivosti. Čvrsti metalni sulfidi čine osnovu za formiranje kiselo isparljivih sulfida (AVS). AVS može biti formiran mikrobiološkim aktivnostima, kada dolazi do oksidacije organske materije u anaerobnim uslovima, gde su sulfati akceptori elektrona. AVS se sastoji od amorfnih i kristalnih oblika FeS, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> i asociranih

metala CuS, ZnS, CdS, PbS (the simultaneously extracted metals, SEM). Metali koji formiraju manje rastvorljive sulfide od FeS kao npr. nikel, cink, kadmijum, bakar, olovo i živa mogu da pomere reakciju precipitacije u svoju korist, uklanjajući se iz intersticijalne vode precipitacijom metalnog sulfida pri čemu se oslobađa (*Di Toro i dr., 1990*).



Smatra se da su ova visoko nerastvorna jedinjenja bioneraspoloživa (*USEPA, 2001a*). Takođe manje rastvoran jon, na primer  $\text{Cu}^{2+}$  će verovatno zameniti rastvorljiviji na primer  $\text{Zn}^{2+}$ :

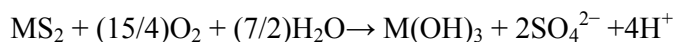


*Kelderman i Osman, (2007)* ukazali su na dominantan udeo (51-83%) bakra u sulfidnoj fazi sedimenta kanala u Delftu (Holandija). *Förstner (1993)* je zaključio da je visok sadržaj CdS već pronađen u anoksičnoj sredini čak i u prisustvu niskih koncentracija sulfida, ukazujući na izražen afinitet vezivanja Cd za sulfide.

Metali u anaerobnim uslovima vezani za sulfide podložni su promenama pH i redoks potencijala. Njihova promena se može desiti prilikom izmuljivanja i odlaganja materijala, i samim tim delovati na mobilizaciju metala vezanih u sedimentu (*Cappuyns i Swennen, 2005*).

Pod pogodnim uslovima, neki metali u sklopu sedimenata i suspendovanih čestica se vraćaju u gornji sloj vode remobilizujući se i difundujući na gore. Ovaj proces može biti značajan izvor zagađenja metalima. Faktori koji utiču na oslobađanje metala ovim putem su :

- *Promene redoks uslova*. Promene redoks potencijala sedimenta mogu prouzrokovati promene u specijaciji metala i njihovoj rastvorljivosti koji kasnije može prouzrokovati kretanje metala sa dna sedimenta na površinu vode (*Mansfeldt, 2004*). Redoks potencijal močvarnih zemljišta i sedimenta varira u širokom opsegu od približno + 500 mV do - 300 mV (*Patrick and DeLaune, 1977*). Metali podležu sezonskom redoks ciklusu između vodene kolone i sedimenta. U oksidnom sedimentu metali se javljaju u slobodnoj vodi u obliku slobodno rastvorenih jona ili metalnih kompleksa (npr. fosfati, sulfati, karbonati) i povezani sa koloidima. Kada redoks potencijal (Eh) opada, čvrsta faza mangan oksida će se prvo smanjiti i rastvoriti što oslobađa metale koji su sorbovani ili koprecipitiraju za ove minerale. Ovako oslobođeni metali mogu biti adsorbovani za gvožđe (III) oksihidrokside koji se sledeći rastvaraju i redukuju pri opadanju Eh. Metali koji se na ovakav način oslobađaju ponovo se vezuju precipitacijom sulfida koji nastaju pri redoks uslovima i transformaciji sumpora iz sulfata u sulfide (*MacDonald i dr. 2000*). Metali koji koprecipitiraju ili adsorbuju na FeS i MnS se brže oksiduju, zbog njihove relativne rastvorljivosti u anoksičnim uslovima (*Allen i dr., 1993; Simpson i dr., 1998; Caetano i dr., 2002*). Stabilniji sulfidno vezani metali (CuS i pirit) se teško mogu oksidovati u kratkom vremenu zbog njihove spore oksidacione kinetike (*Caetano i dr., 2002*). Sa porastom redoks potencijala, povećava se i brzina oksidacije sulfida kao i brzina degradacije OM. Obe reakcije mogu da ubrzaju oslobađanje adsorbovanih i kompleksiranih metala. Reakcija može da se izrazi kao (*Peng i dr. 2009*):



Oslobađanje  $H^+$  jona u pornu vodu povećava pH vrednost sedimenta i uzrokuje sekundarno oslobađanje metala. Npr. kada redoks potencijal raste sadržaj kadmijuma vezanog za organo sulfidnu fazu kao stabilnu metalnu formu će opadati sa 65% na 30% i doći će do povećanja sadržaja kadmijuma u mobilniju fazu (Kelderman i Osman, 2007). Zoumis i dr. (2001) su ukazali da su tokom oksidacije sedimenta veze Cd i Zn išle od jače vezanih do slabije vezanih karbonatnih frakcija. Dakle, jedan deo oslobođenih metala će biti readsorbovan, naročito na slabo vezujuće frakcije. Shodno tome, sa godišnjim varijacijama redoks potencijala u sedimentu, metali podležu sezonskim oslobađanjima i vezivanjima. Ova pojava je naročito značajna za reke koje prouzrokuju velike poplave. Npr. u Mulde rezervoaru (Nemačka), prosečno 18 tona cinka može biti oslobođeno iz sedimenta u vodu dok sediment biva podvrgnut mešanju i oksidaciji prilikom poplave, što vodi do značajnog povećanja koncentracije Zn u vodi (Zoumis i dr. 2001).

Metali koprecipitovani sa Fe i Mn postaju rastvorni usled redukcionih uslova (Harrington i dr., 1998). Sa druge strane, u sedimentu sa visokim koncentracijama sulfida, povećana je rastvorljivost metala pod aerobnim uslovima (Pardu i Patrick, 1995). Koncentracije redoks-osetljivih metala u tragovima (Cu, Ni, Pb, Zn, Mo, Se, Cd) se između ostalog široko primenjuju kao indikatori redoks uslova (Harrington i dr., 1998; Algeo i Maynard, 2004). Mnogi metali imaju viševalentne oblike, kao i redukovane oblike koji se javljaju u uslovima smanjene količine kiseonika koji se brzo kompleksiraju sa organskim kiselinama ili precipitiraju kao nerastvorljivi oksihidroksidi (Algeo i Maynard, 2004). Na primer, mobilnost i toksičnost hroma zavise od njegovog oksidacionog stanja, pa je cilj mnogih remedijacionih strategija koji se bave kontaminacijom heksavalentnog hroma, da se rastvorljivi Cr(VI) prevede u manje opasan i nerastvoran Cr(III) (Zazo i dr., 2008).

Oksidacija anoksičnog sedimenta dovodi do povećanja mikrobiološke aktivnosti i smanjenju pH (uglavnom zbog oksidacije sulfida) (Förstner i dr., 1989; Petersen i dr., 1997; Simpson i dr., 1998; Reible i dr., 2002). Opseg pH redukcije zavisi od količine sulfida u sedimentu kao i od mere njegove oksidacije (Delaune i Smith, 1985).

- *Promene pH.* pH vrednost reka varira od 5,2 do 8,0 i snažno utiče na oblike metala, a samim time i na njihovu mobilnost i toksičnost (Hatje i dr. 2003). pH sedimenta je često relativno konstantan, ali može i da opada sa dubinom. pH vrednost sedimenta ima veliki uticaj na brzinu i pravac hemijskih i biohemijskih reakcija koje se odvijaju u sedimentu. Generalno, smanjenje pH vodi ka rastvaranju karbonata i hidrosida, kao i povećanju desorpcije metalnih katjona kroz kompeticiju sa vodonikovim jonima. Površinska mesta liganda (npr.  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ...) bivaju protonovana, sorpcija katjonskih oblika metala opada zbog čega raste mobilnost metala u vodenu fazu. Suprotno, viši pH rezultuje smanjenom rastvorljivošću metala i povećanoj sorpciji. Oblici rastvaranja i sorpcije su obrnute za metaloide, kao što je arsen, koji postoji u anjonskom obliku. pH kontrola specijacije metala i vezivanja utiče na vrstu distribucije rastvorenih liganada (npr. fosfati, karbonati, sulfati, huminske supstance), površinsko opterećenje mesta za vezivanje na rastvorenim organskim materijama i čvrstoj fazi kao Fe-oksid (Fairbrother i dr. 2007). U sedimentu, sa degradacijom OM i AVS oksidacijom, pH sedimenta opada čak i do 1,2 što rezultuje oslobađanjem pojedinih metala u

vodi čak i pod stabilnim uslovima (*Uta i Jens, 2006*). Oksidacija sulfida je glavni razlog acidifikacije u sedimentu. *Tack i dr. (1996)* su ukazali da reakcije oksidacije kod suvog sedimenta rezultuju acidifikacijom tj. slabim opadanjem pH i koncentracije karbonata.

- *Prisustvo kompleksirajućih agenasa.* Značajno mesto u nezagađenim slatkim vodama po prosečnoj molarnoj koncentraciji liganada ili kompleksirajućih agenasa pripada organskim jedinjenjima, tj. hidroksilnim i karboksilnim grupama (COOH, OH), ali i površinama čvrstih neorganskih jedinjenja (S-OH), kao što su oksidi i hidroksidi Al, Fe(III), Mn(III, IV), Si. Povećana upotreba prirodnih i sintetičkih kompleksirajućih agenasa, može dovesti do formiranja stabilnih rastvornih metalnih kompleksa koji se inače adsorbuju na čvrstim česticama.
- *Povećana koncentracija soli.* Pri povećanoj koncentraciji alkalnih i zemnoalkalnih katjona, može nastati kompeticija u adsorpciji na čvrstim česticama i stoga izmeštanje adsorbovanih metalnih jona.
- *Biohemijska transformacija.* Ovo može dovesti do prenosa metala iz sedimenta u vodenu fazu ili njihovog konzumiranja od strane vodenih organizama i postepenog oslobađanja preko produkata razlaganja.

Rastvorljivost metala se menja sa dubinom u profilu sedimenta. Da bi se procenio rizik, u cilju procene potencijalnog biološkog efekta metala u sedimentu, važno je da se uzmu u obzir faktori: sastav sedimenta, procesi koji deluju na sediment i njegovo opterećenje metalima i hemiju okruženja sedimenta koje utiče na sudbinu, bioraspoloživost i efekte metala. Uticaj procesa resuspenzije na oslobađanje metala zavisi od nekoliko faktora, kao što su vreme trajanja oksidacije, nalazišta svežih oksihidroksida gvožđa ili mangana i odnos SEM prema AVS. Rezultati (*Kelderman i Osman, 2007; Cappuyns i Swennen, 2008*) su ukazali da promene redoks potencijala i pH imaju snažan uticaj na vodorastvorne metale. Takve promene menjaju normalnu razmenu metala između sedimenta i gornjeg sloja vode i mogu uticati na povećano oslobađanje iz sedimenta u vodeni sloj (*Miao i dr. 2006*). U situacijama gde se pH i Eh ne menjaju značajno (na primer u delimično oksidovanom sedimentu) oslobađanje metala je zanemarljivo (*Förstner i dr., 1989; Reible i dr., 2002*).

## **2.4. Procena dostupnosti metala u sedimentu**

### **2.4.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu njihove frakcionacije u sedimentu**

Dostupnost metala, a samim tim i rizik široko varira u odnosu na fizičke, hemijske i biološke uslove pod kojim su organizmi izloženi. Bioraspoloživost se odnosi na količinu dostupnih metala u okolini koji intereaguju sa kontakt površinom organizma i potencijalno je dostupan za apsorpciju (ili adsorpciju). Dostupni metal iz okoline je ukupna količina metala koja je dostupna za fizičke, hemijske i biološke promene uticaja (npr. sudbina i transport) i nije povučen u matricu životne sredine (*Fairbrother i dr. 2007*). Biodostupnost se odnosi na količinu metala koja se asimilira od strane organizma, izražene kao frakcija od ukupne količine metala kojom je organizam izložen u datom vremenu i pod definisanim uslovima.

U cilju utvrđivanja efekata i potencijalnog rizika koji metali mogu izazvati u akvatičnoj sredini, neophodno je utvrditi kvalitativan i kvantitativan sastav teških

metala i u kojim oblicima i u kojoj meri se oni nalaze u njemu. Koncentracije ukupnih metala mogu biti znatno veće u sedimentu nego u površinskim vodama tako da veoma mala izmena metala iz sedimenta u pornu vodu ili površinsku vodu može dovesti do ispoljavanja biološkog efekta.

Metali se u sedimentu mogu naći u različitim frakcijama kao što je prikazano na slici 2. U kom će se obliku i uolikoj meri naći metali u sedimentu zavisi od vrste metala i osobina sedimenta (minerološki sastav, sadržaj organskih materija, veličina čestica i ukupnih adsorptivnih površina, redoks potencijal, pH, temperatura itd.). Pored navedenog, izuzetnu ulogu u distribuciji metala u sistemu sediment-voda ima **porna voda** koja čini onu količinu vode koja se nalazi između čestica sedimenta. Kao što se može uočiti na slici 2 porna voda je posrednik rastvorenih, a time i biodostupnih oblika metala između sedimenta i vodnog tela.



Slika 2. Hemijske forme metala u sedimentu

Biodostupnost je kompleksna funkcija mnogih faktora i to ukupne koncentracije i specijacije (fizičko-hemijske forme) metala, minerološkog sastava sedimenta, pH vrednosti, redoks potencijala, temperature, sadržaja ukupnog organskog ugljenika i sadržaja koloidnih čestica, kao i zapremine i protoka vode. Mobilnost i dostupnost metala zavisi od koncentracije metala, koncentracije i tipa liganda za koji se vezuje i od jačine veza metala sa ligandima u vodenoj fazi. Povišeni sadržaj teških metala ne mora za posledicu da ima i povišeno toksično dejstvo, ukoliko su metali geohemijskog porekla, a sa druge strane sedimenti sa “normalnim” sadržajem teških metala mogu ispoljiti toksično dejstvo ukoliko vladaju fizičko-hemijski uslovi u kojima su metali lakše ratvorljivi. Ukupna koncentracija metala često nije dovoljna da definiše toksičnost sedimenta, jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen toksičnosti za isti ukupni sadržaj metala u zavisnosti za koju fazu u sedimentu su metali vezani (*Pertsemli i Voutsas, 2007*). Na primer, sulfidi metala mogu biti inkorporirani u kvarc ili neki drugi hemijski mineral, te bez obzira na visoke ukupne koncentracije metala u sedimentu oni nisu dostupni za biotu sve dok vladaju redukcionni uslovi u sedimentu. Termin specijacija povezan je sa distribucijom elementa između različitih hemijskih oblika ili

vrsta u sedimentu. Distribucija metala u sedimentu može ukazati na potencijalnu opasnost po okolinu kroz način na koji su metali povezani. Interesovanje za ove tehnike je porastao posle povezivanja stepena mobilnosti sa procenom rizika (na primer ukoliko je metal mobilniji, veći je i rizik vezan za njega) (Jain, 2004). Jonski oblici metala su uglavnom najtoksičniji oblici za akvatične organizme, mada postoje i drugi, izuzetno toksični oblici koji nastaju biotičkim i abiotičkim transformacijama metala (metil-živa, tetraetil-olovo i dr.).

Toksičnost, biodostupnost i osobine metala u vodi i sedimentu zavise od oblika u kojem se nalazi dati metal. Širok spektar metala u velikom broju formi se može naći u akvatičnom sedimentu. Kompleksnost ponašanja metala u sedimentu i vodi otežava precizno definisanje nivoa na kom će doći do toksičnih efekata. Za metale, primarni problem u sedimentu je toksičnost za bentičke organizme (Campbell i dr., 1988; USEPA, 2001a; Chale i dr., 2002; Eimers i dr., 2002; Akcay i dr., 2003), a smatra se da rastvorena forma metala doprinosi najviše toksičnosti, mada i neki čestični oblici takođe pokazuju toksičnost (Koelmans i Radovanović, 1998; Kuang-Chung i dr., 2001).

Glavni cilj u pogledu procene opasnosti i rizika od metala u sedimentu je procena količine metala koja je potencijalno biodostupna. Biodostupnost metala u sedimentu je funkcija njihove distribucije između rastvorene i čvrste faze, sa rastvorenim metalima u pornoj vodi koji se generalno smatraju biodostupnom frakcijom.

Zbog mogućnosti distribucije metala u različite geohemijske faze sedimenta ukazala se potreba za razvijanjem metoda koje bi pružile relevantne i brze informacije o njihovom prisustvu u različitim frakcijama. Utvrđivanjem kako su metali vezani u čvrstoj fazi pomoću selektivnih ekstrakcionih tehnika dobijaju se bitne informacije o mobilnosti i biodostupnosti metala, budući da su direktno proporcionalni jačini veze metala i čvrste faze. Na osnovu tih podataka može se vršiti procena rizika metala po biotu akvatičnih sistema, kao i planiranje procesa remedijacije.

Da bi se dobili podaci o ukupnom, dostupnom i potencijalno dostupnom sadržaju teških metala, a time i o mobilnosti, biološkoj i fizičko-hemijskoj dostupnosti, ali i o mogućem poreklu teških metala u sedimentu često se koristi metod sekvencijalne ekstrakcije (Calmano i dr., 1993; Zoumis i dr., 2001; Fan i dr., 2002; Eggleton i Thomas, 2004).

Sekvencijalna ili frakciona ekstrakcija je metoda kojom se sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći, selektivno rastvaraju sasvim određene, specifično vezane frakcije teških metala iz istog uzorka geološkog materijala (sedimenta ili zemljišta).

Princip sekvencijalne ekstrakcije teških metala zasniva se na shvatanju da metali mogu da formiraju sa čvrstom fazom sedimenta veze različite jačine i da te veze mogu biti postupno raskinute, delovanjem reagenasa rastuće jačine, pri čemu se pojedinačne faze ekstrakcije definišu na osnovu funkcije ili oblika vezanosti metala. Prednost ovog analitičkog postupka je u tome što omogućava istovremeno sagledavanje različitih oblika postojanja teških metala u sedimentu, što se ne može postići primenom pojedinačnih ekstrakcionih metoda (Sahuquillo i dr., 2003).

Ne postoji jedinstvena procedura za sekvencijalnu ekstrakciju. Nije strogo definisano koji se rastvori koriste u te svrhe budući da na ove procese u značajnoj meri utiču karakteristike samog sedimenta i kvalitativni sastav metala u njemu. Iz tih razloga mora se pažljivo izabrati koji će se reagensi koristiti za konkretni uzorak sedimenta. Tehnike ekstrakcije metala za definisanje njihovog sadržaja u različitim frakcijama se mogu primeniti za oksidni i anoksidni sediment (Luoma, 1981; Tessier i Cambell, 1987; Li i dr., 2000; Jamali i dr., 2009, Wang, 2010).

Faktori koji utiču na efikasnost ekstrakcije metala su (*Hlavay i sar., 2004*):

1. **Karakteristike ekstraktanata** podrazumevaju hemijske i fizičke osobine reagenasa koje mogu biti interferirajuće kako u toku ekstrakcije tako i u toku analize. Efikasnost ekstrakcije može biti efikasnija povećanjem koncentracije reagenasa ili povećanjem jonske jačine rastvora. Ekstraktanti sa velikom puferskom moći (na primer  $\text{AcNH}_4$ ) ili bez puferskog kapaciteta (na primer  $\text{MgCl}_2$ ) se mogu koristiti za ekstrakciju. Odnos rastvor reaktanata/sediment ima uticaja na rezultate. Ako je kapacitet ekstrakcije reagensa dovoljan da rastvori metale u širokom opsegu rastvor/sediment odnosa, tada svako povećanje zapremine reagensa dovodi do razblaženja rastvora dobijenog nakon ekstrakcije.
2. **Eksperimentalni parametri** kao što su *temperatura, vreme i intenzitet mešanja*, takođe, utiču na efikasnost ekstrakcije. Temperatura ne utiče značajno na ekstraktabilnost metala, u opsegu sobne temperature (20-25°C), ali se mora uzeti u obzir prilikom interpretacije manjih razlika u rezultatima. Vreme trajanja ekstrakcije je izuzetno bitno budući da se sa povećanjem vremena povećava i efikasnost ekstrakcije. Ono se može kretati od nekoliko sekundi do nekoliko dana u zavisnosti od osobina sedimenta i u najvećoj meri od veličine čestica koje ga čine. Mešanje i mućkanje povećavaju efikasnost dospevanja reagenasa do površine kristala na kojim su adsorbovani metali (kinetika transporta), dok ne utiču na proces oslobađanja jona sa površine (kinetika reakcija na površini).
3. **Ekstrakcione sekvence**. Kada se izaberu odgovarajući reagensi za ekstrakciju na osnovu njihovog jonoizmenjivačkog kapaciteta ili kapaciteta redukcije/oksidacije potrebno je da se definišu konkretni uslovi za svaki korak ekstrakcije. U okviru svake sekvence neophodno je poznavati selektivnost, procese readsorpcije i redistribucije koji se odvijaju.
4. **Osobine sedimenta**. Matriks može uzrokovati kontaminaciju uzorka kao i smanjenje koncentracije ekstrahovanih metala usled njihove ponovne sorpcije pomoću sedimenta. Heterogenost sedimenta podrazumeva prisustvo čestica različitih dimenzija, što utiče na uniformnost ekstrakcije, na šta utiče i fizička asocijacija raznih čvrstih frakcija.

Rezultati mogu varirati sa istim reagensima, pH, temperaturama, jačinom ekstrakcionog rastvora kao i odnosom tečno-čvrsto. Ni jedna od ekstrakcionih faza nije dovoljno specifična, ali su sredstva odabrano tako da minimiziraju solubilizaciju drugih frakcija (*Sahuquillo i dr., 2003*).

Najčešće se koriste dve procedure sekvencijalne ekstrakcione procedure (SEP):

**(I) SM&T (Standards, Measurement and Testing Programme EU, bivši BCR)** je razvio standardizovanu proceduru sekvencijalne ekstrakcije i formirao sertifikovani referentni materijal za frakcionu ekstrakciju metala (tabela 1). Prema ovoj proceduri, metali se mogu razvrstati u tri, odnosno četiri frakcije (*Ure, 1995; Rauret i dr., 1999; Sahuquillo i dr., 2003*).

Prednost metode: postoji sertifikovani referentni materijal pa je moguće ustanoviti preciznost i tačnost i izvršiti validaciju analitičke procedure.

Za određivanje mobilne frakcije često se modifikuje ova procedura pri čemu se kao ekstraktanti u prvom koraku mogu koristiti:

- voda ili razblaženi rastvori soli (jonska snaga  $<0,01$  mol/l),

- neutralni rastvori soli bez pH puferskog kapaciteta (na primer  $MgCl_2$ ),
- rastvori soli sa pH puferskim kapacitetom (na primer amonijumacetat- $AcNH_4$ ) i
- organski kompleksirajući agensi (na primer etilendiamintetrasirćetna kiselina - EDTA).

Tabela 1. SM&T sekvencijalna ekstrakciona procedura

Ekstrakcioni korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	0,11 mol/l $CH_3COOH$	izmenljiva, vodorastvorna i kiselorastvorna faza- frakcija vezana za karbonate
2	0,1 mol/l $NH_2OH \cdot HCl$ pH=2	Fe-Mn oksidna/hidroksidna
3	8,8 mol/l $H_2O_2$ , 1 mol/l $CH_3COONH_4$	Organska materija/sulfidna
Rezidualna frakcija Vrsta digestije nije definisana, npr. carska voda		Rezidualna silikatna

U poslednje vreme originalni protokol sekvencijalne ekstrakcione procedure je modifikovan u drugom koraku, zbog snažnog uticaja pH, koji može dovesti do nedovoljno reprodukovanih uslova. Modifikacija se bazira na sniženju pH vrednosti sa 2,0 na 1,5 i na povećanju koncentracije redukujućeg agensa (hidroksilamin-hidrohlorida). Ova modifikacija se pokazala posebno pogodnom za Cr, Cu i Pb (*Sahuquillo i dr., 2003*). Praćenjem procesa ekstrakcije u model sedimentima utvrđeno je da sirćetna kiselina ( $CH_3COOH$ ) oslobađa metale asocirane sa karbonatima, kaolinitom, kalijum-feldspatom i ferihidritom. Hidroksilamin-hidrohlorid ekstrahuje metale sa montmorilonita i mangan-oksida kao i nikal iz huminskih kiselina. Oksidi gvožđa se u većini ekstrahuju sa sirćetnom kiselinom. Zn asociran sa huminskim kiselinama se raspoređuje između ova dva reaktanta. Treći ekstraktant za koji se očekuje da oslobađa metale sa organskog i sulfidnog materijala, ekstrahuje značajno jedino Cu sa huminskih kiselina (*Whalley i dr., 1995*). Za određivanje rezidualnih frakcija nakon BCR ekstrakcione procedure, preporučuje se digestija carskom vodom ( $HNO_3:HCl=3:1$ ) i služi za poređenje sa digestijom originalnog materijala (uzorka) carskom vodom. Ova procedura se pokazala efikasnom za sledeće metale: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn.

**(II) Sekvencijalna ekstrakcija prema Tessier-u i sar. (1979)** – je najviše korišćena metoda za determinaciju metala asociranih sa specifičnim fazama sedimenta i to u obliku sledećih frakcija:

- izmenljiva,
- karbonatna,
- Fe-Mn oksidna,
- organska/sulfidna, i
- rezidualna frakcija.

U tabeli 2 navedene su originalne ekstrakcione metode za pojedine frakcije po Tessier-u.



Tabela 2. Procedura sekvencijalne ekstrakcije po Tessier-u korišćena za kvantifikaciju metala raspoređenih u različitim geohemijskim fazama sedimenta (Tessier i dr., 1979)

Ekstr. korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	Rastvori neutralnih soli visokih koncentracija (jonskih sila) zbog potpunije jonske izmene i desorpcije  1M MgCl <sub>2</sub> pri pH=7 ili 1M NaOAc pri pH=8,2	IZMENLJIVA ILI SORPTIVNA (ADSORPTIVNO I JONOIZMENJIVAČKI) VEZANA frakcija adsorbovanih jona koje uzorak geološkog materijala može otpustiti, a da ne dođe do primetne razgradnje neke od njegovih mineralnih faza. Količina metala u ovoj frakciji određena je procesima adsorpcije i desorpcije.
2	Ekstrakcijom se rastvaraju karbonati, pri čemu u rastvor prelaze i jonske vrste koje su sa njima koprecipitovane  1 M NaOAc pri pH=5	KARBONATNA METALI VEZANI ZA KARBONATE I SPECIFIČNO ADSORBOVANI  sadržaj metala u ovoj frakciji u velikoj meri zavisi od pH vrednosti sedimenta.
3	Slaba redukciona sredstva koriste se za selektivnu redukciju (rastvaranje) hidratizanih oksida mangana, ali i za redukciju najmobilnije frakcije amorfnih oksida gvožđa. U rastvoru će se detektovati i prisustvo mikroelemenata koji su u ovim oksidima bili koprecipitovani i oksidovani.  0,04 M NH <sub>2</sub> OH · HCl u 25% AcOH	Fe/Mn OKSIDNA/HIDROKSIDNA METALI OKLUDOVANI NA OKSIDIMA/HIDROKSIDIMA GVOŽĐA I MANGANA  frakcija okludovanih metala nalazi se pod uticajem promena redoks potencijala, odnosno u anaerobnim uslovima je termodinamički nestabilna.
4	Na povišenoj temperaturi razaraju organsku materiju pa se oslobađaju kompleksno vezani metalni joni. Istovremeno se razlažu i sulfidi.  0,02 M HNO <sub>3</sub> i 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pri pH=2	ORGANSKA METALI VEZANI ZA ORGANSKU MATERIJU  pod oksidacionim uslovima dolazi do pojačane mineralizacije organske materije, pri čemu dolazi do oslobađanja metala iz ove frakcije.
5	Jake koncentrovane mineralne kiseline i kombinacije mineralnih kiselina:  HF/HClO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> HCl/HNO <sub>3</sub> /HF HNO <sub>3</sub> /HF HCl/HNO <sub>3</sub>	REZIDUALNA METALI STRUKTURNO VEZANI U SILIKATIMA  sa ekohemijskog aspekta najmanje interesantna faza jer obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njih strukturno inkorporirane metalne jone, dakle onu frakciju metala koja se u prirodnim uslovima praktično ne može mobilizovati iz geološkog materijala.

Ova tehnika se uspešno koristi za sediment sledećih karakteristika: neutralna pH vrednost, visok sadržaj hlorida, mali sadržaj karbonata, srednji sadržaj organskih materija i Fe-oksida (*Tessier i dr., 1979*). Mnogi istraživači koriste ovu ekstrakcionu tehniku uglavnom u adaptiranom ili modifikovanom obliku (*Hirner, 1992; Li i dr., 1995*). Modifikacije ove procedure su usledile usled analize različitih tipova sedimenta i posebnog interesa za pojedine elemente ili grupe elemenata.

Nedostaci ove metode su pre svega promenljiva efikasnost ekstrakcije, nedovoljno razdvajanje pa čak i preklapanje pojedinih frakcija. Prvenstveno je osmišljena za proučavanje sedimenta, a vremenom prilagođena i za frakcionisanje teških metala u zemljištu. *Rauret i dr. (2000)* su došli do saznanja da se vitalna informacija o distribuciji metala može izgubiti prilikom sušenja uzoraka. Međutim, sušenje je sigurno najbolji način da se postigne stabilnost uzoraka s obzirom da se većina uzoraka zemljišta i sedimenta teško homogenizuje.

U skorije vreme se velika pažnja poklanja razvijanju metoda koja bi u jednom koraku mogle dati pouzdanu informaciju o sadržaju metala koji je potencijalno štetan za životnu sredinu, a koja bi bila jednostavna za monitoring programe i istraživanja koja zahtevaju analizu velikog broja uzoraka.

Ekstrakcija metala u oksidnom sedimentu se može vršiti u jednom koraku i to za određivanje biodostupne količine. Kao ekstrakcioni agensi mogu se koristiti EDTA, DTPA (dietilentriaminpentasilicetna kiselina) i sirćetna kiselina. Biodostupnost metala u anoksičnom sloju sedimenta se može predvideti merenjem kiselih isparljivih sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM). Kao pogodne za ekstrakciju metala iz sedimenta u jednom koraku pokazale su se metode kisele ekstrakcije uz mikrotalasno zagrevanje. Upotreba mikrotalasnih sistema za digestiju se pokazalo kao veoma pogodna za uzorke sedimenta koji sadrže okside, silikate, glinu i organske materije. Prednosti ovakvih sistema su; skraćeno vreme digestije, upotreba manjih količina kiselina, smanjen rizik od kontaminacije uzoraka. Posledica ovakvog načina ekstrakcije je manjak informacija o sadržaju metala u pojedinačnim geohemijskim fazama. *Bettiol i sar., (2008)* navode da se ekstrakcija sa 1 mol/l HCl pri mikrotalasnom zagrevanju na temperaturi od 96 °C u vremenu od 15-60 minuta može primeniti za definisanje biodostupnih oblika metala (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni i V), osim limitirajućeg faktora nepotpunog sagorevanja pirita.

Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure može se uraditi i procena rizika – računanjem takozvanog koda procene rizika (KPR) odnosno procenta metala koji se nalazi u izmenljivoj, odnosno karbonatnoj frakciji (*Jain, 2004*).

Smatra se da je sediment koji u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji, sadrži manje od 1% ukupnih metala siguran za okolinu, odnosno da nema rizika po okolinu (tabela 3). Sediment koji iz iste frakcije oslobađa na primer 50% ukupnih metala smatra se visoko opasnim po okolinu i metali se lako mogu uključiti u lanac ishrane (*Perin i dr., 1985; Jain, 2004*).

Za razliku od sadržaja ukupnih ili “pseudo”- ukupnih teških metala koji ne pružaju jasnu sliku o mogućem poreklu metala, niti o načinu njihovog vezivanja za sediment, na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure može se izvršiti ovakva procena. Smatra se da su metali u adsorptivnoj, izmenljivoj i karbonatnoj fazi, slabije vezani, lakše i brže biodostupni, i da su zbog toga antropogenog porekla. Metali u inertnoj, rezidualnoj frakciji ukazuju na prirodno poreklo (*Förstner, 1983; Blasco i dr., 2000; Jain, 2004*).

Tabela 3. Procena rizika na osnovu procenta metala u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji sedimenta u odnosu na ukupnu koncentraciju metala u sedimentu

Procena rizika	Kriterijum (%)
Nema	< 1
Nizak	1-10
Umeren rizik	11-30
Visok rizik	31-50
Veoma visok rizik	> 50

Ispitivanju frakcionacije distribucije metala u različitim fazama sedimenta data je posebna pažnja prilikom ispitivanja sistema sediment/voda. Još su 1980. godine Tessier i dr. (1980) ispitivali specijaciju kadmijuma, kobalta, bakra, nikla, olova, cinka, gvožđa i mangana u sedimentu St. Francois reke (Quebec, Canada). Pardo i dr. (1990) definisali frakcionaciju cinka, kadmijuma, olova, bakra, nikala i kobalta i sedimentu reke Pisuerga (Španija) da bi ukazali na stepen zagađenja ovih vodenih sistema, ali i na mogućnost remobilizacije kontaminanata. Jardo i Nickless (1989) su ispitivali hemijske asocijacije cinka, kadmijuma, olova i bakra u zemljištu i sedimentu Engleske i Velsa. U većini uzoraka, ovi metali su bili vezani za sve hemijske forme. Ova ispitivanja i dalje su aktuelna i sve više im se daje na značaju. Tako npr. Nemati i dr. (2009) su određivali koncentraciju i potencijalnu mobilnost teških metala u mulju nakon sakupljanja škampa (kao glavna hrana u istočnoj Aziji), u zavisnosti od oblika u kojem se nalaze metali. Wang i dr. (2010) su ispitivali distribuciju i specijaciju Cd, Cu, Pb, Fe i Mn u sedimentu vodenog područja Jinzhou Bay, u severozapadnoj Kini, koje je kontaminirano usled ispuštanja otpadnih voda. Iako je ukazano na važnost frakcionacije metala u sedimentu sa ovim ispitivanjima je naša zemlja tek nedavno počela da se bavi i za sada ne postoji dovoljno literaturnih podataka.

U poslednje vreme posebna pažnja se poklanja sekvencionalnoj ekstrakcionoj proceduri ne samo radi definisanja frakcija za koje su metali vezani nego i za rešavanje drugih problema. Yong i dr. (1993) su primenili SEP da bi dobili uvid o mogućnosti primene glinene barijere za zadržavanje kontaminanata na deponiji.

SEP je veoma korisno oruđe i pri određivanju mogućnosti primene remedijacionih tehnika ali i same efikasnosti uklanjanja zagađenja. Ova ispitivanja su za sada uglavnom primenjena za remedijaciju zemljišta.

Smatra se da su izmenjiva, karbonatna i redukujuća frakcija podložne tehnikama ispiranja zemljišta (Li i dr., 1995). Uklanjanje rezidualno vezane frakcije metala možda nije ekonomski isplativo ili neophodno zbog toga što su metali u ovim frakcijama najmanje biodostupni. Papadopoulos i dr. (1997) su ukazali da HCl nije efikasan u uklanjanju rezidualnih metala iz sedimenta, dok se mobilna frakcija efikasno uklanja sa HCl.

Mulligan i dr. (2001) su pokazali da je 90% cinka u sedimentu prisutno u karbonatnoj i oksidnoj frakciji. Bakar je u organskoj frakciji bio vezan sa 70%. SEP je nakon pranja sedimenta različitim surfaktantima ukazala da biosurfaktanti, rhamnolipid i surfaktin mogu ukloniti organski vezan bakar kao i karbonatno i oksidno vezan cink. Ali, za određivanje efikasnosti remedijacionih metoda nisu dovoljni samo podaci

sekvencijalne ekstrakcione procedure nego je potrebno izvršiti dodatna ispitivanja, pre svega različite testove izluživanja.

Sekvencijalna ekstrakciona procedura je omogućila naučnicima da porede specijalnu distribuciju metala u sedimentu (*Luoma, 1981; Tessier i Campbell, 1987; Calmano i dr., 1993; Li i dr., 2000; Zoumis i dr., 2001; Fan i dr., 2002*) i da proučavaju fizičko-hemijske faktore koji utiču na biodostupnost i toksičnost (*Förstner, 1989*). Poređenja distribucije metala u sedimentu su visoko specifična za svaki sediment, ali mogu omogućiti objašnjenje pojave toksičnosti u određenim sedimentima na osnovu raspodele u fazama.

Istraživanja su pokazala da su Fe i Mn oksidi/hidroksidi uz organsku materiju izuzetno važna mesta vezivanja metala u sedimentu (*Saulnier i Mucci, 2000; Li i dr., 2000; Zoumis i dr., 2001; Fan i dr., 2002*) a da u anoksičnom sedimentu dominira građenje metalnih sulfida (*Di Toro i dr., 1990; Zhuang i dr., 1994; Caetano i dr., 2002*). Često se koncentracija kontaminanata u pornoj vodi uzima kao mera njegove toksičnosti, čak u novijim istraživanjima i pre ukupne koncentracije metala u sedimentu, i zato se smatra da bi u novijim praćenjima kvaliteta sedimenta trebalo kao obavezni parametar uvesti i parametar kvaliteta porne vode u odnosu na koncentraciju metala (*Ma i dr., 2000*).

Uprkos svim limitirajućim faktorima sekvencijalna ekstrakcija može poslužiti kao dobar alat za određivanje sadržaja metala u frakcijama sedimenta. Pouzdani rezultati o specijaciji metala u sedimentu su neophodni za određivanje kvaliteta sedimenta, procenu rizika po živi svet u akvatičnom sistemu kao i planiranje remedijacije ukoliko se ukaže potreba za tim.

Kada se radi sa sedimentima u kojima je visok sadržaj sulfida, sekvencijalna ekstrakcija može imati ograničenja koja mogu dovesti u pitanje validnost rezultata, Kao jedan od razloga je delimično ili potpuno rastvaranje faze sedimenta pre ciljanog koraka ekstrakcije, što smanjuje koncentraciju metala u kasnijim frakcijama (*Peltier i dr. 2005*). Da bi se izbegle ove neprijatnosti predlaže se da se procedure sekvencijalne ekstrakcije koriste u vezi sa paralelnim ekstrakcijama kao npr. AVS/SEM analiza.

#### **2.4.2. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM)**

Korišćenje ukupne koncentracije metala u tragovima u sedimentu kao mera njegove toksičnosti i sposobnosti da se bioakumulira je prilično problematična jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala (*Di Toro i dr., 1990*).

Usled mikrobiološke aktivnosti, u neporemećenom anoksičnom sloju sedimenta, sulfati se redukuju do  $H_2S$ , a Fe se oslobađa iz oksida, oksifidrosida i silikata prelazeći u oblik  $Fe^{2+}$  jona. Nakon toga,  $Fe^{2+}$  jon reaguje sa rastvorenim  $H_2S$  gradeći amorfnu  $FeS$  i/ili kristalni oblik  $FeS$ . Za vreme ovog procesa sulfidizacije, metali mogu:

- a) da se adsorbuju na ili da koprecipitiraju sa  $FeS$  mineralima
- b) da precipitiraju direktno kao diskretni sulfidi

Kao rezultat toga, metali (Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Hg, itd.) u anoksičnom sedimentu uglavnom dominiraju svojim prisustvom u sulfidnoj fazi (*Vanthuyne i Maes, 2006*).

Zbog toga, kiseli-volatilni sulfid (acid-volatile sulfide - AVS) je jedna od najvažnijih hemijskih komponenata koja kontroliše aktivnost i dostupnost metala u pornoj vodi anaerobnih sedimenata (*Di Toro i dr., 1990; Liu i dr., 1999; USEPA, 2001a; Peijnenburg i Jager, 2003*).

Oni su operaciono definisani kao frakcija sulfida koja sadrži metalne sulfide najčešće u obliku gvožđe monosulfida (*USEPA, 2001a*), a koncentracija ekstrahovanih metala tokom iste analize se naziva frakcija simultano ekstrahovanih metala. Ovi metali (kadmijum, bakar, olovo, nikel, srebro i cink) imaju manje rastvorne sulfide od gvožđa i mangana i parcijalno su rastvorni pod istim test uslovima u kojima je AVS sadržaj sedimenta određivan (*Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001a*). Svaki metal ima različit afinitet ka vezivanju za sulfid što uslovljava odnos njegovog rastvaranja i mobilizacije. Na primer, CdS se oksiduje mnogo sporije od FeS, pa nivo oksidacije sintetizovanog CdS ne odražava koncentracije u pornoj vodi.

Za procenu potencijalnog efekta metala na bentičke vrste, molarna koncentracija AVS se poredi sa sumom molarnih koncentracija SEM pet metala: kadmijuma, bakra, nikla, olova i cinka u odnosu 1:1. Živa je isključena iz AVS zbog faktora koji otežavaju određivanje bioakumulacionog potencijala u sedimentu. Tu se pre svega misli na vezivanje žive za metil grupe i njihovo lako uzimanje od strane živih organizama.

Pri molarnom odnosu metal/AVS koji je veći od 1, metal je u višku i može biti oslobođen u intersticijalnu vodu gde je potencijalno toksičan (*Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001a*) ili se može vezati za neka druga jedinjenja u sedimentu, ali je generalno ponovo dostupan.

$$\frac{\sum [SEM_i]}{[AVS]} \geq 1$$

gde je  $\Sigma[SEM]$  - suma metala u mol/kg, a  $[AVS]$  - koncentracija kiselog volatilnog sulfida u mol/kg.

Ovo potkrepljuje teorija, i sa potvrdom (*Di Toro i dr., 1990; 1992*), da divalentni prelazni metali neće početi da uzrokuju toksičnost u anaerobnom sedimentu dok se rezervoar sulfida ne potroši (molarna koncentracija metala premašuje molarnu koncentraciju sulfida), tipično za relativno visoku koncentraciju metala računato za suhu masu. Ovo razmatranje je razvilo laboratorijska merenja za određivanje potencijalne toksičnosti iz razlike između koncentracije istovremeno ekstrahovanih metala (SEM) i kiselo-volatilnih sulfida iz uzoraka (*USEPA, 2001a*).

Sediment sa SEM u višku od AVS ne mora nužno da pokazuje toksičnost. To je zato što druge faze mogu da vezuju metale. Istraživanja pokazuju da sediment sa AVS u višku od SEM neće biti toksičan od strane metala, i što je veća razlika SEM-AVS, veća je i verovatnoća toksičnosti od strane metala. Na osnovu istraživanja EPA je odredila da je SEM-AVS = 5 granica između I i II grupe koje definišu moguće negativne efekte. Kada je ovaj odnos veći od 5 reč je o I grupi, a kada je on u intervalu od 0 do 5 reč je o grupi II. Ako je ovaj odnos manji od nule taj uzorak je klasifikovan kao uzorak grupe III (tabela 4).

Tabela 4. Klasifikacija sedimenta na osnovu odnosa [SEM]-[AVS]

Klasifikacija mesta uzorkovanja	Podaci korišćeni za određivanje klasifikacije
<b>Grupa I</b> verovatni negativni efekti	$[SEM]-[AVS] > 5$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
<b>Grupa II</b> mogući negativni efekti	$[SEM]-[AVS] = 0-5$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
<b>Grupa III</b> nemogući negativni uticaji	Odnos [SEM]-[AVS] koji ne pripada prethodnim grupama

Postoji nekoliko važnih faktora za interpretaciju SEM-AVS odnosa.

Kao prvo, svi toksični simultano ekstrahovani metali koji su prisutni u količini koja doprinosi značajno sumi SEM moraju biti određeni. Pošto živa predstavlja poseban problem, ona nije obuhvaćena trenutnom SEM analizom.

Drugo, ako je sadržaj AVS u sedimentu nizak, kao u potpuno aerobnom sedimentu, kapacitet vezivanja metala u sedimentu opada i metoda ne funkcioniše (USEPA, 2001a). Većina bentičkih mikroorganizama, uključujući i one koji se koriste u toksikološkim ispitivanjima, preživljavaju u sedimentima sa tankim aerobnim omotačem praćenim anaerobnim omotačem. Anaerobni omotač može imati značajnu AVS koncentraciju koja redukuje metalnu aktivnost kojoj su ovi organizmi izloženi (Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001a).

Treće, AVS prostorno varira u sedimentu-vertikalno sa dubinom i horizontalno na mestima gde se javljaju izvori ugljenika uz odsustvo kiseonika pogodno za sulfat redukujuće bakterije. Konačno, AVS varira kada se tokom fizičkog ometanja sediment obogaćuje kiseonikom i sezonski kada promene u produktivnosti akvatičnog ekosistema promene oksidaciono stanje sedimenta i oksiduju metalne sulfide; tako se i toksičnost metala prisutnih u sedimentu vremenom menja (USEPA, 2001a).

Ukoliko je sadržaj AVS u sedimentu nizak, druge sorpcione faze, verovatno postaju značajne pogotovo za metale sa velikim koeficijentima raspodele i velikim hroničnim kriterijumom kvaliteta vode (Di Toro i dr., 1990). Istraživanja su pokazala da bakar, kao i živa, mogu biti vezani za neku drugu fazu u sedimentu, kao što je organski ugljenik, i sama AVS vrednost neće biti dovoljna za predviđanje toksičnosti. Mora se takođe proceniti i koncentracija metala u pornoj vodi (USEPA, 2001a).

AVS pristup se tradicionalno koristi kad je kontaminirani sediment akutno toksičan (Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001a). Praćenjem hroničnih efekata kadmijuma u sedimentu zaključeno je da se pristup ravnotežne raspodele na bazi metodologije SEM-AVS može koristiti i za hroničnu izloženost bentičkih organizama (USEPA, 2001a).

## 2.5. Kriterijumi kvaliteta sedimenta

U našoj zemlji ne postoje odgovarajući propisi za procenu kvaliteta sedimenta kao ni za niz akcija vezanih za problem kvaliteta sedimenta (monitoring, izmuljavanje, iskopavanje, tretman, remedijaciju).

Za našu zemlju je interesantna regulativa vezana za kvalitet sedimenta iz celog sveta, ali pre svega propisi Evropske Unije i zemalja iz bliskog okruženja sa kojim imamo intenzivnu bilateralnu saradnju u oblasti vodoprivrede, monitoringa i zaštite

kvaliteta voda. Većina podunavskih zemalja usklađuje svoje propise sa propisima Evropske Unije. Evropska Unija je 1992. godine donela odluku da se u razmatranjima i upravljanju kvalitetom ambijentnih voda umesto korisničkog primeni ekosistemski pristup.

U sklopu novog "ekosistemskog" načina koncipiranja propisa i regulativa o kvalitetu ambijentnih voda, zemlje EU su uvele novi parametar. Pored fizičko-hemijskog i mikrobiološkog parametra uveden je i biološki parametar čime je okvir monitoringa proširen na sediment i biotu. Posebna pažnja pridana je rezistentnim organskim supstancama (pesticidima, polihlorovanim bifenilima, policikličnim aromatičnim ugljovodonicima i dr.) kao i teškim metalima koji se biokoncentrišu u tkivima i prenose kroz lance ishrane. Ekosistemski pristup klasifikaciji posebnu pažnju takođe obraća i na potrebu postavljanja kriterijuma za kvalitet sedimenta zbog svojih specifičnosti, snažne tendencije ka sorpciji na česticama u vodi, taloženju i koncentrisanju u rečnom sedimentu.

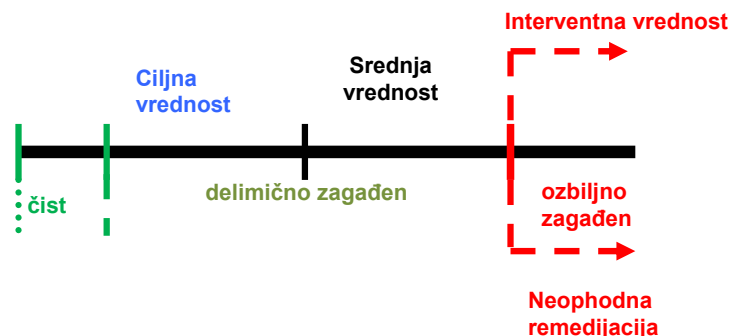
Rečni sedimenti se u mnogim zemljama ispituju već više decenija, ili u okviru rutinskog monitoringa ili u okviru posebnih programa, ali još uvek nema koncenzusa oko homogene klasifikacije sedimenata. Jedan od mogućih načina procene kvaliteta sedimenta jeste razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje i poređenje postojećeg stanja sa propisima što je znatno otežano zbog složenih fizičko-hemijskih interakcija u sistemu sediment/voda.

Nacionalni istraživački centar (National Research Council - NRC) definisao je kontaminirani sediment kao "sediment koji sadrži jedinjenja ili elemente u koncentracijama koji imaju ili se sumnja da imaju opasnost po okolinu ili ljudsko zdravlje". Ali, isti taj istraživački centar je u kasnijim istraživanjima shvatio da nema univerzalno prihvaćene definicije upravo zbog kompleksnosti samog sedimenta (NRC, 1997, USEPA 1994a). Oni prepuštaju ustanovama koje se bave ovim problemom (lokalne ili internacionalne) da koriste kvalitativne i kvantitativne definicije koje opisuju stanje sedimenta ali i metode kojima dokazuju da li je i u kojoj meri zagađenje prisutno. Termin zagađeni ili kontaminirani sediment se sve više zamenjuje terminom toksični sediment iz dva razloga:

- (a) skoro svi sedimenti su zagađeni u određenoj meri usled difuznih izvora zagađenja, uključujući i atmosfersku depoziciju polutanata,
- (b) samo toksični sedimenti opravdavaju potrebu za remedijacijom, odnosno njenom visokom cenom.

Holandski sistem klasifikacije sedimenata (*Ministry of Transport and Public Works, 1994; Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, 1998; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000*) podrazumeva četiri klase na osnovu rizika po okolinu (tabela 5, slika 3) i obuhvata teške metale i organske mikropolutante. Baziran je na tri nivoa rizika na osnovu podataka za toksičnost i ekotoksičnost. Prvi nivo rizika je "zanemarljiv rizik" (sa ovog nivoa su izvedene ciljne vrednosti, a kada su prirodne koncentracije više, neophodno ih je uzeti u obzir). Sledeći nivo rizika je "maksimalno dozvoljeni rizik" koji je vezan za koncentracije pri kojima nema efekata (NOEC) i na osnovu tih vrednosti izvedene su tzv. "srednje vrednosti". Treći nivo rizika predstavlja "izuzetno visok rizik" izveden na osnovu NOEC za kratkotrajne efekte na organizme i maksimalno dozvoljenog rizika za ljude. Ovaj nivo rizika odgovara interventnoj vrednosti. U skladu sa Holandskim Aktom o zaštiti zemljišta koncentracije iznad ove vrednosti znače da postoji zakonska obaveza remedijacije zemljišta, podzemne vode ili sedimenta.

Ciljne i interventne vrednosti prema holandskom zakonodavstvu se odnose na standardni sediment/zemljište koji sadrži 10 % organske materije i 25 % mineralne frakcije čestica veličine < 2 μm (glina). Da bismo mogli porediti rezultate analize sedimenta sa vrednostima datim u holandskom zakonodavstvu neophodno je vršiti odgovarajuće korekcije vrednosti na osnovu sadržaja organske materije i udela gline.



Slika 3. Holandski sistem klasifikacije sedimenta

Na osnovu matematičkog modela kojim se vrši korekcija rezultata računa se klasa kvaliteta sedimenta. Najlošiji rezultat po pojedinačnim parametrima određuje konačnu klasu sedimenta.

Tabela 5. Holandski sistem klasifikacije sedimenta

Klasa	Nivo rizika	Napomena
0	< ciljna vrednost	Prirodni fon. Sedimenti mogu biti korišćeni bez posebnih mera zaštite
1 i 2	> ciljna vrednost i < srednja vrednost	Neznatno zagađeni sedimenti Raspodela bez mera zaštite u pojasu širine 20 m.
3	> verifikaciona vrednost i < vrednost koja zahteva intervenciju	Zagađeni sedimenti. Nije dozvoljena distribucija. Čišćenje ili čuvanje u depou će biti neophodno radi zaštite okoline od zagađenja.
4	> vrednost koja zahteva intervenciju	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna remedijacija. Čišćenje i čuvanje u deponiji bi bilo neophodno radi zaštite okoline od zagađenja.

Nedostatak holandske klasifikacije:

- Zasniva se na ukupnim koncentracijama kontaminanata, pa i pored korekcije procenjen rizik često prevazilazi stvarni rizik.
- Neophodna istraživanja radi potpunog razumevanja procesa koji definišu biodostupnost i razvijanja kvantitativnih opisnih modela za ove procese.



- Neophodno razvijanje hemijskih i bioloških testova za bržu i lakšu procenu biodostupnosti, a time i kvaliteta sedimenta i procenu rizika po okolinu.

U Kanadi (CCME, 2001), MDK pojedinih supstanci izvedene su po još oštrijim kriterijumima. Niža vrednost predstavlja ISQGs (interim sediment quality criteria), tzv. privremene preporuke koje su dobijene teorijskim putem i iznad kojih je moguć uticaj na akvatične organizme. Druga, veća vrednost je koncentracija (PEL-probable effect level) iznad koje je empirijski verovatan uticaj na akvatične organizme.

Kanadske preporuke za protekciju akvatičnog života, tj. za kvalitet sedimenta su izvedene iz dostupnih toksikoloških informacija o biološkim efektima jedinjenja ili elemenata koja su u sedimentu ili imaju veze sa njim. Rezultujuće preporuke obezbeđuju naučne osnove koje se dalje mogu koristiti za procenu, zaštitu i povećanje kvaliteta sedimenta. One mogu omogućiti procenu toksikološkog značaja podataka hemijskih ispitivanja sedimenta, i tako fokusirati pažnju na određenim mestima i ukazati na potrebu za njihovom remedijacijom ukoliko je neophodno, predvideti uticaj različitih sektora na akvatične sredine, oceniti efektivnost predložene ili postojeće menadžment strategije. Tokom implementacije ovih preporuka, moramo biti oprezni u oceni biološkog značaja koncentracije jedinjenja u sedimentima različitih tipova. Potencijal negativnog efekta, mora biti procenjen u korelaciji sa drugim informacijama (prirodni fon jedinjenja, biološki testovi, AVS, TOC i dr). U tabeli 6 su prikazane "target" i interventne vrednosti za metale prema holandskim preporukama kao i ISQ/PEL vrednosti prema kanadskim preporukama.

*Tabela 6. MDK metala u sedimentu po holandskim i kanadskim preporukama (Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000; Canadian Council of Ministers of Environment, 2001)*

Parametar	Sediment (mg/kg)			
	Holandska "target" vrednost	Holandska interventna vrednost	Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja	Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja
Kadmijum	0,8	12	0,6	3,5
Hrom	100	380	37,3	90
Bakar	36	190	35,7	197
Olovo	85	530	35	913
Nikl	35	210	-	-
Cink	140	720	123	315

Pošto sediment pokazuje velike specifičnosti u zavisnosti od mesta uzorkovanja ("site-specific") moguće su modifikacije koje će uključiti sve relevantne karakterisitike datog mesta koje utiču na toksičnost i preporuke prilagođene na taj način mogu biti manje, veće ili jednake postojećim.

## 2.6. Remedijacioni procesi

Izumljavanje je često neophodno ili zbog zagađenosti sedimenta ili iz navigacionih potreba. Karakterizacija, analiza i procena sedimenta je neophodna pre transporta, tretmana i odlaganja (Lee, 2000). Kada se karakterizacijom sedimenta i procenom rizika utvrdi da je sediment zagađen iznad nivoa koji zahteva remedijaciju neophodno je pristupiti njegovoj remedijaciji.

Remedijacija je poboljšanje stanja okoline (Averett i dr., 1990; NRC, 1997; USEPA, 1997 a, b; 1998, USEPA 2001a; NRC, 2003; USEPA, 2005) i ona uključuje niz logičnih koraka koji se koriste kako prilikom samog planiranja tako i tokom ali i posle remedijacije.

Remedijacija sedimenta zagađenog metalima često je problematično zbog njihove perzistentnosti i nerazgradljivosti u životnoj sredini. Zbog toga je prvi korak u remedijacionoj inicijativi prevencija, odnosno sprečavanje dalje kontaminacije sedimenta kako u lokalnim tako i u globalnim okvirima.

Monitoring i inicijalna karakterizacija sedimenta ukazuju na prisustvo zagađenja. Samo monitoring može otkriti da li postoji problem zagađenja i u kojoj meri. Ukoliko ne postoji zagađenje, a ne postoje ni navigacioni razlozi nema potrebe ni za izumljavanjem, a ni za remedijacijom. Ponekad akcija nije potrebna ni u slučaju kada je dovoljna biodegradacija kontaminanata u sedimentu i i/ili kada smo u mogućnosti da iznad toksičnog sedimenta postavimo prirodni sediment koji će trajno inaktivisati toksični sediment.

Karakterizacija sedimenta uključuje sledeće: identifikaciju fizičkih i hemijskih osobina, identifikaciju toksičnosti sedimenta za akvatične organizme i stanovnike, determinaciju mobilnosti toksičnog sedimenta, determinaciju potencijala izumljavanja i determinaciju potencijala mogućnosti tretmana sedimenta, i in- i ex-situ.

Remedijacija (uključujući tretman) podrazumeva neke od sledećih koraka: (a) prekrivanje toksičnog sedimenta sa adekvatnim, nezagađenim prekrivačem, (b) uklanjanje toksičnog sedimenta i (c) tretman. Tretman uključuje bilo kakav proces koji će promeniti sediment ili ga ukloniti iz vodnog tela. Tretman takođe može uključiti uklanjanje vode iz sedimenta zbog kasnijeg procesuiranja ili konačnog odlaganja. Odlaganje je konačan korak, i obično je najkontroverzniji. Moguć je jako velik broj rešenja, ali regulative, ekonomski faktori i okolnosti mogu ozbiljno ograničiti izbor. Moguće je ponovo korišćenje proizvoda tretmana toksičnog sedimenta. Proizvodi mogu biti: čist sediment odvojen od zagađenog kao i netoksični proizvodi (građevinski, konstrukcioni materijal, itd.) (NRC 1997, USEPA 2002; 2004; 2005).

Osnovne opcije za remedijaciju sedimenta su (NRC 1997, 2003; USEPA, 2005):

- **in-situ remedijacija**, koja predstavlja opciju bez uklanjanja sedimenta (monitoring prirodnog uklanjanja, in-situ tretman ili izolacija zagađenog sedimenta prekrivanjem) i
- **ex-situ remedijacija**, koja podrazumeva vađenje zagađenog sedimenta, njegov transport, eventualnu obradu i odlaganje (izumljivanje sa odlaganjem ili izumljivanje sa tretmanom i odlaganjem).

In-situ remedijacija predstavlja remedijaciju sedimenta bez prethodnog uklanjanja i obuhvata procese prirodnog uklanjanja zagađenja, bioremedijacioni tretman i in-situ prekrivanje zagađenja.

Ex-situ tehnika remedijacije kontaminiranog sedimenta omogućava brže čišćenje, ali zahteva veća materijalna sredstva. Zagađenje se iznosi na površinu,

narušava se pejzaž, a često je neophodno i izmeštanje. Kada je zagađena velika količina sedimenta ili kad zagađenje dospe u dublje slojeve, stvari se dodatno komplikuju i primena ex-situ tehnike postaje ograničena. Najčešći scenario za manju količinu sedimenta obuhvata sledeće faze (NRC, 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA 1993a, b; 2005):

- izmuljivanje,
- obezvodnjavanje,
- tretman,
- transport materijala i
- odlaganje na deponiju.

Način remedijacije treba odabrati sagledavanjem (USEPA, 1993a, b; 1995; 1998; 2002; 2005):

- karakteristika lokaliteta (hidrodinamika, obližnji resursi i infrastruktura, dubina vode i sl.);
- specifičnosti projekta (veličina zagađene zapremine ili površine, zakonski okvir prema kome će se projekat proceniti i sl.);
- specifičnosti sedimenta (vrsta zagađenja, koncentracija, fizičke karakteristike sedimenta i prisustvo otpada (delova automobila, kamenje i sl.) u sedimentu što može da ograniči izmuljivanje, pokrivanje ili tretman sedimenta).

Veoma je bitno pri tome napraviti balans između zaštite životne sredine i ekonomske efikasnosti. Remedijacione tehnike često su ekonomski neprihvatljive zbog velike zapremine zagađenog sedimenta, ali i zbog izuzetno visokih cena (USEPA, 2005). Pod tretmanom sedimenta podrazumeva se upotreba fizičkih, hemijskih ili bioloških procesa u cilju razgradnje, transformacije, imobilizacije ili izdvajanja zagađenja u sedimentu. Troškovi tretmana se kreću od oko 30 evra po m<sup>3</sup> za proces kao što je stabilizacija, do preko 1000 evra po m<sup>3</sup> za visoko temperaturne termičke procese kao što je vitifikacija (NRC, 1997; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005).

Za uklanjanje zagađujućih materija koriste se različite remedijacione tehnike koje se mogu podeliti na nekoliko načina na (Zappi i Hayes, 1991; USEPA, 1997 a, b; 2005):

- tehnike koje ne menjaju i tehnike koje dovode do transformacije i degradacije zagađenja,
- nebiološke i biološke tehnike,
- konvencionalne i inovacione.

Pod tehnike koje ne menjaju zagađenje spadaju dve grupe tehnika (USEPA, 2005):

- solidifikacija/stabilizacija i
- separacija.

Pod tehnike koje dovode do uklanjanja zagađenja putem njihove degradacije ili transformacije spadaju one koje koriste hemijske reakcije, termičke ili biološke procese.

Holandska naučno-tehnološka organizacija (DTNO) deli tehnike tretmana sedimenta na dve grupe:

- tehnike za veliku količinu sedimenta (mehanička separacija; jedinični troškovi niski, mala osetljivost na promene, primena na mobilnim postrojenjima);

- tehnike za malu količinu (biološki tretman, ispiranje kiselinama, ekstrakcija rastvaračima i slično; jedinični troškovi visoki, tretman komplikovaniji, treba više iskustva operatora, primena na stacionarnim postrojenjima).

### 2.6.1. Solidifikacija/stabilizacija sedimenta

Procesi i tehnike stabilizacije i solidifikacije (S/S) su se razvili u važan deo tehnologije životne sredine. Kao rezultat mnoge S/S metode se promovisu i nude kao tretman opasnog i drugih otpada iz industrije i komunalnih izvora. Ova tehnologija, koja uključuje mešanje cementa ili drugog vezivnog materijala sa kontaminiranim materijalom, štiti životnu sredinu imobilizujući štetne komponente. Vezivni materijal reaguje hemijski sa vodom iz materijala koji je tretiran, izazivajući promene u fizičkim i hemijskim osobinama i stabilizuje štetne konstituentne i tako sprečava njihov dalji transport u životnoj sredini (*Langton, 2001*).

Stabilizacija se odnosi na tehniku koja smanjuje hazardni potencijal otpada tako što konvertuje kontaminante u manje rastvorne i manje mobilne pa samim tim manje dostupne. Ovo se postiže hemijskim i/ili fizičkim procesima, a ove promene su većim delom rezultat visoke pH vrednosti koja je uslovljena dodatkom vezivnih sredstava, kao što su kreč i Portland cement, što uslovljava presipitaciju mnogih kontaminanata. Na primer, netoksični sulfidi, hidroksidi i fosfati se često koriste u aditivima i vezivima kako bi preveli visoko rastvorne soli i okside metala (npr.  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgSO}_4$ ) koji se nalaze u otpadu u relativno nerastvorna jedinjenja (npr.  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgS}$ ) (*Maio, 2001*). Ipak, fizička priroda i karakteristike otpada ne moraju se obavezno promeniti pod uticajem stabilizacije.

Solidifikacija se odnosi na tehniku u kojoj se otpad kompaktira u monolitnu čvrstu materiju visokog strukturnog integriteta. Solidifikacija ne uključuje obavezno hemijski interakciju između otpada i reagenasa koji se koriste za solidifikaciju, ali otpad se sigurno mehanički vezuje za vezivno sredstvo (*Maio, 2001*). Migracija kontaminanta se ograničava tako što se smanjuje površina koja je izložena izluživanju i/ili izolovanjem otpada u kapsulu što ima za posledicu smanjivanje permeabilnosti što dovodi do smanjivanja prodora vode do kontaminanata pa samim tim smanjuje i njihov transport. Obično je glavni cilj solidifikacije da se otpad pretvori u oblik koji je lakši za rukovanje i odlaganje, uz istovremeno minimiziranje štetnog potencijala smanjivanjem površine otpada koja je u kontaktu sa životnom sredinom (*Santanu i Yuet, 2006*). Sem toga, solidifikovan otpad smanjuje rizik od rasipanja čestica otpada tokom rukovanja, čuvanja, transporta i odlaganja i samim tim povećava bezbednost kako radnika koji dolaze u kontakt sa otpadom tako i bezbednost životne sredine.

Razvoj specifičnih formulacija za različite tipove otpada počeo je krajem 60-tih i početkom 70-tih godina (*Conner, 1990*). Pojam solidifikacije/stabilizacije (S/S) je opšti pojam koji se koristi za opisivanje širokog spektra tehnika koje služe da transformišu otpad u oblike koji će biti manje problematični po životnu sredinu. Iako je S/S tehnologija prvobitno razvijena 1960-ih godina radi tretmana nuklearnog i drugih vrsta opasnog otpada, od 1980-ih godina ova tehnologija je našla svoju primenu i u tretmanu kontaminiranih zemljišta i sedimenta (*Laugesen, 2007*).

Ova tehnologija je najčešći izbor zbog nekoliko kriterijuma: pre svega efektivnost u protekciji ljudskog zdravlja i životne sredine, saglasnost sa zakonskim regulativama i zahtevima, mogućnost implementacije i isplativost (*Spence i Shi, 2005*). Pri izboru metode, troškovi su jedan od najvećih interesa pri odabiru tehnologija za tretman ili odlaganje otpada. S/S je jedna od najpopularnijih tehnologije zbog svojih

niskih troškova u poređenju sa drugim tehnologijama. S/S tretman nekog područja obično košta između 40 i 100 \$ po toni otpada, ne uključujući druge troškove, kao što su izmuljivanje i deponovanje.

Glavna prednost korišćenja imobilizacionih agenasa u tretiranju otpada je njihova sposobnost da obezbede hemijsku stabilnost i fizičku čvrstoću. Odgovarajuća vezivna sredstva se biraju za specifična područja i kontaminante na osnovu niza kriterijuma, koji su uglavnom zavisni od osobina krajnjih produkata kao i od postavljenih ciljeva i mogućnosti. Imobilizacioni agensi se generalno mogu podeliti u dve velike grupe (*Bone i dr, 2004*): primarni i sekundarni stabilizirajući agensi. Ovi agensi mogu biti supstance organskog i neorganskog porekla.

Primarni stabilizirajući agensi se primenjuju u remedijaciji kontaminiranog sedimenta širom sveta. Okarakterisani su kao oni koji mogu da se koriste pojedinačno i individualno da bi se postigla odgovarajuća stabilizacija. Najuobičajena vezivna sredstva koja se koriste u S/S tehnologiji su Portland cement, kreč i termoplastični materijali koji uključuju bitumen i sumporni polimer cementa. Cement i kreč mogu biti pomešani sa nekim sekundarnim stabilizirajućim agensima da bi se modifikovale njihove fizičke i hemijske karakteristike a takođe i karakteristike otpadnog materijala. Na ovaj način može se optimizirati odnos vezivnog i otpadnog materijala u skladu sa njihovim karakteristikama.

Sekundarni stabilizirajući agensi uključuju materijale koji nisu individualno vrlo efektivni, ali se mogu vrlo uspešno primenjivati u kombinaciji sa cementom ili krečom (*Bone i dr, 2004*). Ponekad, dovoljan je samo mali procenat kreča ili cementa da aktivira sekundarni agens u cilju vrlo efikasne stabilizacije. Neki od uobičajenih sekundarnih materijala je granulovana šljaka iz visokih peći (ggbs) koja se koristi u cilju postizanja manje brzine difuzije u smeši, koja još dodatno i smanjuje redoks potencijal rastvora i poboljšava postojanost i trajnost S/S otpada u poređenju sa konvencionalnim cementom. Drugi, vrlo primenjivan sekundarni agens je leteći pepeo, koji nastaje spaljivanjem uglja. Neke od njegovih karakteristika su: sadržaj nesagorelog ugljenika na čijoj površini može doći do sorpcije kontaminanata, uključujući i organske, sposobnost smanjenja potrebe vezivnog sredstva za vodom i sposobnost da utiče na redoks sredine u kojoj se nalazi. Ostali sekundarni stabilizirajući agensi su prirodni pozolani, polimeri, organske gline i drugi.

Alumo-silikatni agensi za tretman otpada mogu biti gline i modifikovane gline koje sadrže aditive za kontrolu hidratacije gline. Do hemijske stabilizacije dolazi usled adsorpcije, hemisorpcije ili inkorporiranja u kristalnu strukturu mineralnog agensa. Ovaj postupak se obično koristi za tretman otpada sa visokim sadržajem vode. Slično kao kod primene cementa, glina vezuje vodu i stvara čvrsti oblik. Ova metoda je veoma primenljiva za otpad koji sadrži visoke koncentracije rastvorenih soli i organskih kontaminanata. Fizičke karakteristike na ovaj način tretiranog otpada su pogodne za kompaktno odlaganje i maksimalno iskorišćenje prostora na deponiji (*Langton, 2001*).

Gline su alumosilikati koje se mogu grubo definisati kao minerali koje čine koloidnu frakciju ( $<2 \mu$ ) zemljišta, sedimentata, stena i vode (*Pinnavaia, 1983*) i mogu se sastojati od drugih minerala kao što je kvarc, karbonat i metalni oksidi. Obično se termin glina koristi za materijale koji poprimaju plastične osobine kada se pomešaju sa malom količinom vode. Gline igraju važnu ulogu u životnoj sredini jer predstavljaju prirodni „sunder“ polutanata, vezujući njihove anjone ili katjone putem jonske izmene ili adsorpcijom. Ovo se dešava zbog toga što gline sadrže katjone i anjone na svojoj površini, a ti joni mogu biti:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Ovi joni mogu biti zamenjeni relativno lako bez uticaja na mineralnu strukturu gline.

Velika specifična površina, hemijska i mehanička stabilnost, slojevita struktura, visok kapacitet katjonske izmene i druge osobine čine gline odličnim adsorbentima (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*). Kaolinit i montmorilonit su dve najčešće korišćene gline za adsorpciju metala ali i drugih polutanata (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*).

Osetljivost S/S stabilizovanog otpada zavisi u velikoj meri od faktora kao što su permeabilnost, hemijski i mineraloški sastav i mikro struktura (*Ortego i Barroeta, 1991*). Kada su ovi solidifikovani proizvodi izloženi vazduhu, oni trpe napad ugljenik(IV)-oksida, sulfata, hlorida, vode i degradacionih proizvoda organskih jedinjenja (*Bonen i Sarkar, 1995*). Hemijski procesi kao što su dalja hidratacija, karbonacija, nastanak etringita ili taunasita, promeniće poroznost, zapreminu i osobine solidifikovanog otpada (*Davis i dr., 1990; Klich i dr., 1990; Wang i Scrivener, 2003; Purnell i dr., 2003*). Može doći do ekspanzije, pucanja ili gubitka snage. Agresivni rastvori mogu izazvati sekundarnu mineralizaciju i zatim dovesti do raspadanja tretiranog otpada (*Park i Batchelor, 1999; Malmstrom i dr., 2000; Matsuyama i Young, 2000*).

### 2.6.2. Aeracija sedimenta

*Aeracija sedimenta* podrazumeva dodatak oksidanata, nutrijenata i flokulanata da se poboljšaju biohemijsko-fizičke karakteristike sedimenta. To se postiže direktnom injekcijom vazduha ili vode u sediment serijom pumpi, creva i raspršivača. Prednost aerobnog procesa je obrazovanje jedinjenja sa manje mirisa i brži proces degradacije. U praksi se primenjuju plovila koja mogu da aerišu površinu od 1 ha na dan. Tretman je ograničen na dubinu vode od 2-22 m, dok dubina sedimenta koji može da se tretira zavisi od karakteristika sedimenta, dubine zagađenja, snage motora i dr. Mogu da se dodaju oksidanti, jedinjenja koja sporo oslobađaju kiseonik, ORC (*eng. Oxygen Release Compound*). Ta jedinjenja, u osnovi, predstavljaju zaštićeni oblik magnezijum-peroksida, a njihova primena predstavlja "tehniku postupnog oslobađanja elektron-akceptora". Magnezijum-peroksid je beli nerastvorni prah koji oslobađa kiseonik kada se meša sa vlažnim sedimentom. Rezultati su bili povoljni u pogledu ORC tretmana pokazujući na veću degradaciju organskih materija nego konvencionalna aeracija (<http://www.glf.dfo-mpo.gc.ca/e0006215>).

Može se primeniti i *aeracija vodenog sloja*, koja podrazumeva pumpanje vazduha ili kiseonika u vodu ili pumpanje vode sa obale kroz sistem za saturaciju vazduhom. Koriste se aeratori vetrenjače, koji unose vazduh kroz površinu vode i teraju ga kroz vodeni stub. U plitkom sistemu to dovodi do ekstremno lokalizovane aeracije sedimenta ispod aeratora sa ograničenim bočnim kretanjem kiseonika. Zato se postavlja veliki broj aeratora jedan blizu drugog. Zaključeno je da je direktno snabdevanje sedimenta kiseonikom efikasnije u pogledu povećanja brzine degradacije organskih materija nego aeracija vode iznad istog (<http://www.glf.dfo-mpo.gc.ca/e0006215>).

Predlog aeracije sedimenta kao remedijacione tehnike je zasnovano na hipotezi da se anoksični uslovi mogu preinačiti uvođenjem kiseonika u sediment. U aerobnim uslovima organizmi mogu da koriste sediment kao izvor hrane ili razlažu sediment velikom brzinom. Kiseonik će omogućiti višku nutrijenata da se degradiraju preko aerobnih procesa. Drugim rečima, kiseonik može biti upotrebljen i za degradaciju nutrijenata. Korist ovog pristupa je formiranje CO<sub>2</sub> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i brzo odvijanje degradacionih procesa. Cilj ove tehnologije je u smanjivanju neprijatnih mirisa.

Prednosti ove tehnike su postojanost, smanjenje toksičnosti sedimenta, mobilnost sistema i zapremina sedimenta koji može da se tretira, moguće smanjenje troškova i vremena sprovođenja tretmana. Nedostaci su nedokazana tehnologija,

pogodna samo za niske koncentracije zagađenja, uticaj dodataka je kratkotrajan, vreme da se postigne cilj remedijacije je dugo i ne može se uvek postići željeni nivo čišćenja.

## **2.7. Laboratorijski testovi izluživanja**

Testovi izluživanja se upotrebljavaju širom sveta da bi se odredila koncentracija kontaminanata koji su prisutni u S/S otpadu i njihova verovatna mobilnost. Uslovi pod kojima se ovi testovi izvode mogu biti modifikovani da bi se procenili parametri koji utiču na izluživanje u životnoj sredini i da bi se procenile karakteristike S/S otpada pri realnim uslovima u životnoj sredini i njihovo variranje kroz vreme. Krajnji cilj svakog testa izluživanja je mogućnost procene opcija remedijacije i uopšte mogućnosti remedijacije u cilju zadovoljenja zakonskih mera (*Bone i dr., 2004*). Testovi izluživanja bi generalno trebalo da oponašaju uslove na terenu što je više moguće više. Takođe, testove izluživanja trebalo bi sprovesti tako da ih je što lakše kontrolisati i modifikovati.

Važno je napomenuti da u prirodnim uslovima postoji veliki broj faktora koji utiču na sposobnost izluživanja materijala. Ipak, mora se uzeti u obzir da testovi u laboratoriji ne mogu u potpunosti oponašati realne uslove (*Bone i dr., 2004; Schuwirth i Hofmann, 2006*).

Smatra se da je glavni mehanizam oslobađanja kontaminanata u životnu sredinu koji predstavlja i najveći potencijalni rizik upravo izluživanje rastvornih konstituenata iz otpada u kontaktu sa vodom.

Ovo stvara potrebu za sprovođenjem testova izluživanja i interpretiranju rezultata kako bi uspešno procenili rizik otpada po ljudsko zdravlje i životnu sredinu (*Twardowska i dr., 2004*).

Osnovni ciljevi testova izluživanja su:

- Klasifikacija opasnog i neopasnog otpada
- Procena potencijala izluživanja polutanata iz otpada u uslovima životne sredine
- Simulacija uslova pod kojim dolazi do izluživanja
- Dobijanje uzorka koji će reprezentovati kvalitet procedne vode nastale na deponiji
- Procena efikasnosti tretmana otpada
- Identifikacija pogodnog scenarija za upravljanje otpadom
- Utvrđivanje kinetičkih parametara u svrhu modelovanja transporta kontaminanata

Glavni parametri koji kontrolišu izluživanje supstance u laboratorijskim uslovima su heterogenost uzorka, priprema uzorka, prisustvo organskih materija, sastav rastvora za izluživanje, odnos tečno/čvrsto, vreme kontakta, metod po kom se radi izluživanje i pH (*Bone i dr., 2004*).

### **2.7.1. Metode evaluacije solidifikovanog otpada**

Postoji veliki broj metoda za evaluaciju solidifikovanih proizvoda. Metode fizičke evaluacije, na primer merenje gustine, poroznosti i sadržaja vlage se najčešće koriste za određivanje inženjerskih osobina kao i promena zapremine. Hemijske metode

evaluacije, uključuju pre svih metode izluživanja, merenje kapaciteta kisele neutralizacije, i odnose se na rastvorljivost i reaktivnost kontaminanata kada su izloženi različitim reagensima i okolini (*Lo i dr., 2000*).

Maseni transfer tokom izluživanja se uglavnom opisuje difuzionim mehanizmom, koji samo uzima u obzir Fikov zakon difuzije (*Wang i Vipulanandan, 2000; Li i dr., 2001*). U poslednje vreme razvijaju se modeli koji osim difuzije uključuju i druge efekte kao na primer difuziju i hemijsku reakciju na granici faza (*Kosson i dr., 2002; Kumpiene i dr., 2008*). Koriste se i takozvani ubrzani testovi izluživanja i to 1) na povećanim temperaturama, 2) povećanom površinom koja je postignuta usitnjavanjem materijala i 3) acidifikacijom rastvora za izluživanje (*van Herck i Vandecasteele, 2001*). Metode nisu standardizovane, svaka ima i prednosti i mane i širom sveta se ulažu značajni naponi u harmonizaciji metoda izluživanja (*Adenot i dr., 2001; Muñoz i dr., 2007*).

Potreba za pouzdanom procenom i predviđanjem ponašanja otpadnog materijala pod specifičnim uslovima ekspozicije rezultirala je razvojem velikog broja testova i test procedura za izluživanje i/ili ekstrakciju od strane nacionalnih regulatornih tela. U Sjedinjenim Američkim Državama osnovni set pravila za analizu čvrstog otpada i procenu rizika po životnu sredinu sadržan je u višetomnom uputstvu USEPA SW-846 (*SW-846, 1984; USEPA, 1996a*). U njemu su opisane različite tehnike za uzorkovanje, čuvanje i analizu otpada, u zavisnosti od fizičkog stanja materijala, cilja testiranja, frekvencije uzorkovanja i vrste kontaminanta.

Ovo uputstvo sadrži i različite testove i procedure izluživanja, kao što su: EP-Tox (USEPA metod 1310), TCLP (USEPA metod 1311), SPLP (USEPA metod 1312), MEP (USEPA metod 1320). U Evropskoj Uniji, različitost podataka i postupaka u zemljama članicama stvorila je potrebu za integracijom i unifikacijom različitih pristupa za procenu izluživanja iz otpadnih materijala koji se odlažu na deponije.

Glavni cilj ovih napora je bio razvoj i harmonizacija pouzdanih procedura za procenu kratkoročnog i dugoročnog rizika, koje će uzeti u obzir specifičnosti i sličnosti različitih tipova otpada u pogledu izluživanja. Direktiva Saveta Evropske unije 99/31/EC o deponovanju otpada iz aprila 1999. godine uvela je brojne zahteve u pogledu kvaliteta otpada koji se može prihvatiti na deponijama i dala rok zemljama članicama da do 2001. godine te zahteve implementiraju.

Cilj direktive je da spreči ili smanji koliko je to moguće negativne efekte deponovanja otpada na životnu sredinu, uvođenjem strožijih tehničkih zahteva za otpad i deponije. Namera je bila da se ovom Direktivom spreče ili smanje negativni efekti deponovanja otpada, naročito na površinsku i podzemnu vodu, zemljište, vazduh i ljudsko zdravlje. U cilju sprovođenja člana 16. i Aneksa II ove Direktive, evropske zemlje su kroz različite programe, rad ekspertskih grupa i razvoj Evropske mreže za harmonizaciju testova izluživanja/ekstrakcije (2000. godine), formulisale zajednički pristup karakterizaciji izluživanja koji je sadržan u odredbama Odluke Saveta Evropske unije 2003/03/EC usvojene u decembru 2002. godine (*2003/33/EC*).

U toj odluci kao jedan od glavnih parametara za osnovnu karakterizaciju otpada navodi se i postojanje podataka o izluživanju. Za dobijanje tih podataka ovom odlukom su propisani odgovarajući testovi izluživanja i to diskontinualni test izluživanja sa mešanjem, perkolacioni test i test pH zavisnosti (prEN 14405, EN 12457/1-3), koji odgovaraju standardnim testovima izluživanja primenjivanim u različitim evropskim zemljama (DIN 38414 S4 – Nemačka, AFNOR X 31-210 – Francuska, NEN 73 serija – Holandija). Sem toga, odluka propisuje i granične vrednosti izluženih kontaminanata za različite vrste otpada (*2003/33/EC*).



### 2.7.2. Klasifikacija testova izluživanja

Generalno, testovi izluživanja se mogu podeliti u dve kategorije u zavisnosti od toga da li je postignuta ravnoteža ili stacionarno stanje u toku testa ili ne. Ove kategorije su: testovi ekstrakcije (takođe nazvani testovi ravnoteže) i dinamički testovi (*Spence i Shi, 2005*).

Testovi ekstrakcije se obično koriste da bi se oponašali stacionarni uslovi, nazvani drugačije test uspostavljanja ravnoteže. Dinamički testovi uključuju kontinualan protok ili povremenu zamenu rastvora za izluživanje da bi se sačuvala visoka razlika u koncentraciji između tečne i čvrste faze. Iako su ovi testovi kompleksnijim skuplji i zahtevaju više vremena od testova ekstrakcije, oni obezbeđuju podatke vezane za kinetiku mobilizacije kontaminanta i kompleksne mehanizme vezane za izluživanje.

Koriste se i takozvani ubrzani testovi izluživanja i to 1) na povećanim temperaturama, 2) povećanom površinom koja je postignuta usitnjavanjem materijala i 3) acidifikacijom rastvora za izluživanje (*van Herck i Vandecasteele, 2001*). Metode nisu standardizovane, svaka ima i prednosti i mane i širom sveta se ulažu značajni naponi u harmonizaciji metoda izluživanja (*van der Sloot i dr., 1997; Adenot i dr., 2001; Muñoz i dr., 2007*). Rezultati studija i aplikacija na maloj skali nisu garant efikasnosti tehnologije na velikoj skali. Evaluacija u smislu dugoročne performanse stabilizovanih procesa zahteva modelovanje, u zavisnosti od nivoa izloženosti i razmatranom scenariju (*Atkins i Bennett, 1992; Thomas i Jennings, 1998; Adenot i dr., 2001*). Potreba za pouzdanom procenom i predviđanjem ponašanja otpadnog materijala pod specifičnim uslovima ekspozicije rezultirala je razvojem velikog broja testova i test procedura za izluživanje i/ili ekstrakciju od strane nacionalnih regulatornih tela.

#### 2.7.2.1. TCLP test (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA metod 1311)

Najpoznatiji i najčešće primenjivan test *single* – ekstrakcije je je TCLP test, koji poseduje brojne varijacije (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*). Razvijen je kao modifikacija EP-Tox testa (USEPA metod 1310) s namerom da simulira uslove koji se javljaju na deponiji na kojoj je prisutan otpad u fazi raspadanja.

TCLP test podrazumeva ekstrakciju kontaminanata iz 100 g usitnjenog uzorka otpadnog materijala sa odgovarajućim ekstrakcionim fluidom. Odnos tečne i čvrste faze (L/S) je 20:1 a vreme mešanja je 18 časova ( $\pm 2$  sata) na 30 obrtaja/minuti.

Izbor ekstrakcionog fluida zavisi od alkaliteta otpadnog materijala. Vrlo alkalni materijali se izlužuju sa određenom zapreminom rastvora glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH  $2.88 \pm 0.05$ . Ostali materijali se izlužuju sa rastvorom glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH podešen na  $4.93 \pm 0.05$  dodatkom 1N rastvora NaOH. Nakon 18 časova mešanja, meri se pH ekstrakta koji se zatim filtrira kroz stakleni ( $0.8 \mu\text{m}$ ) ili membranski ( $0.45 \mu\text{m}$ ) filter. Filtrat se sakuplja i konzervira po potrebi. U filtratu se zatim određuje sadržaj odgovarajućih kontaminanata pogodnom analitičkom metodom. Ukoliko je koncentracija jednog ili više kontaminanata veća od granične vrednosti propisane TCLP procedurom otpad se karakteriše kao opasan prema svojim toksičnim osobinama (*USEPA, 1996*). Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (*Towsend i dr., 2003*) su date u tabeli 7.

TCLP test se koristi u većini zemalja pri karakterizaciji otpadnog materijala, a nekad čak i kao jedini test u ove svrhe. Ipak, kritikovan je duže vreme, jer je količina sirćetne kiseline koja se dodaje na gram suvog otpadnog materijala nedovoljna (odnos

1/20) pa se vrlo lako može dodati malo bazne supstance otpadnom materijalu kako bi se održala visoka pH vrednost eluata, u čijem opsegu većina metala ima malu rastvorljivost. Zbog ovog se može dogoditi da neki otpadni materijal okarakterisan kao prihvatljiv od strane ovog testa u prirodnim uslovima otpusti kontaminante u mnogo većim koncentracijama od predviđenih (*Spence i Shi, 2005*).

*Tabela 7. Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (Towsend i dr., 2003)*

Parametar	Granična vrednost (mg/l)
Barijum	100,0
Kadmijum	1,0
Hrom	5,0
Olovo	5,0
Živa	0,2
Srebro	5,0

#### 2.7.2.2. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)

Standardni nemački test izluživanja podrazumeva ekstrakciju kontaminanata iz usitnjenog uzorka maksimalne veličine do 10mm. Rastvor za izluživanje je dejonizovana voda, pri čemu odnos tečno/čvrsto treba da bude 10:1 (l/kg). Usitnjeni otpad se meša kontinualno u toku 24h nakon čega se pristupa filtriranju i određivanju sadržaja kontaminanata. Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457-4 testu propisanom Odlukom Saveta Evropske Unije 2003/03/EC kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika granuliranih otpadnih materijala i muljeva.

#### 2.7.2.3. Test izluživanja u rezervoaru - ANS 16.1 test

Ovaj tip testova izluživanja se koristi za monolitne uzorke, sastoji se iz njihovog potpunog potapanja u rastvor za izluživanje u zatvorenoj posudi. Monoliti mogu biti različitih oblika (cilindričnog, sfernog, paralelopipednog) i različitih dimenzija. Rastvor za ekstrakciju obično je destilovana ili dejonizovana voda, a izluživanje se izvodi bez mešanja pod statičkim ili semidinamičkim uslovima. Kod statičkih testova rastvor za izluživanje se ne menja, dok se kod semidinamičkih testova periodično zamenjuje svežim rastvorom (*Parapar i dr., 1998; Santanu i dr., 2006*). Na primer, kod NEN 7435 (*NEN 7345, 1994*) testa rastvor za izluživanje je demineralizovana voda koja se zamenjuje posle 8 časova, a zatim nakon 1, 2, 4, 9, 16, 36 i 64 dana.

ANS 16.1 test obezbeđuje više informacija o “stvarnoj” brzini i vremenu oslobađanja metala iz solidifikovanih smeša. To je semi-dinamički test koji procenjuje izluživanje metala u difuziono kontrolisanim uslovima. Ovom metodom se može odrediti kumulativna količina metala koja se izlužuje iz solidifikovanih smeša u toku određenog vremena. Ovaj test koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije metala koja može da omogući procenu efikasnosti S/S tretmana (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Korišćenjem ovog modela možemo izračunati stvarne difuzione koeficijente metala u S/S smešama na sledeći način:

$$D_e = \pi \left[ \frac{a_n}{A_0} \right]^2 \left[ \frac{V}{S} \right]^2 T_n \quad (1)$$

gde je  $a_n$  gubitak kontaminanta (mg) tokom određenog perioda izluživanja sa indeksom  $n$ ,  $A_0$  je početna koncentracija kontaminanta u uzorku (mg),  $(\Delta t) = t_n - t_{n-1}$ ,  $V$  je zapremina uzorka ( $\text{cm}^3$ ),  $S$  je geometrijska površina uzorka izračunata iz dimenzija ( $\text{cm}^2$ ),  $T_n$  je vreme (s) u sredini perioda izluživanja a  $D_e$  je stvaran difuzioni koeficijent ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Zbog toga što difuzija zauzima mesto u intersticijalnoj tečnosti poroznog tela,  $D_e$  vrednosti iz prethodne jednačine se smatraju “stvarnima”.

Kada odredimo  $D_e$  vrednosti korišćenjem prethodne jednačine možemo odrediti i indeks izluživanja (LX) koji je negativan logaritam stvarnog koeficijenta difuzije. Vrednost LX data je sledećom jednačinom (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*):

$$LX = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m [-\log(D_e)] \quad (2)$$

gde je  $n$  broj određenih perioda izluživanja a  $m$  je ukupan broj pojedinačnih perioda izluživanja.

LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada (*Environment Canada, 1991*). Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i S/S tretiran otpad adekvatan za “kontrolisanu upotrebu”, na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, osnova za puteve. Za LX vrednosti između 8 i 9, S/S tretiran otpad može se odlagati u sanitarne deponije. S/S otpad sa vrednostima manjim od 8 smatra se neadekvatnim za odlaganje (*Environment Canada, 1991; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

#### 2.6.2.3.1. Mehanizam koji kontroliše izluživanje

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili *de Groot i van der Sloot* (1992). U ovom modelu, kumulativni izluženi maksimum komponente (u  $\text{mg m}^{-2}$ ) izražava se kao:

$$\log(B_t) = \frac{1}{2} \log(t) + \log \left[ U_{\max} d \sqrt{\left( \frac{D_e}{\pi} \right)} \right] \quad (3)$$

gde je  $D_e$  stvaran difuzioni koeficijent u  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  za komponentu  $x$ ,  $t$  je vreme kontakta u sekundama,  $U_{\max}$  je maksimalna izlužena količina izražena u  $\text{mg kg}^{-1}$ ,  $d$  je gustina uzorka u  $\text{kg m}^{-3}$ .

Tri mehanizma koji potencijalno kontrolišu izluživanje metala (spiranje, difuzija, i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive u jednačini (3). Vrednosti nagiba blizu 0,5 ukazuju da je difuzija dominantan mehanizam izluživanja. Vrednost nagiba blizu 1 ukazuju da je mehanizam izluživanja rastvaranje, odnosno da je

rastvaranje je mnogo brže od difuzije kroz pore čvrste faze. Ukoliko je vrednost nagiba bliža nuli, metali se izlužuju mehanizmom spiranja, do kojeg dolazi kada postoji rastvorljivi omotač na površini materijala. Tokom inicijalne faze izluživanja, ovaj rastvorljivi materijal će se rastvoriti i osloboditi rastvorljive forme metala. Za razliku od prethodna dva mehanizma (difuzije, rastvaranja) u inicijalnoj fazi izluživanja izlužiće se najveća količina metala (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Pregled prednosti i nedostataka osnovnih vrsta testova izluživanja prikazan je u tabeli 8.

Tabela 8. Prednosti i nedostaci osnovnih vrsta testova izluživanja (*Bone i dr, 2004*)

Vrsta testa	Prednosti	Nedostaci
Ekstrakcioni testovi uz mućkanje	<ul style="list-style-type: none"> <li>- testovi su jednostavni i laki za izvođenje</li> <li>- mogu kratko trajati (nekoliko sati) u kontrolisanim uslovima i u različitim vremenskim intervalima što može dovesti do pojašnjenja mehanizama retencije polutanata</li> <li>- uzorci se kasnije mogu lako analizirati</li> <li>- sušenje materijala olakšava kasnije mrvljenje i mlevenje i lakše se postiže adekvatan L/S odnos</li> <li>-Dejonizovana voda se lako kontroliše i ne utiče na S/S procese kontaminanta kao neke kiseline</li> <li>-kada se jednom uspostavi ravnoteža rastvor za izluživanje se može ukloniti i zameniti svežim</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-ne predstavlja prirodne uslove</li> <li>- sušenje može da utiče na neke kontaminante i da dođe do gubitka volatilnih jedinjenja</li> <li>-ni sušenje ni mlevenje ne predstavljaju prirodne procese</li> <li>-dejonizovana voda ne predstavlja u potpunosti in-situ uslove</li> <li>-neki minerali se ne odvajaju lako od tečne frakcije što znatno može da utiče na rezultat</li> <li>-filtriranje medijuma može da utiče na hemijsku determinaciju</li> <li>-centrifugiranje može da utiče na rezultate</li> </ul>
Difuzioni testovi ("flow-around" testovi)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-lako se kontroliše rastvor za izluživanje</li> <li>-kontaminirani uzorci se mogu testirati kao monoliti bez predtretmana</li> <li>-difuzioni mehanizmi su dobro poznati</li> <li>-razdvajanje tečne i čvrste faze nije neophodno</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-teško interpretirati rezultate i moguće je da ne predstavljaju difuzione uslove in-situ</li> <li>-slično ekstrakcionim testovima, rezultati su više kvalitativni</li> </ul>
Testovi u kolonama	<ul style="list-style-type: none"> <li>-mogu reprezentovati prirodne uslove</li> <li>-uslovi se mogu kontrolisati imenjati tokom testiranja</li> <li>- za razliku od drugih testova, uzorci se mogu podvrgnuti različitim fizičkim promenama u cilju oponašanja prirodnih uslova</li> <li>-monolitnim uzorcima ne treba predtetman</li> <li>-rastvor za izluživanje može prolaziti kroz uzorke pod pritiskom da bi se ubrzao proces izluživanja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-testovi nisu pogodni jer imaju lošu ponovljivost i dugo traju</li> <li>-testovi mogu trajati i nekoliko meseci u zavisnosti od permeabilnosti materijala i tečki su za postavku i izvođenje</li> <li>-teško je zadržati reprezentativne in-situ uzorke</li> <li>-podaci iz ovih testova su svojevrsno kvalitativni</li> </ul>



### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Na osnovu hipoteza da kontaminirani sediment, kao posledica promena uslova u ekosistemu sediment/voda, može ponovo da postane izvor toksičnih materija u vodenom ekosistemu i na taj način da ispolji štetno dejstvo na životnu sredinu, definisani su ciljevi istraživanja. Pored toga, istraživanja su usmerana u pravcu definisanja uticaja promene fizičko-hemijskih uslova na mobilnost metala u sistemu sediment/voda, kako bi se odabrali uslovi za bezbedno izmuljivanje i tretman sedimenta. Prema tome ciljevi ovog rada su:

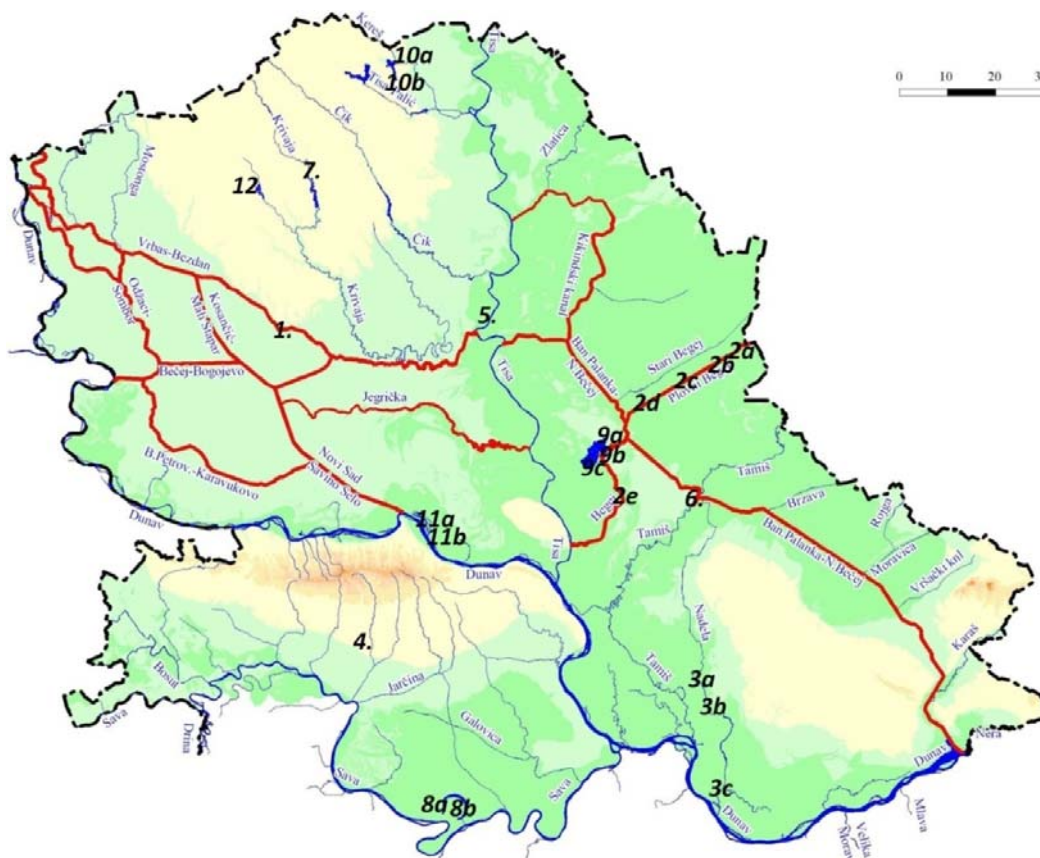
1. određivanje distribucije metala u sistemu sediment/voda na odabranim lokacijama vodotokova u Vojvodini;
2. ispitivanje promene fizičko-hemijskih i bioloških procesa koji utiču na mobilnost, transformaciju i biodostupnost u sistemu sediment/voda; i
3. ispitivanje imobilizacije metala u sedimentu

#### 3.1. Kvalitet sedimenta i vode u vodotokovima Vojvodine

Analiza raspoloživog fonda podataka ukazuje na veliku disproporciju između zahtevanog i trenutnog stanja kvaliteta voda u Vojvodini (*Anon., 2003, 2004, 2005, Dalmacija i sar., 2002, 2003, 2004, 2005*). Najveći deo prirodnih i veštačkih vodotoka, kao i kanalska mreža hidrosistema Dunav-Tisa-Dunav, nalazi se u III i IV klasi boniteta. Najbitniji faktori koji negativno utiču na stanje kvaliteta površinskih voda, a samim tim i sedimenta u Vojvodini je prekogranično zagađenje tranzitnih voda i otpadne vode koje ispuštaju industrijski centri Vrbas-Kula-Crvenka, Zrenjanin, Kikinda, Vršac, Senta i Pančevo.

Na osnovu analize dostupnih podataka za potrebe ovog rada projektovan je istraživački monitoring koji je obuhvatio lokacije na najugroženijim vodotocima i zaštićenim zonama u Vojvodini. U najvećem broju slučajeva odabrana su mesta prebrana ili ustava gde dolazi do akumulacije i zadržavanja sedimenta koji se transportuje duž vodotoka (reke ili kanala). Na ovaj način je, uzorkovanjem sedimenta koji se u dužem periodu akumulirao na ovim mestima, omogućeno da se iz jednog ili nekoliko uzoraka sa istog lokaliteta može odrediti kvalitet sedimenta i proceniti njegov uticaj (rizik) na vodeni ekosistem. Prema tome odabrani su sledeći vodotoci: Begej, Kanal DTD „Vrbas-Bezdan“, Nadela, Kudoš, Tisa, Tamiš i Krivaja, kao i sledeće zaštićene zone i akumulacije: Moravica, Koviljsko-Petrovaradinski rit, Obedska bara, Jezero Ludaš i Carska bara (slika 4). Ispitivanja kvaliteta sedimenta i vode su rađena u periodu od 2006-2009 godine. Pored uzimanja površinskog sedimenta, na svim lokacijama uzeti su i uzorci neporemećenog dubinskog sedimenta čime je omogućeno sagledavanje vertikalne distribucije metala u sedimentu. Na ovaj način definisana je razlika između trenutne situacije i zagađivanja sedimenta u prethodnom periodu. Poznato je da dublji sediment reprezentuje zagađivanja koja su se dešavala u prethodnom periodu i važi za

“istorijski zapis” na datom lokalitetu u slučajevima kada nije bilo značajnijeg transporta sedimenta duž toka reke.



Slika 4. Lokacije mesta uzorkovanja i GPS koordinate: 1- Veliki Bački kanal (N 45°34,212', E 19°39,314'), 2a-Begej, Itebej uzvodno od ustave (N 45°34,784', E 20°45,375'), 2b-Begej, Itebej nizvodno od ustave (N 45°33,959', E 20°44,060'), 2c-Begej, Žitište (N 45°29,555', E 20°33,412'), 2d-Begej, Klek (N 45°26,554', E 20°27,547'), 2e-Begej, Stajićevo (N 45°14,886', E 20°24,129'), 3a-Nadela, ustava Skrobara (N 44°56,085', E 20°40,083'), 3b-Nadela, ustava Beli Narcis (N 44°53,491', E 20°40,549'), 3a-Nadela, ustava Ivanovo (N 44°44,353', E 20°42,071'), 4- Kudoš (N 45°00,424', E 19°47,408'), 5- Tisa, Bečež (N 45°34,624', E 20°07,309'), 6- Tamiš, Botoš (N 45°17,889', E 20°24,119'), 7- Krivaja (N 45° 50.195', E 019° 38.010'), 8a- Obedska bara, Vok (N 44°41,863', E 20°02,290'), 8a-Obedska bara, Krstonošića okno (N 44°44,075', E 19°59,470'), 9a- Carska bara, ulaz (N 45°15,410', E 20°23,688'), 9b- Carska bara, pristanište (N 45°16,850', E 20°25,007'), 9c- Carska bara, vidikovac (N 45°15,650', E 20°24,148'), 10a- Ludaško jezero I (N 46°06,295', E 019°48,776'), 10b- Ludaško jezero II (N 46°05,829', E 019°49,023'), 11a- Koviljsko-petrovaradinski rit, Arkanj (N 45°11,513', E 20°04,037'), 11b- Koviljsko-petrovaradinski rit, Šlajz (N 45°12,608', E 20°01,008'), 12- Akumulacija Moravica (N 45° 51.289' E 019° 28.750')

### 3.1.1. Opis mesta uzorkovanja na odabranim lokacijama

**Veliki Bački kanal** se sastoji od kanala „Vrbas-Bezdan“ (80.8 km) i dela kanala „Bečež-Bogojevo“ (39 km, od trianglera u Vrbasu do hidro-veze na spoju sa Tisom). On spaja Dunav kod Bezdana sa Tisom kod Bečeja i predstavlja glavnu arteriju čitavog hidrosistema u Bačkoj. Na dnu, korito je široko oko 17, a na površini od 23-25 metara. Dubina se u proseku kreće oko 3 m, a visinska razlika između Dunava i Tise iznosi 10 metara i regulacija vodostaja vrši se pomoću prevodnica i ustava. Njegova uloga je



višenamenska i obuhvata odvodnjavanje, navodnjavanje, vodosnabdevanje, transport, sport, turizam kao i ulogu recipijenta za prihvatanje, transport i evakuaciju otpadnih voda naselja i industrije. Upravo uloga recipijenta otpadnih voda ovaj kanal čini jednim od najzagađenijih kanala, čime je označen kao crna tačka u ekološkom smislu. Ranija istraživanja (Krčmar, 2006) ukazala su da se na lokalitetu kanala DTD „Vrbas-Bezdan“ od ušća do 6 rečnog kilometra (ustava Vrbas), akumulira najveći deo otpadne vode iz industrijskog regiona Vrbas-Kula-Crvenka. Pored problema kvaliteta vode, poseban problem predstavlja velika količina mulja koja se procenjuje na oko 400.000 m<sup>3</sup> za najugroženiju deonicu Velikog Bačkog kanala u dužini od 6 rečnih kilometara od trianglera do prevodnice. Ovako velika količina mulja prouzrokovala je da kanal na ovoj deonici bude praktično neprohodan, jer dubina vode na pojedinim profilima iznosi svega 30 cm. Monitoring sedimenta Velikog Bačkog kanala dizajniran je tako da se kao informacija dobije horizontalna i vertikalna distribucija zagađujućih materija na ispitivanoj ugroženoj deonici. Monitoring sedimenta obuhvatio je 7 profila (od trianglera, kao nultog profila, pa sve do brane, kao sedmog profila, a između su uzorkovani profili na otprilike svakih 1 km kanala) slika 5. Na svakom profilu uziman je uzorak neporemećenog sedimenta od koga je u zavisnosti od dubine sedimenta na datom lokalitetu formiran uzorak površinskog, srednjeg i dubinskog sedimenta. Na profilu 0+000 (pre trianglera) uzet je samo površinski uzorak sedimenta (0-30 cm); na profilu 0+800 uzet je površinski uzorak (0-30 cm) i uzorak iz sredine po dubini (60-90 cm); na profilu 2+000 uzet je površinski uzorak (0-30 cm), uzorak iz sredine po dubini (60-90 cm); i dubinski sloj (120-160 cm); na profilu 2+900 uzet je površinski uzorak (0-30 cm), uzorak iz sredine po dubini (60-90 cm); na profilu 4+000 uzet je površinski uzorak (0-30 cm), uzorak iz sredine po dubini (60-90 cm); i dubinski sloj (120-160 cm); na profilu 4+900 uzet je površinski uzorak (0-30 cm), uzorak iz sredine po dubini (60-90 cm); i dubinski sloj (120-160 cm) i na profilu 5+800 uzet je površinski uzorak (0-30 cm), uzorak iz sredine po dubini (60-90 cm); i dubinski sloj (120-160 cm);



Slika 5. Mesta uzorkovanja sedimenta na kanalu DTD „Vrbas-Bezdan“



**Plovni Begej** je veštački plovni vodotok, sa dirigovanim režimom, koji je sa aspekta vodnog režima i zaštite životne sredine potpuno povezan sa Starim Begejom i Tamišem, kao i sa mrežom kanala Hidrosistema Dunav-Tisa-Dunav. Ukupna dužina kanala je 115 km, i pruža se od Temišvara u Rumuniji do ušća u Tisu nizvodno od Zrenjanina. Njegova prosečna dubina je oko 2.5 m, širina oko 30 m i protok/ propusnost od 10 do 25 m<sup>3</sup>/s. U okviru uređenja Begeja za plovidbu izgrađeno je 7 ustava (četiri na teritoriji Srbije, a tri na teritoriji Rumunije). Ustave Itebej i Klek su gotovo jednake (otvori ustava su širine 22,5 metara) sa osnovnim zadatkom održavanja vodostaja u Begeju. Kao posledica naglog razvoja industrije i poljoprivrede u Temišvaru i rumunskom delu Banata i usled nedovoljne izgradnje adekvatnih postrojenja za preradu otpadnih voda dolazi do pogoršanja kvaliteta vode i porasta količine zagađenog sedimenta/mulja što je ozbiljno uticalo na stanje životne sredine u Rumuniji i Srbiji. U ranijim studijama (*Anon, 2003a*) utvrđeno je da glavni problem u sedimentu kanala Begej predstavlja sadržaj metala. Begej je uzorkovan na pet profila: uzvodno od ustave Itebej, nizvodno od ustave Itebej, kod mesta Žitište, uzvodno od ustave Klek i uzvodno od ustave Stajičevo (slika 4).

Regionalni podsistem „**Nadela**“ (RPN) nalazi se na prostoru koji je ograničen sa zapada rekom Tamiš, sa istoka Deliblatskom peščarom, južnu granici čini reka Dunav, dok sa severa granicu čini magistralni kanal Hs DTD- „Novi Bečej-Banatska Palanka“. RPN počinje na Dunavu na stacionaži 1137+500 km, dok glavni kanal počinje od pregrade na stacionaži 2+600 km, a završava se ustavom „Botoš“ na kanalu HsDTD. Ukupna dužina glavnog kanala RPN je 81+440 km. Sastoji se od 7 bjefova koji su razdvojeni regulacionim ustavama. Putem RPN vrši se odvodnjavanje, navodnjavanje, zahvatanje vode za potrebe industrijskih postrojenja, ali RPN služi i za prihvatanje tehnoloških voda industrijskih postrojenja, i atmosferskih voda iz naseljenih mesta, koja se nalaze na slivu. Trenutno, RPN na pojedinim delovima više ne ispunjava ni minimum svojih osnovnih namena (zbog razvoja biljne vegetacije, nagomilavanja nanosa, oštećenja objekata). Nadela je uzorkovana na tri profila: uzvodno od ustave „Skrobara“ (km 30+567), uzvodno od ustave „Beli narcis“ (km 25+655) i uzvodno od ustave Ivanovo, pre uliva u Dunav (slika 4).

**Kudoš** je kanal na području Srema koji se uliva u reku Savu. Duž svog toka (oko 25-30 km) prolazi pored naselja Ruma odakle se dnevno prosečno ispušta 2 990 m<sup>3</sup>/dan otpadne vode sa registrovanim zagađivačem JKP »Vodovod i kanalizacija« Ruma (*Pešić, 2009*).

**Krivaja** je posle Dunava i Tise najveći prirodni površinski vodotok u Bačkoj (109 km). Podeljen je na gornji i donji tok kod naselja Zobnatica, i sačinjen je od glavnog kanala K-0 koji prima veće sporedne kanale K-18, K-23, K-26 i mnogo manjih. Regulacija ovih kanala tesno je povezana i predstavlja jednu celinu. Važan segment vodotoka Krivaja predstavljaju akumulaciona jezera od kojih je najveće i svakako najznačajnije akumulaciono jezero „Zobnatica“. Profil koji je analiziran u radu je na ulasku u akumulaciju Zobnatica (slika 4).

Reka **Tisa** predstavlja najveću pritoku Dunava, sa ukupnom dužinom od oko 977 kilometara. U Srbiji, tok Tise iznosi 164 kilometra, od ušća u Dunav do srpsko-mađarske granice, što obuhvata oko 17 procenata njenog ukupnog toka. Glavne pritoke Tise su Samoš, Bodrog, Šajo, Kereš, Moriš(najveća), Zlatica i Begej. Kanalom Dunav-Tisa-Dunav povezana je sa Dunavom kod Bezdana i Bantske Palanke, a kod Bečeja gde je preseca kanal, izgrađena je betonska brana sa prevodnicom. Lokacija uzvodno od ustave Bečej predstavlja profil na kome je uziman uzorak (slika 4).

**Tamiš** je najveća banatska reka sa slivom površine 10.352 km<sup>2</sup> i tokom dužine 339,7 km od kojih je 118 km u Srbiji do naselja Jaša Tomić. Budući da je izrazito

bujični vodotok, karakterišu ga pojave velikih voda, krajem zime i s proleća zbog otapanja snega, a leti usled jakih kiša i to sve u gornjem delu sliva u Rumuniji. Na svom toku kroz Srbiju, Tamiš je pod uticajem režima dunavskih voda. Od ušća pa do Pančeva, na dužini od 3 km, Tamiš je plovani i za gabaritnija plovila, a za manje brodove i do Orlovata. Profil koji je analiziran u radu je kod ustave Botoš (slika 4).

**Obedska Bara** je jedno od najstarijih zaštićenih područja u svetu, još od 1874. godine, i jedan od najčuvanijih rezervata prirode u Srbiji. Bara je ostatak meandra starog korita reke Save čiji glavni tok danas teče južnije. Najveća bara predstavlja autentičan kompleks rukavaca, močvara, tresetišta, vlažnih livada i šuma. Njeno korito, na čijem su obodu sela Obrež i Kupinovo, se zbog svog oblika naziva „Potkovicica“. U radu su obrađena dva profila: Vok (na samoj Obedskoj bari) i Krstonošića okno (kod sela Kupinovo), (slika 4).

Specijalni rezervat prirode "Stari Begej - **Carska bara**" nalazi se u međurečju Tise i Begeja, udaljen oko 15 kilometara jugozapadno od Zrenjanina. Regulacijom toka reke Begej, oblikuje se nekoliko bara čime ovo područje dobija svoj prvobitni izmenjeni oblik. Specijalni rezervat prirode "Stari Begej - Carska bara" sastoji se od četiri osnovna segmenta: korita Starog Begeja, bare Tiganjice, Perleske bare i najveće, Carske bare. U radu su obrađena tri profila: pristanište (početak korita Starog Begeja), vidikovac (kod osmatračnice na Carsku baru) i ulaz Starog Begeja u Carsku baru (slika 4).

**Koviljsko-Petrovaradinski rit** predstavlja kompleks barsko-močvarnih i šumskih ekosistema (4.840 ha), sa brojnim životnim zajednicama, funkcionalno povezanih u integralnu celinu. Nalazi se u jugoistočnoj Bačkoj, na inundacionom području srednjeg toka Dunava, na njegovoj levoj (1.231-1.250 km) i desnoj obali (1.245-1.251 km), pored naselja Kovilj i Petrovaradin. U radu su analizirana dva profila: Arkanj i Šlajz (slika 4).

Specijalni rezervat prirode „**Ludaško jezero**“ obuhvata jezero i obalu uz naselja Ludaš/Šupljak, Hajdukovo i Nosa. „Ludaško jezero“ je kompleks vlažnih staništa koji sadrži otvorene vodene površine, tršćake, i razne vrste travnih zajednica (vlažne, stepske i slatinske livade). Stepsko jezero Ludaš, veličine 328 hektara je jedinstveno u Srbiji. Najvažnija pritoka jezera u prošlosti je bio vodotok Kireš, koji je bio povezan sa jezerom preko svog plavnog područja, a kod visokih vodostaja je igrao i ulogu otoka. Krajem 80-tih godina, kao rezultat uspešnog odvodnjavanja regiona, prinos vode Kireša se smanjuje, a glavni izvor vode za jezero postaje kanal Palić-Ludaš. Kopanjem kanala Palić-Ludaš, Palićko jezero se praznilo preko Ludaša u Kireš. Ludaško jezero uzorkovano je na dva profila: Ludaš I (lokacija kod kanala Palić-Ludaš) i Ludaš II (lokacija u donjem delu jezera), (slika 4).

**Akumulacija Moravica** nalazi se uz naselje Stara Moravica i putem kanala K-23 je povezana sa rekom Krivaja. U akumulaciju se preko sistema laguna preliva i otpadna voda naselja Stara Moravica koja ima i prilično razvijenu privredu, pretežno metalnu industriju. Zbog toga postoji značajan input metala u ovu akumulaciju. U ovom radu analiziran je profil kod uliva otpadnih voda iz lagune (slika 4).

### ***3.1.2. Metode uzorkovanja i analize kvaliteta sedimenta i vode***

**Uzorkovanje.** Za uzimanje neporemećenih uzoraka sedimenta korišćen je korer (Beeker, Eijkelkamp, Holandija). Sediment je uzorkovan nakon uzorkovanja površinske vode. Uzorci vode za analizu teških metala uzorkovani su u plastične bočice od 200 ml, a uzorci sedimenta su sakupljeni u plastične posude (za analizu teških metala). Svi uzorci su po dopremanju u laboratoriju uskladišteni na 4°C do momenta pripreme

uzoraka za analizu (*USEPA, 2001b*). Porna voda je dobijena centrifugiranjem u laboratorijskim uslovima (*USEPA, 2001b*). Filtrirana je (0,45  $\mu\text{m}$ ), zakišeljena sa azotnom kiselinom do  $\text{pH} < 1$  i čuvana u polietilenskim posudama na 4<sup>0</sup> C.

**Vlaga** je određena sušenjem 5-10 g uzorka na 105°C do konstantne mase, a nakon toga sadržaj organske materije je određen žarenjem na 550°C u skladu sa takozvanom NEN procedurom Netherlands Normalisation Institute (NNI): NEN 5754:1994.

**Granulometrijski sastav sedimenta** je određen metodom standardnih sita i metodom sedimentacije (primenjen je modifikovani metod ISO 11277).

**Metali.** Za određivanje sadržaja Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe i Mn u sedimentu primenjena je plamena atomska apsorpciona spektrofotometrija AAS (Perkin Elmer Aanalyst700) u skladu sa procedurom EPA 7000B, uz prethodnu mikrotalasnu digestiju uzoraka po metodi EPA 3051A (Milestone, star E) sa carskom vodom (HCl + HNO<sub>3</sub>, 3:1) i filtraciju. Praktične granice kvantitacije (PQL) određivanja metala u sedimentu su (mg/kg): Ni (6), Cd (0,3), Zn (1,3), Cr (4), Pb (3), Cu (2), Hg (0,03), Fe (4), Mn (2). Rezultati za sadržaj metala su računati na suhu masu sedimenta. Koncentracija metala u vodi i zakišeljenoj pornoj vodi izdvojenoj iz sedimenta određena je u skladu sa procedurom EPA 7000B, pomoću indukovano kuplovane plazme sa masenim detektorom (ICP-MS, Perkin Elmer-ELAN 5000). Praktične granice kvantitacije (PQL) metode su ( $\mu\text{g/l}$ ): Ni (0,5), Cd (1), Zn(10), Cr(1), Pb(1), Cu(0,5), Hg (0,5).

**Određivanje koncentracije kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM) u sedimentu.** Metod određivanja AVS se zasniva na konvertovanju sulfida u H<sub>2</sub>S(aq), njegovim prođuvavanjem sa gasovitim azotom i kasnijim hvatanjem u rastvor cink-acetata u ispiralicama po metodi EPA 9030B (*Di Toro i dr., 1990; 1992; USEPA, 1996b*). Korišćen je balon od 500 ml, uzorak (oko 20 g vlažnog sedimenta) je razblažen sa odgovarajućom količinom vode (računato pomoću ranije određene vlage) koja je održavala koncentraciju HCl na 9.8 N. U dve povezane ispiralice su dodate jednake zapremine smeše cink-acetat/natrijum-acetat pufera i formaldehida. Nakon 90 minuta mešanja na hladno rastvori iz ispiralice su spojeni i sulfidi su određivani standardnom titrimetrijskom metodom po USEPI 9034 (*USEPA, 1996b*). Zaostali zakišeljjen rastvor je profiltriran i u njemu su pomoću AAS određivani simultano ekstrahovani metali (SEM).

**Sekvencijalna ekstrakcija metala iz sedimenta.** Mobilnost metala procenjena je na osnovu modifikovane BCR sekvencijalne procedure (*Jamali i dr., 2009*).

Ova ekstrakciona procedura razdvaja metale na sledeće frakcije:

1. **Faza rastvorna u kiselinama (RAS)** koju čine izmenljivi metali i metali vezani za karbonate (najlakše dostupna, najmobilnija).
2. **Redukovana faza (RED)** koja sadrži metale vezane za gvožđe i magan oksihidrokside (frakcija umereno mobilnih metala, oslobađaju se usled promene u redukcionim uslovima).
3. **Oksidovana faza (OKS)** koja predstavlja metale vezane za organsku materiju i sulfide (oslobađaju se pod oksidacionim uslovima).
4. **Rezidualna faza (REZ)** koja sadrži najmanje interesantne metale sa aspekta mobilnosti i potencijalne toksičnosti jer su to metali vezani za minerale.

Ova ekstrakcija se sastoji iz četiri ekstrakciona koraka:

- *prvi korak* - 0,25 g suvog sedimenta, 10 ml 0,11 M sirćetne kiseline, MW digestija 60-90 sec.,
- *drugi korak* - 0,25 g suvog sedimenta, 10 ml 0,5M hidroksilamin-hidrohlorida, MW digestija 90-120 sec.,
- *treći korak* - 0,25 g suvog sedimenta, 5 ml 8.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH=1,5 zagrevano na T=85°C 1h na vodenom kupatilu (2x); 25 ml 1mol/l CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, pH=2; MW digestija 70-90 sec.,
- *četvrti korak* - određivanje rezidualnog sadržaja-EPA 3051A; ostatak iz III faze + 8ml carske vode (HCl:HNO<sub>3</sub>=3:1).

Odstupanje ukupne koncentracije dobijene sabiranjem četiri koraka sekvencijalne ekstrakcione procedure i koncentracije dobijene određivanjem pseudoukupnog sadržaja metala u sedimentu je 10%, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Fytianos i Lourantou, 2004*).

Preostale standardne metode koje su se koristile u analizi kvaliteta sedimenta i vode prikazani su u tabeli 9.

Tabela 9. Spisak analiziranih parametara i metoda analize

Parametar	Metoda	Referenca
pH	elektrohemijski	ISO 10523
rastvoreni kiseonik	kiseoničnom elektrodom	ISO 5814
HPK	dihromatnom metodom-titrimetrijski	ISO 6060
BPK <sub>5</sub>	manometarska	BOD System 6, VELP Scientifica, Italija, ISO 5815
Amonijum jon	kolorimetrijski sa Neslerovim reagensom	Voda za piće. Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti. Savezni zavod za zdrav. zaštitu, 1990.
rastvoreni fosfati	kolorimetrijski sa amonijum molibdatom	(APHA-AWWA-WEF, 1998)
sulfati	jodometrijska titracija	(APHA-AWWA-WEF, 1998)
Rastvoreni organski ugljenik (DOC)	TOC analizatora (liqui TOC II, Elementar, Germany)	5310B (APHA-AWWA-WEF, 1998)

**Mikrobiološka ispitivanja** suspenzije vode i sedimenta, vršena su standardnim, odgajivačkim, mikrobiološkim metodama, na čvrstim i tečnim podlogama (*Petrović i sar., 1998*). Brojnost bakterija na čvrstim podlogama izražavana je kao broj bakterija na ml ili gr uzorka, odnosno kao CFU/ml/gr. Ispitivanja su obuhvatila parametre relevantne za organsko zagađenje (organotrofne bakterije kao metabolički najprisutnija grupa u prirodi i biohemijska, enzimska aktivnost). Brojnost *organotrofa* određena je na dve podloge različite nutritivne vrednosti, standardni hranljivi agar MPA kao i niskonutritivni R2A agar (*Bartram et al., 2002*). Kao pokazatelj eko-fiziološkog stanja sredine određivana je enzimska, *fosfatazna aktivnost* izražena kao indeks fosfatazne aktivnosti IFA ( $\mu\text{mol/s/dm}^3$  pNP). Fiziološka grupa anaerobnih bakterija, *desulfifikatora*, određena je MPN metodom na tečnoj podlozi Postgeit „C“ (*Romanenko i Kuznecov, 1974*), nakon inkubacije od 7-10 dana na 26°C.

### 3.2. Ispitivanje promene fizičko-hemijskih i bioloških uslova na mobilnost metala u sistemu sediment/voda

Najčešće je prvi korak remedijacije toksičnog sedimenta njegovo uklanjanje, vađenje. Izmuljivanje i iskopavanje su dva najčešća načina uklanjanja zagađenog sedimenta. Izmuljivanje podrazumeva mehaničko mešanje sedimenta na dnu da bi nastala suspenzija sedimenta i vode uz istovremeno usisavanje suspenzije cevima u blizini površine sedimenta. Suspenzija može da se transportuje do konačnog mesta odlaganja. Nedostaci su mogućnost resuspenzije tj. disperzije finih čestica sedimenta uz mogućnost oslobađanja vezanog zagađenja u okolinu, jer se na finim česticama zadržavaju metali i zagađujuće materije, zatim, moguće smanjenje koncentracije kiseonika u vodi zbog pomeranja anaerobnog sedimenta i nastajanje drugih toksičnih supstanci kao što su vodonik-sulfid i amonijak. Ispitivanja resuspenzije sedimenta rađena su u laboratorijskim uslovima i na terenu pri podizanju ustave Itebej na Begeju i transportu sedimenta duž toka reke.

**Istraživanja u laboratorijskim uslovima** rađena su na uzorku sedimenta sa lokaliteta kod ustave Klek (Plovni Begej), pri čemu je ispitana resuspenzija i rastvaranje metala. U reaktoru zapremine 20 l pomešani su 2 l suspenzije sedimenta sa 10 l vode iz Begeja na mestu gde je i uzet uzorak sedimenta i uvođen je vazduh koji je mešao nastalu suspenziju tj. podizao sediment i vršio aeraciju. Uzorci za analizu uzimani su iz reaktora u obliku suspenzije nakon 2 časa i 1 dana. Uzorci su centrifugirani (30 minuta na 3000 obrtaja/min) kako bi se razdvojila voda i sediment. Vodena faza je profiltrirana kroz fiter papir poroznosti  $0,45\mu\text{m}$  (Whatman) i zakišeljena sa cc  $\text{HNO}_3$   $\text{pH} < 2$ . Ovako pripremljeni uzorci vode korišteni su za određivanje sadržaja metala AAS ili ICP-MS tehnikom u zavisnosti od koncentracije. U preostaloj čvrstoj fazi (sedimentu) određivan je pseudo-ukupni sadržaj metala, sadržaj kiselih-isparljivih sulfida (AVS), simultano ekstrahovanih metala (SEM) i raspodela metala po frakcijama (BCR). U suspenziji je određivana pH vrednost primenom elektrode pH SenTix 41 i vrednost redoks potencijala primenom elektrode SenTix ORP. Nakon razdvajanja suspenzije u profiltriranoj vodenoj fazi kroz papir poroznosti  $0,45\mu\text{m}$  (Whatman) određivan je sadržaj sulfata i rastvoreni organski ugljenik (DOC).

**Istraživanje u prirodnim uslovima** rađena su pri otvaranju ustave Itebej na plovnom Begeju. Pri otvaranju ustave, sediment koji se nataložio pre ustave se pokreće i transportuje duž rečnog toka. Pri tome se povećava sadržaj kiseonika i menjaju fizičko-hemijski uslovi u sedimentu, jer deo sedimenta se meša sa vodom koja sadrži rastvoreni kiseonik. Na slici 6 prikazan je trenutak otvaranje ustave podizanjem pregradnih ploča. Podizanje većeg broja ploča trajalo je oko 10 časova, a manji ostatak je podignut u narednih 24 časa.



Slika 6. Podizanje ustave Itebej

Monitoring sedimenta i vode kanala Begej za vreme postupka otvaranje ustave Itebej obuhvatio je uzorkovanje na dve lokacije:

- lokacija 200 m nizvodno od ustave Itebej i
- lokacija kod ustave Klek (28,5 km od ustave Itebej)

Uzorci za anлізу su uzeti pre i nakon podizanja ustave. U tabeli 10 prikazane su oznake uzoraka na datim lokacijama i njihov opis. Za istraživanja je uzorkovana voda, površinski sediment i suspendovane materije (suspendovani nanos).

Tabela 10. Oznake uzoraka na datim lokacijama i njihov opis

Oznaka uzorka	Opis uzorka	Vreme (dan)
<b>VODA</b>		
IT-0	Itebej- pre podizanja ustave (200m nizvodno)	0
IT-1	Itebej- nakon podizanja ustave-prvi dan (200m nizvodno)	1
IT-2	Itebej- nakon podizanja ustave-drugi dan (200m nizvodno)	2
IT-3	Itebej- nakon podizanja ustave-treći dan (200m nizvodno)	3
IT-5	Itebej- nakon podizanja ustave-peti dan (200m nizvodno)	5
<b>POVRŠINSKI SEDIMENT</b>		
IT-0a	Itebej- pre podizanja ustave uzvodno	0
IT-0	Itebej- pre podizanja ustave 200m nizvodno	0
IT-1	Itebej- nakon podizanja ustave-prvi dan (200m nizvodno)	1
IT-2	Itebej- nakon podizanja ustave-drugi dan (200m nizvodno)	2
IT-3	Itebej- nakon podizanja ustave-treći dan (200m nizvodno)	3
IT-5	Itebej- nakon podizanja ustave-peti dan (200m nizvodno)	5
KL-0	Kod ustave Klek- pre podizanja ustave Itebej	0
KL-5	Kod ustave Klek- nakon podizanja ustave Itebej-peti dan	5
<b>SUSPENDOVANE MATERIJJE</b>		
IT-0	Itebej- pre podizanja ustave (200m nizvodno)	0
IT-1	Itebej- nakon podizanja ustave-prvi dan (200m nizvodno)	1
IT-2	Itebej- nakon podizanja ustave-drugi dan (200m nizvodno)	2
IT-3	Itebej- nakon podizanja ustave-treći dan (200m nizvodno)	3
IT-4	Itebej- nakon podizanja ustave-četvrti dan (200m nizvodno)	4
IT-5	Itebej- nakon podizanja ustave-peti dan (200m nizvodno)	5

U uzorcima površinskog sedimenta i suspendovanih materija analiziran je granulometrijski sastav, sadržaj organskih materija i sadržaj metala. U uzorcima vode određivan je sadržaj rastvorenog kiseonika, pH, HPK, BPK<sub>5</sub>, amonijum jona, fosfata, sadržaj suspendovanih materija i sadržaj metala.

**Ispitivanje mobilnosti metala u deponovanom sedimentu.** Za ispitivanje mobilnosti metala u izmuljenom sedimentu korišćen je visoko kontaminirani sediment Velikog Bačkog kanala koji je izmuljen i ostavljen da stoji na izgrađenoj deponiji u periodu od godinu dana. Deponija je bila dimenzija 2m x 2m x 2m i nije bila izolovana, tj. bila je podložna površinskoj aeraciji i atmosferskim padavinama. Za praćenje



mobilnosti metala ispitivan je sadržaj metala na početku i kraju tretmana, kao i sadržaj kiselo isparljivih sulfida (AVS), kao jedne od glavnih komponenti u sedimentu odgovorne za vezivanje metala.

### 3.3. Imobilizacija metala u sedimentu

Za imobilizaciju metala u sedimentu ispitane su dve metode: in-situ tretman sedimenta metodama aeracije vodenog sloja (biološka metoda) i metoda solidifikacije primenom gline kao solidifikacionog agensa.

**In-situ tretman sedimenta** najčešće podrazumeva tehničku bioremedijaciju, koja predstavlja primenu određenih tehničkih mera u cilju stimulacije mikrobiološke degradacije zagađenja. Tehnička bioremedijacija je brža od prirodne, jer se vrši stimulacija mikrobiološke degradacije zagađenja kontrolom koncentracije kiseonika, nutrijenata, vlažnosti, pH, temperature i dr. *In-situ* metode su minimalno razorne za lokalitet. U ovim istraživanjima je primenjena *aeracija vodenog sloja*, koja podrazumeva pumpanje vazduha kroz sistem za saturaciju vazduhom. Cilj ispitivanja je smanjenje zapremine sedimenta radi smanjenja troškova izmuljivanja i pri tom ispitivanje uticaja aeracije na mobilnost metala. Izvedena su dva laboratorijska eksperimenta. U prvom eksperimentu korišćena je voda i sediment iz Velikog Bačkog kanala. Sediment Velikog Bačkog kanala odabran je kao primer visoko kontaminiranog sedimenta u kome je sadržaj svih metala višestruko veći od vrednosti za 4 klasu metala prema holandskoj metodologiji. U reaktoru zapremine 20 l (slika 7) pomešani su 2 l suspenzije sedimenta sa 10 l vode iz kanala i uvođen je vazduh koji je mešao nastalu suspenziju tj. podizao sediment i vršio aeraciju. Uzorci za analizu su uzimani iz reaktora u obliku suspenzije u vremenskim intervalima od 1, 7, 14, 21, 28 i 56 dan od početka aeracije. U drugom eksperimentu korišćena je voda i sediment iz kanala Begej. Sediment kanala Begej odabran je kao manje kontaminirani sediment u odnosu na sediment Velikog Bačkog kanala sa višestruko manjim koncentracijama za Cu, Pb, Ni i Zn. Ipak sadržaj svih metala, osim Pb (klasa 1), definiše ovaj sediment kao kontaminiran (klasa 4) prema holandskoj metodologiji. Uzorci za analizu uzimani su iz reaktora u obliku suspenzije u vremenskim intervalima od 1, 2, 5 i 7 dana.



Slika 7. Reaktor za tretman sedimenta

Uzorci su centrifugirani (30 minuta na 3000 obrtaja/min) kako bi se razdvojila voda i sediment. Vodena faza je profiltrirana kroz fiter papir poroznosti 0,45 $\mu$ m (Whatman) i zakišeljena sa cc HNO<sub>3</sub> pH < 2. Ovako pripremljeni uzorci vode korišteni su za određivanje sadržaja metala AAS ili ICP-MS tehnikom u zavisnosti od koncentracije. U preostaloj čvrstoj fazi (sedimentu) određivan je pseudo-ukupni sadržaj metala, sadžaj kiselih-isparljivih sulfida (AVS), simultano ekstrahovanih metala (SEM) i raspodela metala po frakcijama (BCR). U suspenziji je određivana taloživost suspendovanih materija, suvi ostatak, pH vrednost primenom elektrode pH SenTix 41 i vrednost redoks potencijala primenom elektrode SenTix ORP. Nakon razdvajanja suspenzije u profiltriranoj vodenoj fazi kroz papir poroznosti 0,45 $\mu$ m (Whatman) određivan je sadržaj sulfata i rastvoreni organski ugljenik (DOC).

**Solidifikacija/stabilizacija sedimenta.** Cilj ovog istraživanja je da se ispita mogućnost imobilizacije teških metala iz kontaminiranog sedimenta solidifikacijom i termičkom remedijacijom, korišćenjem gline kao solidifikacionog agensa. Kao kontaminirani sediment odabran je sediment iz Velikog Bačkog kanala, a kao osnovni solidifikacioni agens korišćena je lokalna glina, sa teritorije Vojvodine koja se primenjuje kao materijal za izgradnju građevinskog materijala (crep). Sastav korišćene gline je: SiO<sub>2</sub> (55,7 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,91%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,78%), MgO (2,86%), CaO (5,9%), Na<sub>2</sub>O (0,83%), SO<sub>3</sub> (0,22%) TiO<sub>2</sub> (0,8%) i gubitak žarenjem 10,58 %.

Sediment, čiji je sadržaj vlage bio oko 65%, sušen je na vazduhu, a zatim na 105°C do konstantne mase. Osušeni i samleveni sediment je pomešan sa samlevenom glinom. Napravljene su smeše sa sadržajem gline od 5, 10, 20, 50, 80, 90%. Zatim su smeše navlažene do sadržaja vlage od 20% i od takve smeše presovanjem su formirana po dva uzorka sa istim sadržajem gline u obliku kocke dimenzije stranica od 3 cm. Uzorci su pripremljeni prema standardnoj metodi ASTM D1557-00 (ANS, 1986). Jedna grupa uzoraka (uzorci M5, M10, M20, M50, M80, M90) je podvrgnuta remedijaciji na hladno – solidifikaciji/stabilizaciji, a druga grupa (uzorci D5, D10, D20, D50, D80, D90) je podvrgnuta termičkoj stabilizaciji remedijaciji.

Uzorci za ispitivanje solidifikacije/stabilizacije su smešteni u inertne plastične vrećice i ostavljeni da odstoje 28 dana na temperaturi od 20°C.

Uzorci za ispitivanje termičke remedijacije su pečeni na temperaturi od 950°C u pogonskim uslovima, odnosno u tunelskoj peći pogona za proizvodnju crepa.

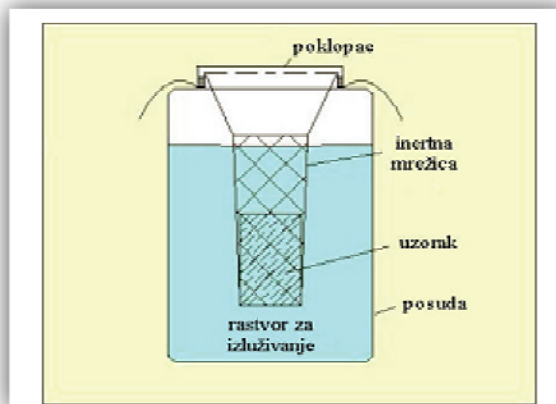
Nakon 28 dana, u svim smešama je analiziran pseudo-ukupni sadržaj metala, a smeše su podvrgnute semi-dinamičkom ANS 16.1 testu, standardnom nemačkom testu izluživanja (DIN 38414-4) i TCLP testu izluživanja.

### **3.3.1. Test izluživanja u rezervoaru – semi-dinamički test ANS 16.1 (ANS, 1986)**

Ovaj test je izveden na sobnoj temperaturi sa dejonizovanom vodom kao agensom za izluživanje. Uzorci su smešteni u inertne plastične mrežice i postavljeni u visećem položaju u plastičnu posudu sa destilovanom vodom (slika 8), pri čemu je odnos tečnost/čvrsto (L/S) bio 10:1 (1 kg-1).

Test je rađen pod semidinamičkim uslovima (slika 8) pri čemu je monolit potapan u svež rastvor destilovane vode nakon 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 456 i 1128 sati, a u rastvoru nakon izluživanja i filtriranja na membranskom filteru (0.45  $\mu$ m) određena je koncentracija metala AAS ili ICP-MS tehnikom.





Slika 8. Semi dinamički test izluživanja

### 3.3.2. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)

Za nemački standardni test izluživanja (DIN 38414-4) uzorci su usitnjeni do maksimalne veličine čestica od 10 mm. Izluživanje je urađeno sa dejonizovanom vodom tokom 24 h na kontinualnoj mešalici. Odnos tečnost/čvrsto bio je 10:1 (1 kg-1). Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457 testu, koji je propisan Odlukom Saveta Evropske unije (2003/03/EC), kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika otpadnih materijala i muljeva.

### 3.3.3. TCLP test izluživanja

Za ovaj test izluživanja korišćena je frakcija čestica <1 cm. Za izvođenje TCLP testa najpre je neophodno odrediti adekvatan ekstrakcioni fluid kao što je opisano u TCLP proceduri (USEPA, 1996a): 5 g usitnjenog uzorka se prenese u erlenmajer, doda se 96.5 ml destilovane vode, erlenmajer se pokrije sahatnim staklom i intenzivno meša 5 minuta. Nakon mešanja, izmeri se pH vrednost smeše. Ako je pH uzorka  $\leq 5$  koristi se ekstrakcioni fluid #1 (5.7 ml glacijalne sirćetne kiseline i 64.3 ml 1 N NaOH u 1 l vode;  $\text{pH}=4.93\pm 0.05$ ). Ukoliko je pH veće od 5, u erlenmajer se dodaje 3.5 ml 1N HCl, promeša i zatim zagreva na temperaturi od 50 °C tokom 10 minuta. Nakon 10 minuta, erlenmajer se skida s vodenog kupatila i ostavlja da se ohladi na sobnu temperaturu. Nakon hlađenja, ponovo se meri pH vrednost smeše. Ukoliko je  $\text{pH}\leq 5$  koristi se ekstrakcioni fluid #1, a ukoliko je pH veće od 5 koristi se ekstrakcioni fluid #2 (5.7 ml glacijalne sirćetne kiseline razblaženo u 1 l vode;  $\text{pH}=2.88\pm 0.05$ ).

Osušen uzorak (2 g) i ekstrakcioni fluid su u odnosu 1:20 postavljeni u stakleni sud. Zatim je stakleni sud na sobnoj temperaturi mućkan tokom 18 časova na kontinualnoj mešalici. Posle ekstrakcije, rastvor je profiltriran na 0,45  $\mu\text{m}$  membranskom filteru. Rastvor je konzervisan sa azotnom kiselinom nakon čega je analiziran na sadžaj metala na AAS ili ICP-MS tehnikom. Svo posuđe je prethodno oprano  $\text{HNO}_3$  i zatim isprano dejonizovanom vodom.

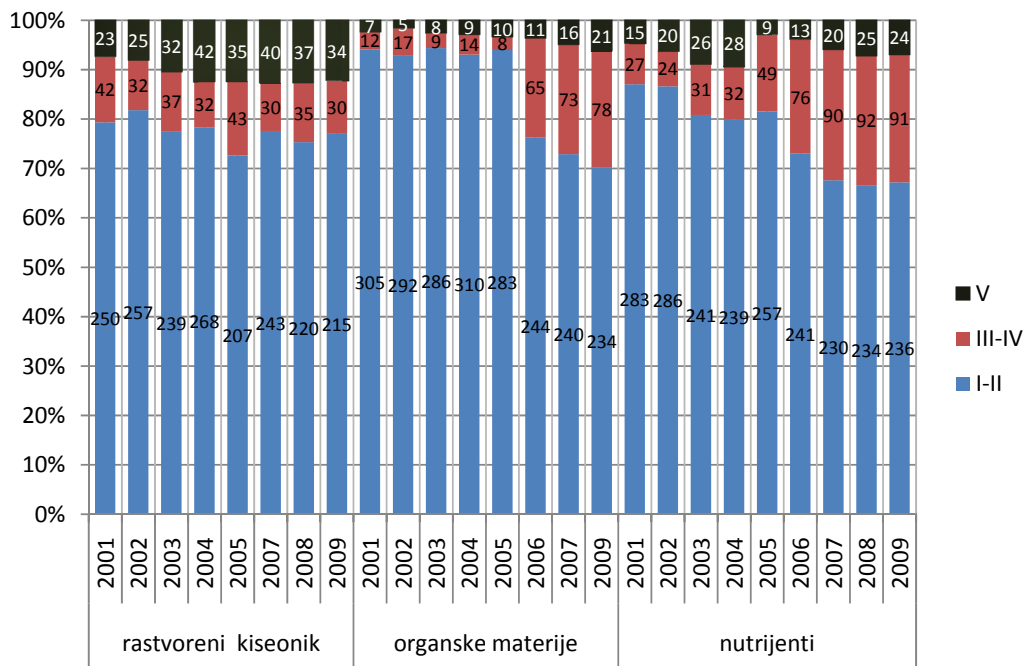
## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Kvalitet sedimenta i vode u vodotokovima Vojvodine

Da bi se tačnije definisao kvalitet vode i sedimenta na ispitivanim lokacijama, obrađeni su podaci za kvalitet površinskih voda i sedimenta na odabranim lokacijama zajedno sa podacima koji su preuzeti iz izveštaja republičkog hidrometeorološkog zavoda (*Anon., 2001-2009*) i izveštaja Pokrajinskog sekretarijata za zaštitu životne sredine i održivi razvoj o stanju životne sredine - oblast vode (*Anon. 2009a*).

#### 4.1.1. Kvalitet površinskih voda

Ocena kvaliteta površinskih voda na teritoriji AP Vojvodine je urađena prema metodologiji ICPDR (*Anon, 2002a*) i prikazana je na slici 9 (podaci u zagradama prikazuju broj obrađenih podataka).

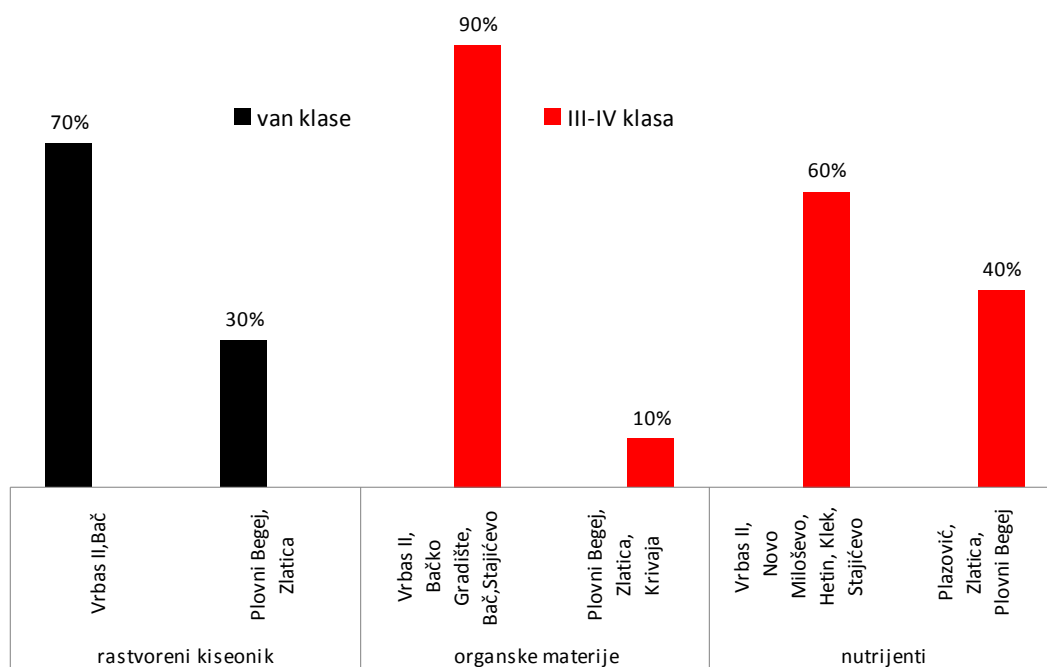


Slika 9. Ocena kvaliteta površinskih voda na teritoriji AP Vojvodina

Prema metodologiji i kriterijumima ICPDR za klasifikaciju kvaliteta površinskih voda, a za grupe pokazatelja kiseonično/nutrijentnog režima (rastvoreni kiseonik,  $BPK_5$  i ukupan fosfor), vodna tela na teritoriji AP Vojvodina svrstana su generalno

posmatrajući u I-II klasu kvaliteta. Ukupnom broju podataka u ovim klasama kvaliteta značajno doprinose podaci o kvalitetu vode Dunava, Save i Tise.

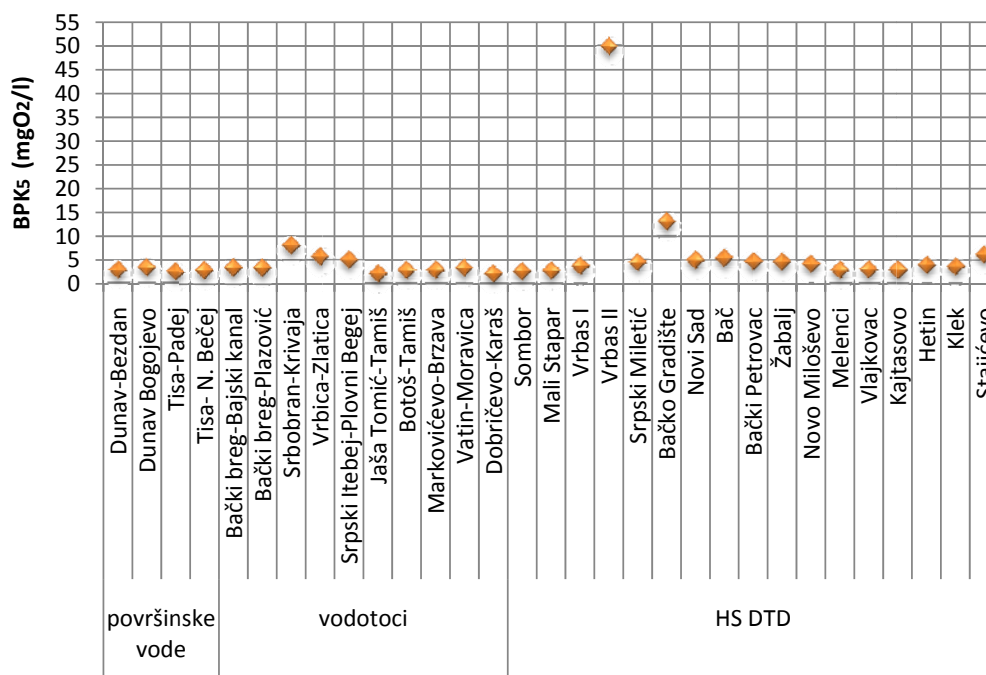
U periodu od 2003-2009. godine, uočeno je veće odstupanje od ciljne klase kvaliteta (II klase) u odnosu na prethodne godine pri čemu su ova odstupanja najizraženija za HS DTD i vodotoke koji imaju manju sposobnost biološkog samoprečišćavanja. U ukupnom broju uzoraka van klase, za rastvoreni kiseonik, prosečno 70% uzoraka pripada HS DTD (lokacije: Vrbas II, Bač) i oko 30% uzoraka vodotocima na teritoriji Banata (Plovni Begej i Zlatica). U istom periodu, prosečno 90% uzoraka u III-IV klasi, organske materije izražene preko BPK<sub>5</sub>, pripada HS DTD (lokacije: Vrbas II, Bačko Gradište, Bač, Stajičevo), dok oko 10% uzoraka čine uzorci vodotoka (Plovni Begej, Zlatica, Krivaja). Prosečno 60% uzoraka koji čine III-IV klasu, računajući ukupan fosfor, odnosi se na HS DTD (lokacije: Vrbas II, Novo Miloševo, Hetin, Klek, Stajičevo), a oko 40% od ukupnog broja u ovim klasama detektovano je u vodotocima na teritoriji Bačke i Banata (prvenstveno Plazović, Zlatica, Plovni Begej). U ukupnom broju uzoraka van klase kada je u pitanju ukupan fosfor, oko 70% čine uzorci vodotoka Krivaja (slika 10).



Slika 10. Prosečni procentualni udeli lokacija u III-IV klasi i van klase kvaliteta

Više vrednosti BPK<sub>5</sub> najčešće su posledica organskog zagađenja prouzrokovanog ispuštanjem netretiranih otpadnih voda, industrijskih efluenata i spiranja sa poljoprivrednih površina. Generalno, koncentracija BPK<sub>5</sub> ispod 2 mg O<sub>2</sub>/l indikativna je za „relativno čiste površinske vode“ i iznad 5 mg O<sub>2</sub>/l za „relativno zagađene površinske vode“. Imajući ovo u vidu, za većinu deonica HS DTD na teritoriji regiona Bačka može se zaključiti da pripadaju zagađenim deonicama ili se nalaze na granici između relativno čistih i zagađenih deonica (slika 11). Ekstremne vrednosti izmerene su na lokaciji Vrbas II. Kada su u pitanju vodotoci, više vrednosti BPK<sub>5</sub> zabeležene su na lokalitetu Srbobran, na Krivaji i posledica su ispuštanja neprečišćenih

otpadnih voda grada Bačka Topola i otpadnih voda visoko razvijene poljoprivredne delatnosti. Na teritoriji regiona Banat, vodotoci Zlatica i Plovni Begej takođe pripadaju relativno zagađenim površinskim vodama. Imajući u vidu da su u pitanju granični profili, ovakvi podaci ukazuju na prekogranični uticaj Rumunije.

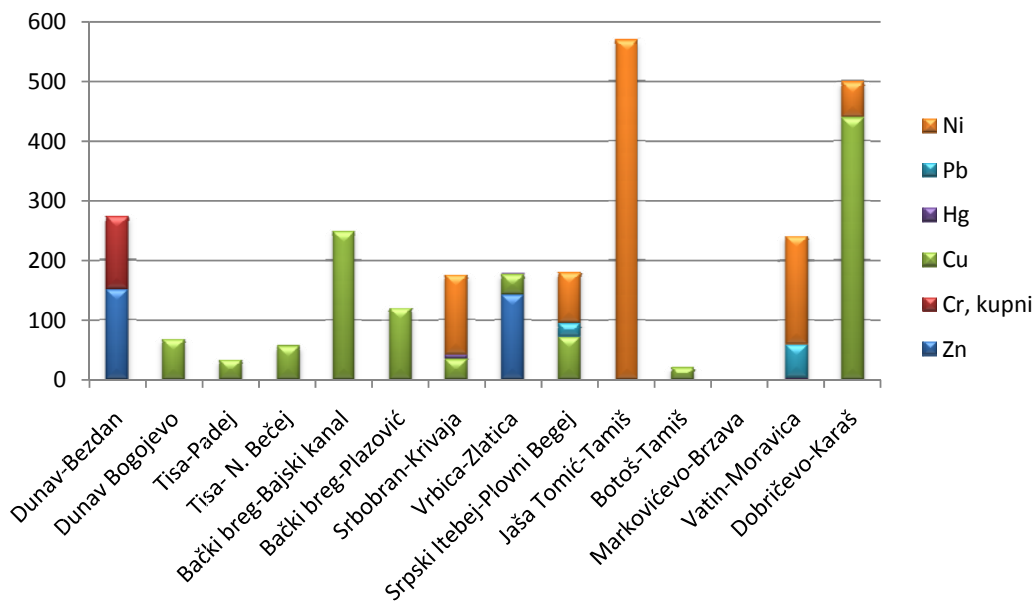


Slika 11. Prostorna distribucija srednjih vrednosti za BPK<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/l) površinskih voda na teritoriji AP Vojvodina

Kada su u pitanju analizirani toksični metali u vodi (slika 12), od kojih se Pb, Hg i Ni nalaze na listi prioriternih supstanci (Aneks 10, Okvirna Direktiva EU o vodama), a Cu, Cr i Zn na listi prioriternih supstanci specifičnih za rečni basen Dunava, uočeno je da se bez obzira na nepostojanje region-specifičnih standarda kvaliteta maksimalne detektovane koncentracije nalaze daleko iznad ciljnih vrednosti.

U narednom tekstu analiziraće se kvalitet vode u odnosu na koncentraciju svakog metala na ispitivanim lokacijama.

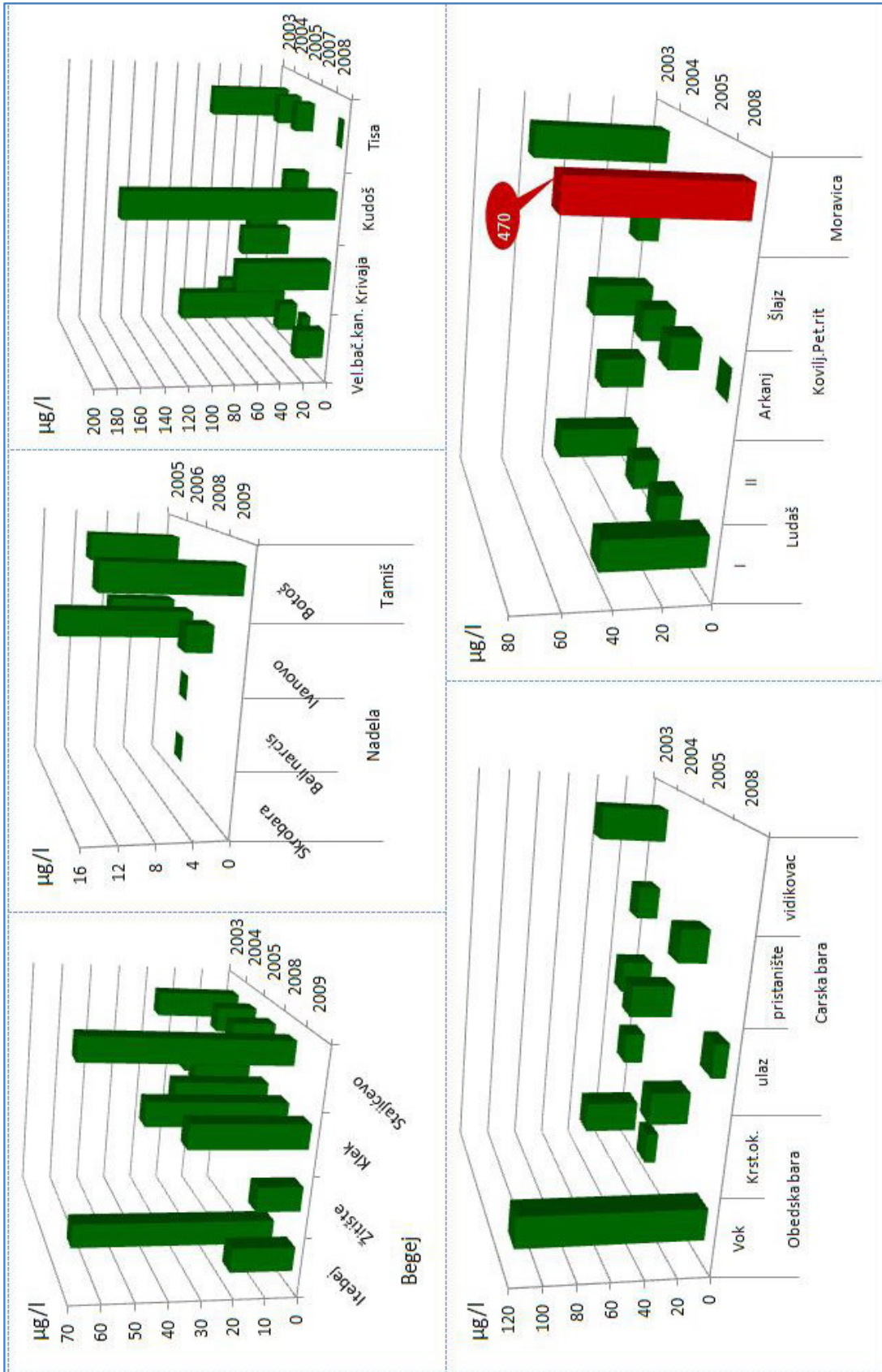
Koncentracija cinka u vodi (slika 13) na svim analiziranim lokalitetima je u većini slučajeva niži od MDK za I/II klasu prema trenutno važećem nacionalnom Pravilniku o opasnim materijama u vodi (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Jedino kvalitet vode akumulacije Moravica je III/IV klase, jer je koncentracija cinka bila 470 µg/l. Na osnovu metodologije i preporuka ICPDR-a sadržaj cinka prelazi ciljanu vrednost (100 µg/l) na lokacijama Kudoš kod Rume (2008. godine) i Obedskoj bari (lokalitet Vok 2008. godine) i ovi lokaliteti se klasifikuju u III klasu, dok je u vodi akumulacije Moravica IV klase. Praktično najugroženiji kvalitet vode kada je u pitanju cink je akumulacija Moravica. Mogući pritici na kvalitet vode su otpadne vode iz metaloprerađivačke industrije i otpadne vode sa farmi. Opterećenje cinkom, gradskih otpadnih voda koje se emituju u vodotok Kudoš iznosi 1 135 g/dan (*Pešić, 2008*), što je sigurno razlog visokog sadržaja cinka u vodi ovog kanala.



Slika 12. Maksimalne detektovane koncentracije metala u vodi ( $\mu\text{g/l}$ ) u periodu 2006-2008. godine

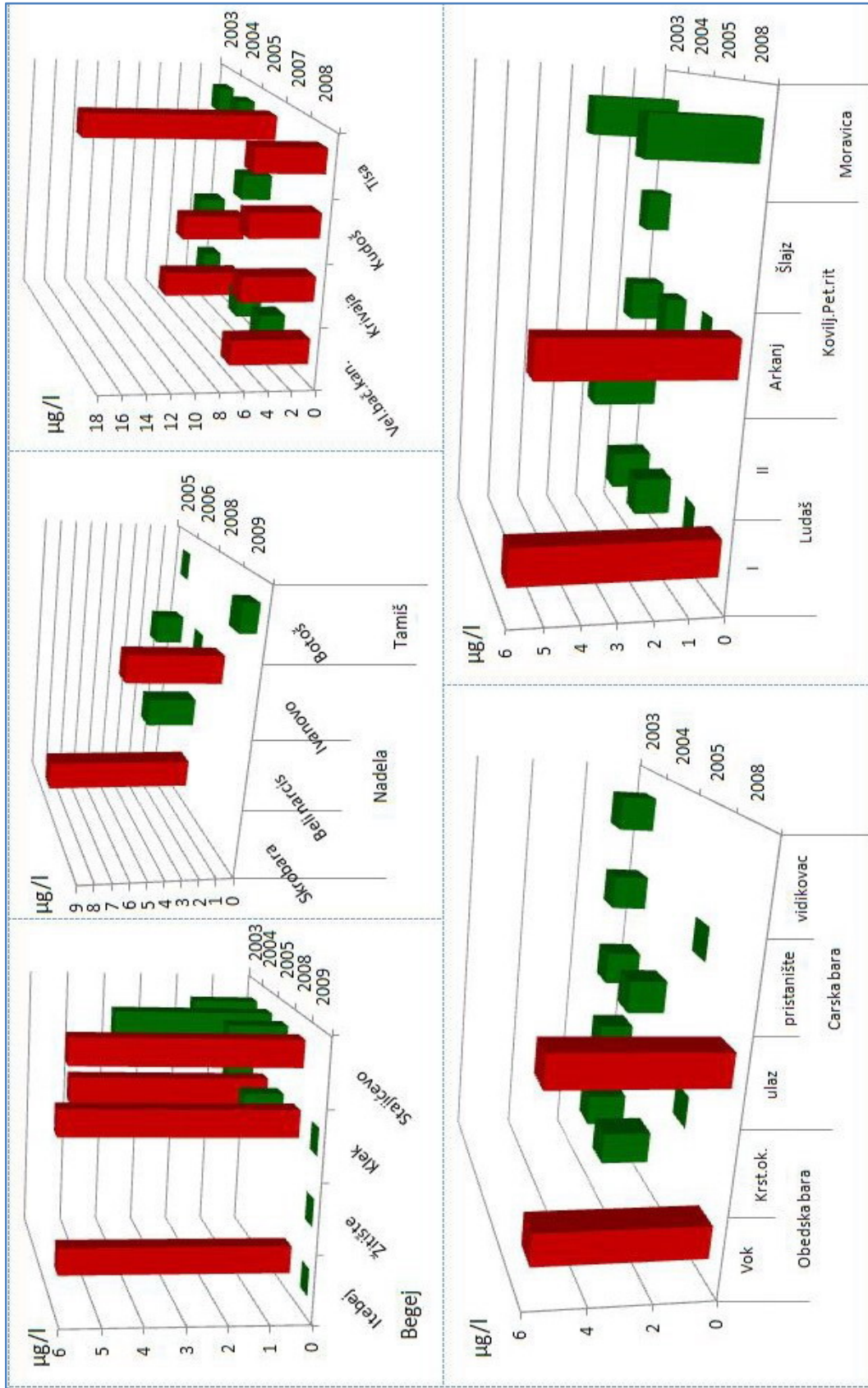
Koncentracija kadmijuma u vodi u periodu 2008-2009. godine je izuzev reke Tamiš i akumulacije Moravica prelazio MDK za I/II klasu prema Pravilniku o opasnim materijama u vodi (*Sl. Glasnik SRS br. 5/68*) (slika 14). Na osnovu klasifikacije po metodologiji ICPDR-a tokom 2008. godine, svi uzorci prekoračili su ciljnu vrednost ( $1 \mu\text{g/l}$ ), a u svim uzorcima osim za lokalitet Moravica, sadržaj kadmijuma je bio veći od  $5 \mu\text{g/l}$  zbog čega je kvalitet okarakterisan kao najnepovoljniji (klasa V). Sadržaj kadmijuma u vodi na većem delu lokacija ugrožava dobar status voda. Najverovatniji pritisci su difuzni izvori kao što je upotreba fosfatnih đubriva u poljoprivredi koja su dobijena od lošijih sirovina. Poznato je da se u proizvodnji ovih đubriva kod nas vrši samo mešanje sirovine (npr. apatita) sa sumpornom kiselinom. U slučaju da sirovine sadrže različite štetne primese (npr. jedinjenja kadmijuma, urana itd.) one sve završavaju u krajnjem proizvodu. Drugi mogući izvor su otpadne vode iz metaloprerađivačke industrije.

Koncentracija hroma u vodi (slika 15) bila je ispod  $100 \mu\text{g/l}$  (MDK za I/II i III/IV klasu). Jedino je kod kanala Begej na lokaciji Klek u 2008. godini ( $148 \mu\text{g/l}$ ) i kanala Kudoš u 2005. godini ( $151 \mu\text{g/l}$ ) detektovan veći sadržaj hroma. Takođe, jedino na ove dve lokacije detektovane su vrednosti hroma koje prema klasifikaciji i metodologiji ICPDR-a premašuju ciljnu vrednost ( $50 \mu\text{g/l}$ ) i definišu lokalitete u klasu III i klasu IV. Veći sadržaj hroma u vodi kanala Kudoš najverovatnije je posledica ispuštanja otpadne vode iz fabrike kože (hrom iz procesa štavljenja kože) (*Dalmacija i sar. 2009*). Generalno, koncentracije hroma u svim površinskim vodama su niske izuzev na lokacijama koje su opterećene otpadnom vodom iz kožare i metaloprerađivačke industrije, posebno iz pogona zaštite metala.

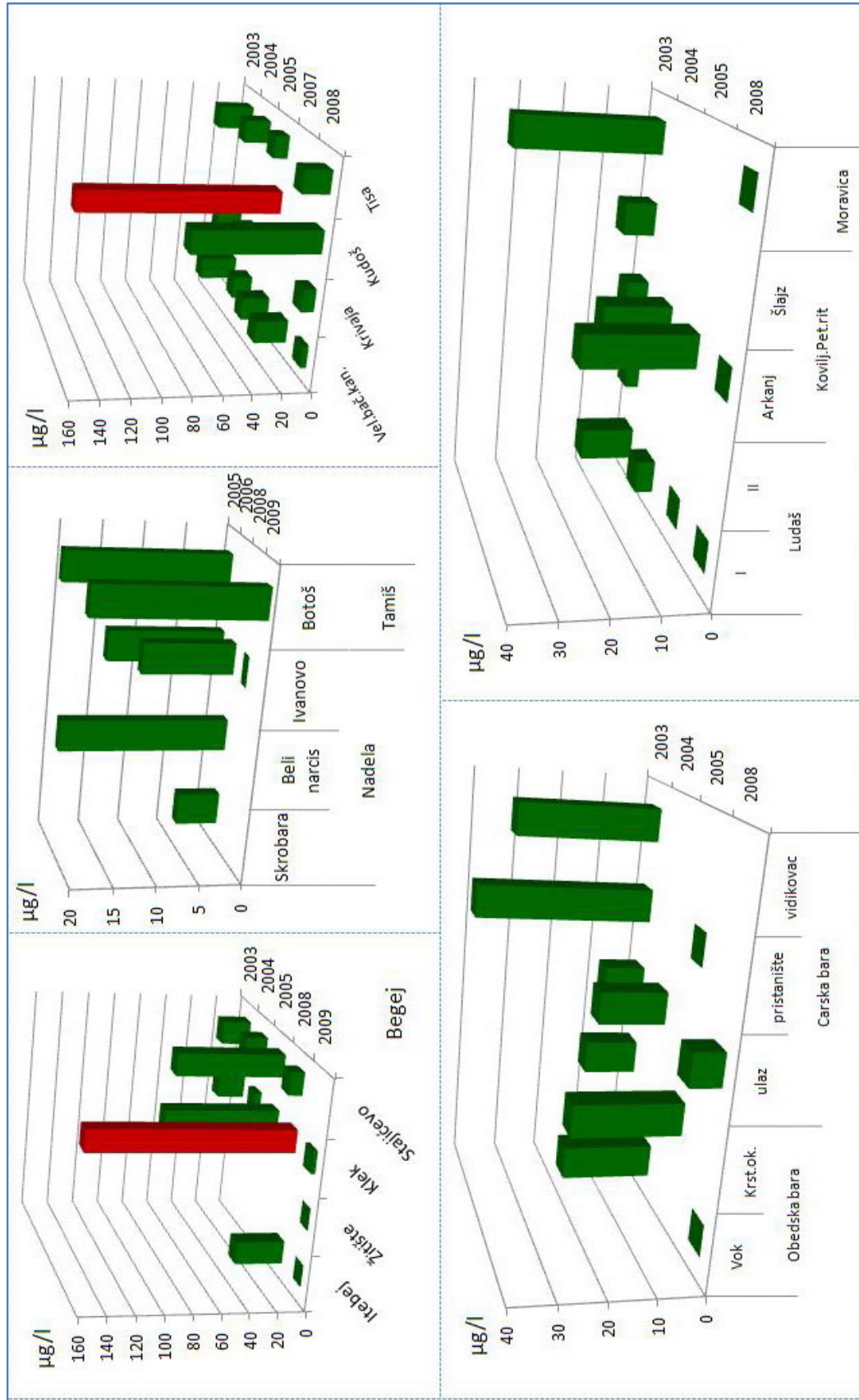


Slika 13. Koncentracija Zn u vodi na ispitivanim lokacijama; ■ - I/II klasa, ■ - III/IV klasa





Slika 14. Koncentracija Cd u vodi na ispitivanim lokacijama; ■ - I/III klasa, ■ - III/IV klasa



Slika 15. Koncentracija Cr u vodi na ispitivanim lokacijama; ■ - I/III klasa, ■ - III/IV klasa



Visoke koncentracije bakra u vodi detektovane su tokom 2003. godine na lokacijama Obedske bare (670 µg/l) i jezera Ludaš (810 i 820 µg/l) kao i u vodi reke Tise 2003. i 2004. godine (245 i 138 µg/l). U periodu od 2005-2009. godine sadržaj bakra u svim ispitivanim lokacijama je manji od 100 µg/l (MDK za I/II i III/IV klasu) (slika 16). Prema metodologiji ICPDR i klasifikaciji vodnih tela predviđene su nešto niže (strožije) vrednosti za bakar u odnosu na naš Pravilnik o opasnim materijama u vodi (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Na osnovu ICPDR klasifikacije u periodu 2008-2009. godine sadržaj bakra bio je iznad ciljane vrednosti (20 µg/l) na lokalitetima Obedske bare (lokalitet Vok), Velikog Bačkog kanala, Begej kod Itebeja (klasa III) i akumulaciji Moravica, Krivaja i kanal Kudoš (klasa IV) čime se ukazuje na nezadovoljavajući kvalitet vode ovih lokaliteta kada je u pitanju sadržaj bakra.

Pritisci na kvalitet vode potiču najčešće od upuštanja otpadnih voda iz metaloprerađivačke industrije i otpadnih voda sa farmi. Bakar se najčešće pojavljivao u višim koncentracijama u zaštićenim zonama koje se povremeno plave iz velikih vodotokova Save i Dunava.

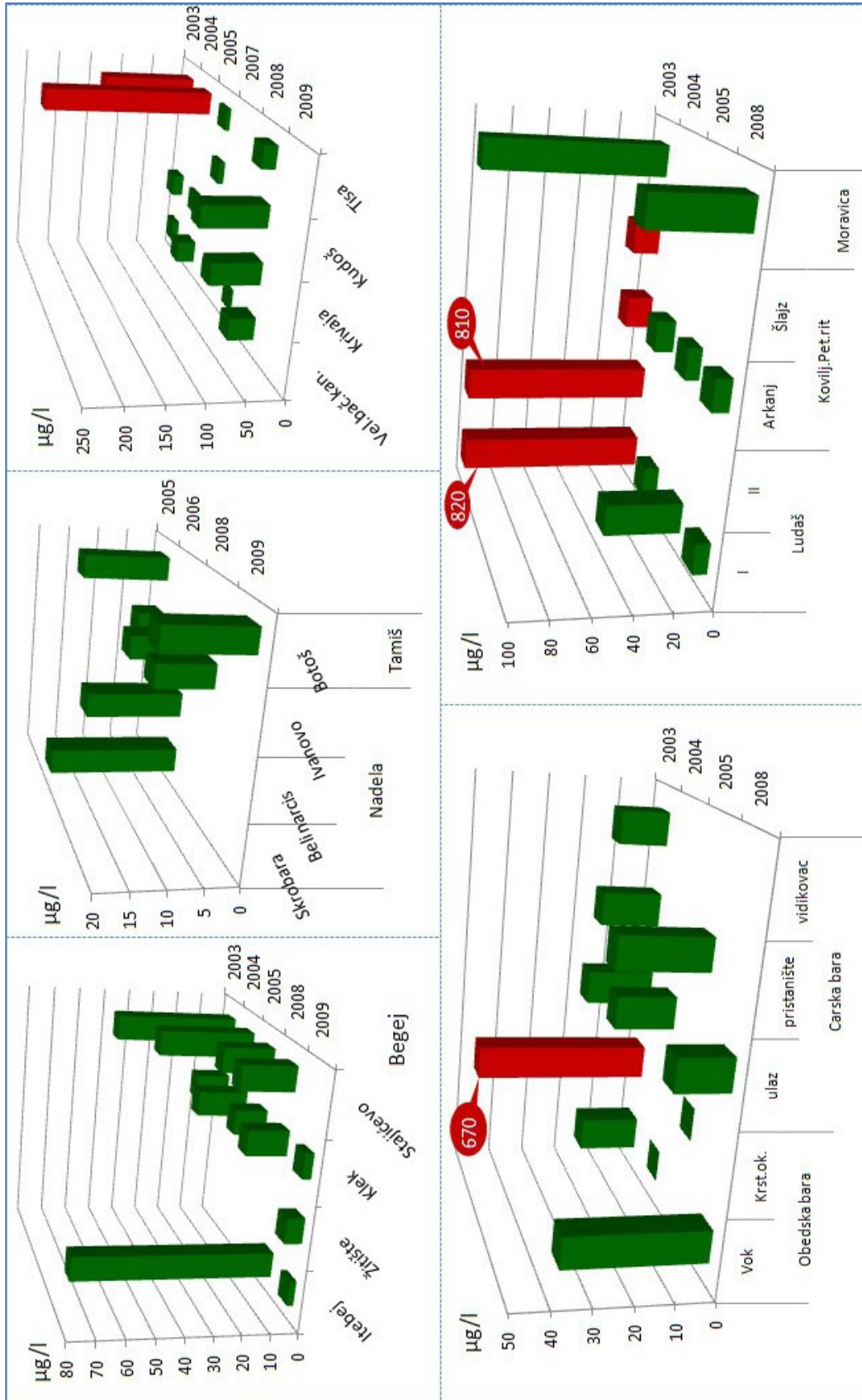
Koncentracije olova u vodi, izuzev u dva navrata 2003. godine kod Obedske bare (72 µg/l) i Koviljsko-Petrovaradinskog rita (220 µg/l), je bila niža od 50 µg/l (MDK za I/II klasu), a često i ispod granice kvantitacije (PQL) od 1 µg/l (slika 17). Međutim, prema metodologiji i preporuci ICPDR-a ciljana vrednost za olovo je znatno strožija i iznosi 5 µg/l (niže i od dozvoljene koncentracije u vodi za piće prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, *Sl. list SRJ 42/98* i Direktivi EU za vodu za piće 98/83/EC). U poređenju sa tom klasifikacijom sadržaj olova u periodu od 2008-2009. godine za sve lokalitete, izuzev za reku Tamiš (klasa III), je niži od ciljane vrednosti i klasifikuje se u klasu II. Ovi rezultati ukazuju na zadovoljavajući kvalitet vode kada je u pitanju sadržaj olova, kao i na razvijanje pozitivnih tendencija u razvoju kvaliteta vode ukoliko se uporede rezultati iz ranijih perioda ispitivanja. Ovo može biti posledica smanjenja upotrebe i zamene olovnog benzina kod nas i u zemljama u okruženju.

Najčešće pritisci na kvalitet vode potiču od difuznih izvora kao što je saobraćaj. Interesantno je napomenuti da kao u slučaju bakra i olovo se najčešće pojavljuje u većim koncentracijama od dozvoljenih u vodi zaštićenih zona, koje su povremeno plavljene sa vodom većih vodotokova.

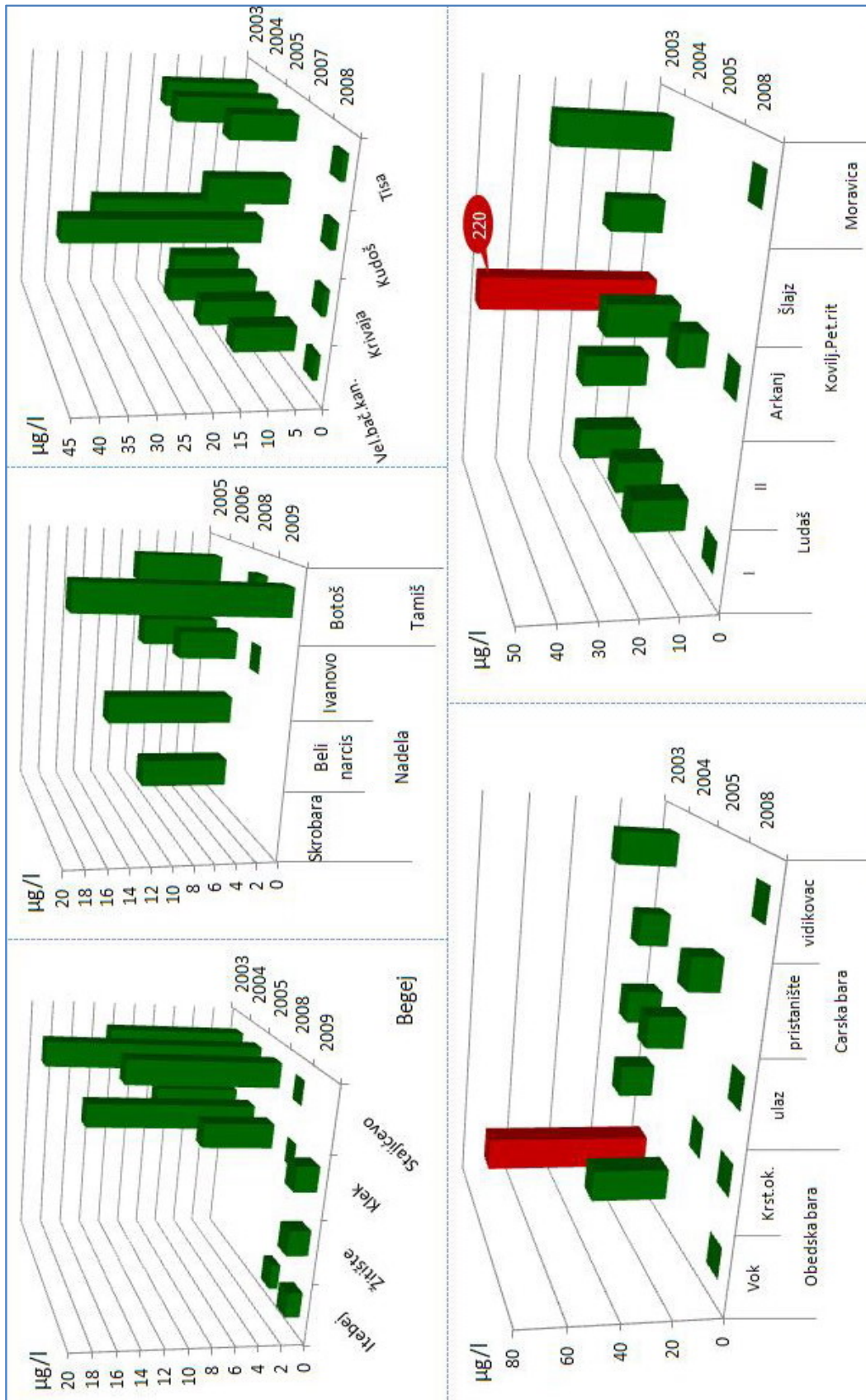
Sadržaj nikla u vodi je prikazan na slici 18. Prema našoj klasifikaciji kvaliteta površinskih voda ispitivani lokaliteti su pripadali I/II klasi izuzev vode akumulacije Moravica (2003. godine detektovano je 81 µg/l). I na osnovu metodologije i klasifikacije ICPDR koncentracija od 50 µg/l predložena je kao ciljana vrednost za nikel i samo kod akumulacije Moravica je prekoračena pri čemu se ova voda svrstava u klasu III.

Najčešće uticaj na kvalitet površinskih voda potiče od ispuštanja otpadnih voda metaloprerađivačke industrije, kao što je slučaj kod akumulacije Moravica.

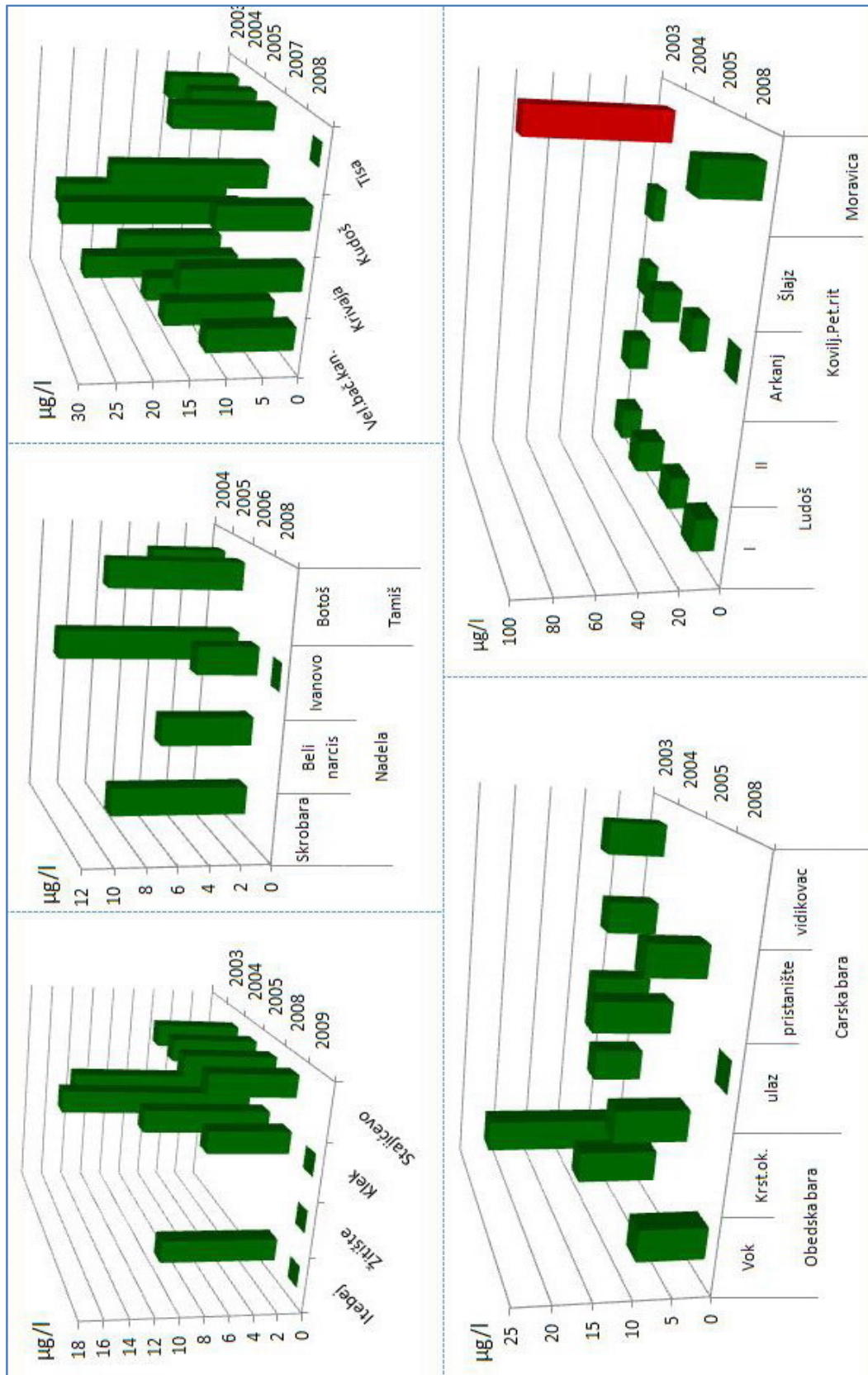
Sadržaj žive u vodi u više od 90% uzoraka nije detektovan dok je u ostalim uzorcima (Veliki Bački kanal, Krivaja, Kudoš i Tisa) koncentracija uvek bila manja od 1 µg/l (MDK za I/II i III/IV klasu). Na osnovu metodologije i klasifikacije ICPDR-a jedino je kod Nadele tokom 2006. godine detektovana vrednost od 0,4 µg/l čime je ovaj vodotok definisan u klasu IV. Na osnovu rezultata sadržaja žive u vodi tokom 2008-2009. godine, na svim ispitivanim lokalitetima nije prekoračena ciljana vrednost, što ukazuje na zadovoljavajući kvalitet vode kada je u pitanju sadržaj žive.



Slika 16. Koncentracija Cu u vodi na ispitivanim lokacijama; ■ - I/II klasa, ■ - III/IV klasa



Slika 17. Koncentracija Pb u vodi na ispitivanim lokacijama; ■ - I/II klasa, ■ - III/IV klasa



Slika 18. Koncentracija Ni u vodi na ispitivanim lokacijama; ■ - I/II klasa, ■ - III/IV klasa



Na osnovu dobijenih podataka utvrđeno je da je sadržaj metala u vodi relativno nizak, jer u većini slučajeva za sve metale klasifikuje vodu u I/II klasu prema Pravilniku o opasnim materijama u vodi (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Nešto veće koncentracije zabeležene su za kadmijum gde se voda karakteriše najčešće kao III/IV klasa. Slični podaci se dobijaju i prema metodologiji i preporuci ICPDR-a.

Zaključno razmatrajući, visok antropogeni uticaj, ispuštanje gradskih i industrijskih otpadnih voda pojedinačnih zagađivača na kvalitet vode HS DTD i varijabilnosti u kvalitetu vode u pogledu sadržaja materija koje na ovaj uticaj ukazuju, zastupljene su na teritoriji Bačke, dok su ovakve promene na teritoriji Banata posledica prekograničnih uticaja. Sa tim u vezi, upravljanje kvalitetom vode u sistemu vodnih tela na teritoriji regiona Bačka zahteva na prvom mestu unapređenje upravljanja otpadnim vodama i upravljanja HS DTD. Upravljanje kvalitetom vode u sistemu vodnih tela na teritoriji regiona Banat zahteva na prvom mestu unapređenje međunarodne saradnje.

#### **4.1.2. Kvalitet sedimenta**

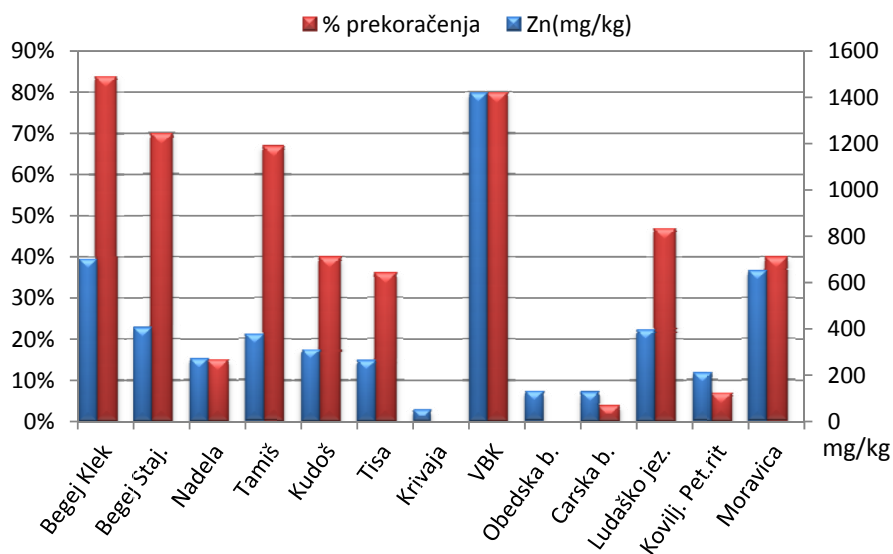
Rezultati ispitivanja sadržaja metala u sedimentu za ispitivane lokalitete površinskih voda u Vojvodini su prikazani u tabeli P-1 u prilogu. Ispitivanja kvaliteta sedimenta i vode su rađena u periodu od 2006-2009. godine, ali su prikazani i diskutovani i rezultati iz perioda od 2003-2005. godine (*Dalmacija i sar., 2003, 2004, 2005*) kako bi se dobila jasnija slika o distribuciji metala u dužem vremenskom periodu i poredili podaci sa podacima o kvalitetu vode. Na slikama 19-39 dat je pregled prosečnih vrednosti za sadržaj toksičnih metala u sedimentu za sve profile ispitivanih vodotoka, kao i procenat prekoračenja ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja u odnosu na ukupan broj ispitivanih uzoraka. Kako naša zemlja nema odgovarajuće propise za procenu kvaliteta sedimenta moguće je vršiti procenu kvaliteta poređenjem dobijenih vrednosti sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama (MDK) štetnih materija u zemljištu (*Sl. glasnik RS, br. 23/94*). Za ocenu kvaliteta sedimenta korišćena su iskustva zemalja koje prednjače u oblasti upravljanja sedimentom (Holandija, Kanada) (*Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, 1998; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000; CCME, 1995*). Kriterijumi kvaliteta preuzeti iz ovih metodologija korišćeni su za izvođenje ekotoksikološki značajnih vrednosti uticaja, čije prekoračenje ukazuje na verovatne negativne uticaje, a sa kojima je vršeno poređenje kvaliteta sedimenta reka, kanala, zaštićenih zona i akumulacija u ovom radu.

Kanadske preporuke definišu dve vrednosti. Niža vrednost predstavlja ISQGs (interim sediment quality guideline), tzv. privremene preporuke koje su dobijene teorijskim putem i iznad kojih je moguć uticaj na akvatične organizme. Druga, viša vrednost je koncentracija (PEL-probable effect level) iznad koje je empirijski verovatan uticaj na akvatične organizme. Kanadske preporuke za kvalitet sedimenta su izvedene iz dostupnih toksikoloških informacija o biološkim efektima jedinjenja ili elemenata koja su u sedimentu ili imaju veze sa njim. Kanadske preporuke samo ukazuju da je verovatan negativan efekat, ali su prihvaćene bez dodatnih korekcija i za razliku od holandskih ne ukazuju na dalji način manipulacije sedimentom.

Holandski sistem klasifikacije sedimenta podrazumeva četiri klase na osnovu rizika po okolinu. Baziran je na tri nivoa rizika. Prvi nivo rizika je "zanemarljiv rizik" (sa ovog nivoa su izvedene ciljne vrednosti). Sledeći nivo rizika je "maksimalno dozvoljeni rizik" koji je vezan za koncentracije pri kojima nema efekata (NOEC). Treći nivo rizika predstavlja "izuzetno visok rizik", a izveden je na osnovu NOEC za

kratkotrajne efekte na organizme i maksimalno dozvoljnog rizika za ljude. Ovaj nivo rizika odgovara interventnoj vrednosti. U skladu sa holandskim aktom o zaštiti zemljišta koncentracije iznad ove vrednosti znače da postoji obaveza remedijacije sedimenta. U skladu sa holandskim sistemom, klase i vrednosti su definisane za “standardni” sediment, sa 10% organske materije i 25% gline. Uz pomoć matematičkog modela koji su razvili DHV (Dwars, Heederik i Verhey), vrednosti za aktuelni sediment se prevode u vrednosti za standardni sediment na osnovu određenog sadržaja organske materije i sadržaja gline (maseni procenat čestica manjih od 2  $\mu\text{m}$ ) i zatim klasifikuju u skladu sa holandskim sistemom. Kvalitet sedimenta se određuje na osnovu parametra koji je bio u najlošijoj, najvećoj kategoriji, kako to predviđa model.

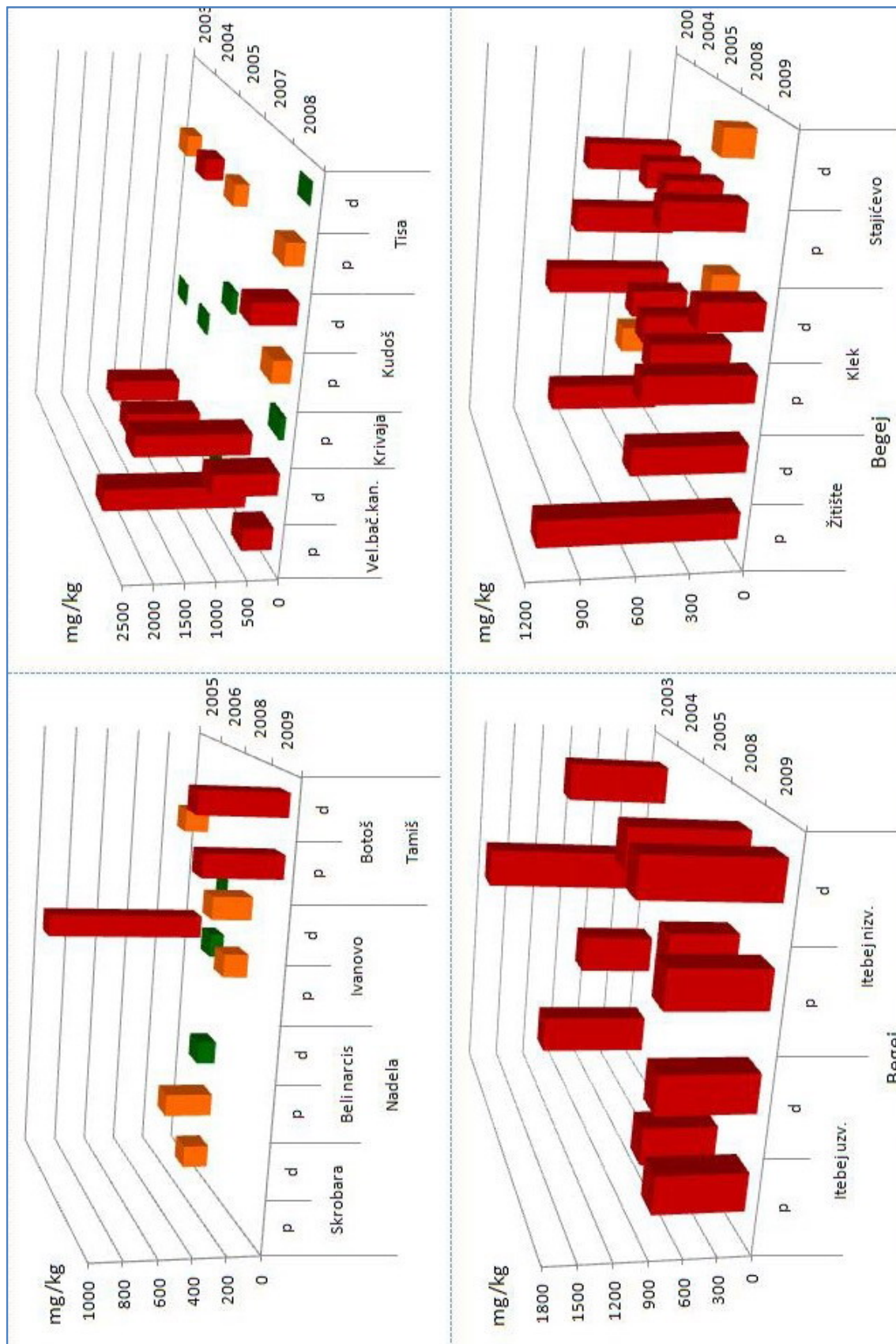
Jedan od uočenih problema u sedimentima ispitivanih vodotoka jeste prisustvo cinka (slika 19). Značajno prekoračenje ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja (> 60%) zabeleženo je u Begeju kod prevodnice Klek i Stajićevo, kod Tamiša i Velikog Bačkog kanala. Pored ovih lokaliteta cink se pojavljuje sa nešto manjim ekotoksikološkim značajem i u Tisi, Kudošu, Ludaškom jezeru i akumulaciji Moravica. Najčešće poreklo cinka u ekositemu sediment/voda je od otpadnih voda metaloprerađivačke indutrije i velikih svinjogojskih farmi.



Slika 19. Prosečan sadržaj cinka i procenat prekoračenja ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja

Koncentracije cinka u sedimentu varirale su u zavisnosti od lokaliteta od veoma niskih (13 mg/kg u uzorku dubinskog sedimenta Nadele ustava Ivanovo u 2008. godini, 18 mg/kg u uzorku dubinskog sedimenta Tise u 2008. godini) do veoma visokih koncentracija (1970 mg/kg i 2400 mg/kg u površinskom i dubinskom sedimentu Velikog Bačkog kanala u 2007. godini) (slika 20).

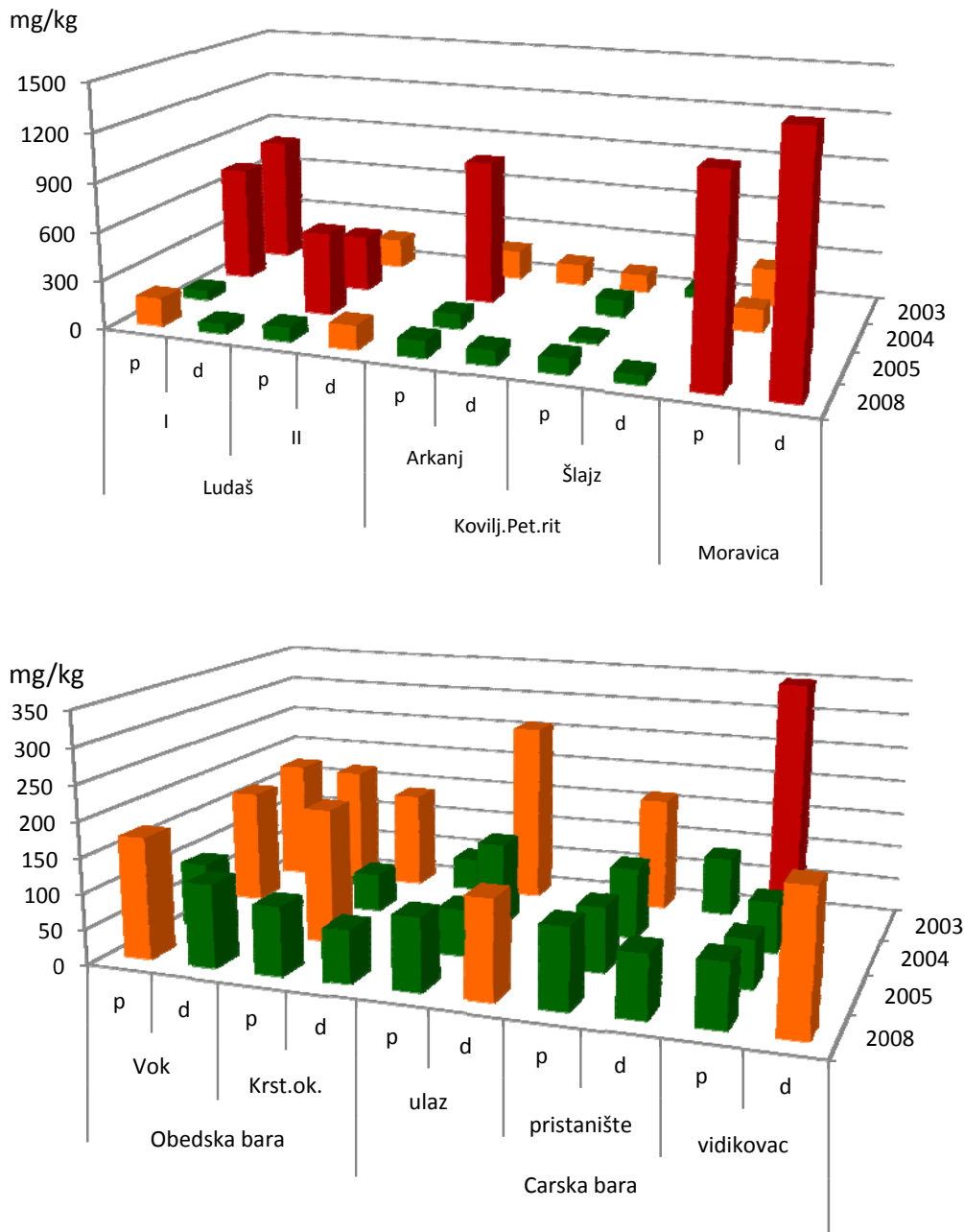
U 67% svih ispitivanih lokaliteta sadržaj cinka u sedimentu je prevazilazio kanadsku empirijsku verovatnu vrednost (PEL) od 315 mg/kg.



Slika 20. Klasifikacija sedimenta prema sadržaju Zn na osnovu kanadskih preporuka;   
 ■ - bez uticaja; ■ - teorijski moguća vrednost uticaja; ■ - empirijski verovatna vrednost uticaja

Primenjujući holandski sistem klasifikacije kvaliteta sedimenta konstatovano je da za period od 2006.-2009. godine na lokacima Velikog Bačkog kanal (2008. - dubinski; 2007.- površinski i dubinski), Begeja (Itebej uzvodno od prvodnice 2009.- dubinski, 2008.- površinski i svi uzorci nizvodno od prevodnice, Žitište 2009.- površinski i Klek 2009.- površinski) pripadaju klasi 4 čime se on definiše kao izuzetno zagađen, pri čemu je obavezana remedijacija ovog sedimenta.

U zaštićenim zonama i akumulacijama detektovan je manji sadržaj cinka nego u vodotocima (slika 21).



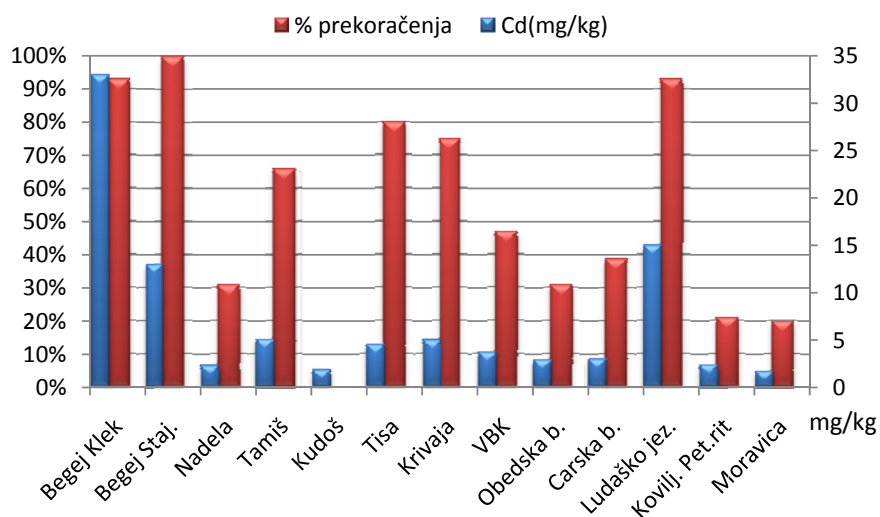
Slika 21. Klasifikacija sedimenta prema sadržaju Zn na osnovu kanadskih preporuka za ispitivane lokalitete u zaštićenim zonama i akumulacijama  
 ■- bez uticaja; ■- teorijski moguća vrednost uticaja; ■- empirijski verovatna vrednost uticaja



Sadržaj cinka u sedimentu se kretao od niskih (23 mg/kg u uzorku površinskog sedimenta Koviljsko-Petrovaradinskog rita – lokacija Šlajz u 2005. godini) do visokih vrednosti (1240 mg/kg i 1510 mg/kg u površinskom i dubinskom uzorku sedimenta akumulacije Moravica u 2008. godina). U 52% uzoraka sedimenta u zaštićenim zonama sadržaj cinka je bio ispod ISQGs vrednosti za teorijski moguću vrednost uticaja (123 mg/kg), što ukazuje na nezagađenost sedimenta ovim metalom. U poslednjem ciklusu merenja (2008. godine) visoke vrednosti detektovane su samo kod sedimenta u Moravici, gde je sediment po holandskom sistemu klasifikacije definisan u 4 (površinski sediment) i 4+ klasu (dubinski sediment). Ovako visoke vrednosti Zn najverovatnije je posledica ispuštanja otpadnih voda iz kanalizacije naselja Moravica koja sadrži i značajni udeo industrijskih otpadnih voda metalne industrije (*Dalmacija i sar.*, 2008).

MDK vrednost za cink u zemljištu iznosi 300 mg/kg (*Sl. glasnik RS, br. 23/94*) i prema dobijenim podacima sediment iz Krivaje i Nadele i zaštićenih zona sadrži cink u nižim koncentracijama i može se razmatrati njegovo odlaganje na zemljište nakon izmuljivanja. Upoređujući podatke kvaliteta sedimenta i kvaliteta voda sa aspekta sadržaja cinka na ispitivanim lokacijama, jedino na lokaciji akumulacije Moravica imamo podudarnost podataka i delimično na Obedskoj bari (lokacija Vok), tj. i da je voda i sediment zagađen. Kod reka i kanala iako je detektovan pogoršan kvalitet sedimenta kvalitet vode u pogledu sadržaja cinka je dobar. Stalni protok vode u rekama i kanalima osvežava vodu i omogućuje prividan dobar ekološki status vode, međutim prisustvo cinka u sedimentu može u određenim slučajevima da negativno utiče na akvatični ekosistem (*Zoumis i sar. 2001*). Kod akumulacije Moravica kontinualan priliv otpadnih voda iz naselja Moravica i zadržavanje vode u akumulaciji, uticalo je na pogoršanje kvaliteta ekosistema sediment/voda u pogledu sadržaja cinka.

Jedan od najvećih uočenih problema u sedimentima ispitivanih vodotokova jeste prisustvo kadmijuma (slika 22).



Slika 22. Prosečan sadržaj kadmijuma i procenat prekoračenja ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja

Značajno prekoračenje ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja (> 60%) zabeleženo je u Begeju kod prevodnice Klek i Stajicevo, Tamiša, Tise, Kivaje i Ludaškog jezera. Uzrok ovakvog stanja može biti njegovo poreklo iz difuznih izvora zagađenja i to iz fosfatnog đubriva. Visok sadržaj kadmijuma u sedimentu može biti posledica njegovog lakog spiranja sa zemljišta za koga se labavo vezuje, i to uglavnom za karbonatnu frakciju, pa sama promena pH vrednosti može da izazove njegovu mobilnost, na šta ukazuje i pojava kadmijuma u uslovima visokog vodostaja. Dodatno, kadmijum je čest pratilac cinka koji može poticati iz procesa galvanizacije, pa to predstavlja jedno od mogućih objašnjenja izvora ovog metala. Uočena rasprostranjenost kadmijuma u sedimentu ne isključuje ni mogućnost da je visok sadržaj kadmijuma, delimično, posledica visokog prirodnog fona ovog teškog metala u zemljištima Vojvodine.

Na slikama 23 i 24 prikazana je koncentracija kadmijuma u sedimentu na ispitivanim lokalitetima, kao i njegova klasifikacija na osnovu kanadskih preporuka. U 91 % uzoraka sedimenta vodotokova sadržaj kadmijuma je bio iznad kanadski teorijske vrednosti, a u čak 77% uzoraka ta vrednost je bila iznad nivoa verovatnog efekta (PEL).

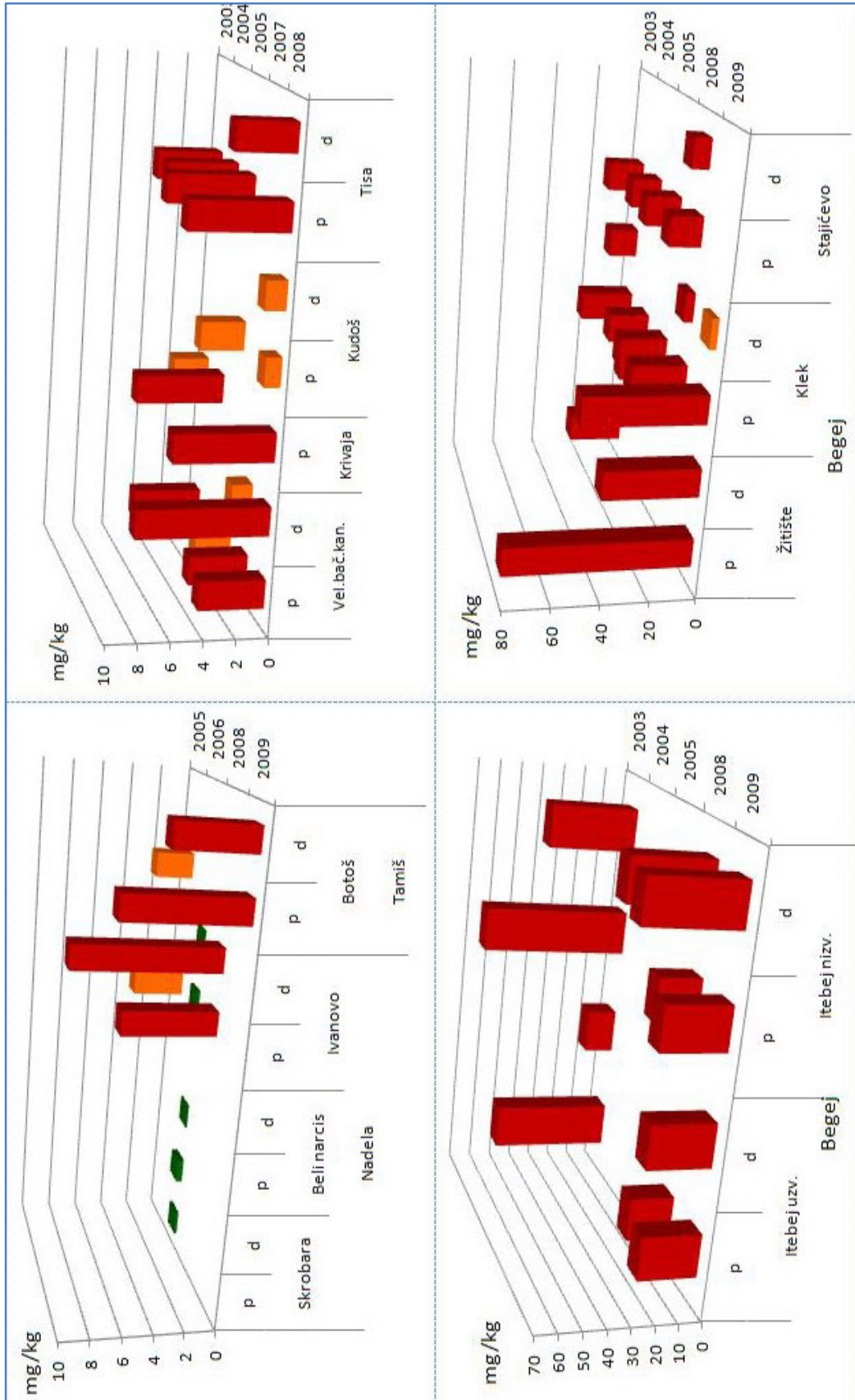
Na osnovu holandske klasifikacije kao zagađen (3 klasa) i izuzetno zagađen sediment (4 klasa) za koji je obavezno izmuljivanje, čuvanje i remedijacija definisan je sediment Nadele (ustava Ivanovo - dubinski), Tise (površinski) i Begeja (svi uzorci osim dubinskih uzoraka kod Kleka i Stajiceva).

Sa aspekta sadržaja kadmijuma u sedimentu kanal Begej predstavlja najugroženiji vodotok. Sadržaj kadmijuma je nekoliko puta veći od kanadskih PEL vrednosti i holandskih interventnih vrednosti (79,1 mg/kg kod Žitišta, 51,5 mg/kg kod Kleka i 41,7 mg/kg nizvodno od ustave Itebej). Kod vodotoka Begej na najnižvodnijim lokalitetima (Klek i Stajicevo) detektovane su znatno manje koncentracije u dubinskom sedimentu nego u površinskom, što ukazuje da je zagađenje kadmijumom skorijeg datuma.

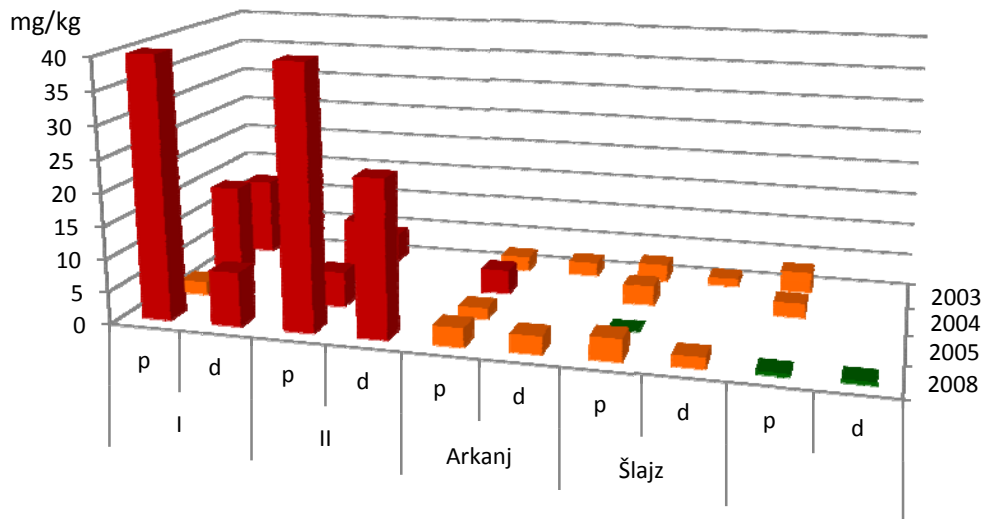
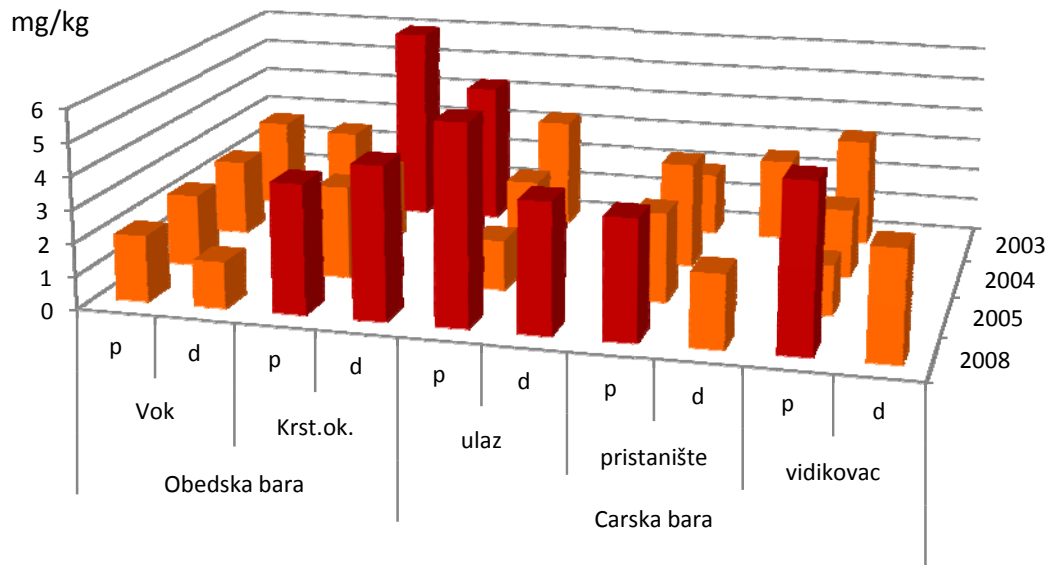
U zaštićenim zonama detektovan je manji sadržaj kadmijuma nego u vodotocima. I pored toga u 94% uzoraka sedimenta sadržaj kadmijuma je bio iznad kanadski teorijske vrednosti, a u 33% uzoraka ta vrednost je bila iznad nivoa verovatnog efekta (PEL). U odnosu na holandski sistem klasifikacije samo uzorci iz Ludaškog jezera su iznad interventne vrednosti (12 mg/kg) i klasifikuju se kao izuzetno zagađeni (klasa 4).

Kao i slučaju cinka, MDK za kadmijum u zemljištu (3 mg/kg) je sličan PEL vrednosti (3,5 mg/kg). Kod vodotokova, jedino sediment kanala Kudoš sadrži kadmijum ispod ove vrednosti u poslednjem ciklusu merenja, dok je kod zaštićenih zona i akumulacija to slučaj kod sedimenta akumulacije Moravica, Obedske bare (lokalitet Vok) i Koviljsko-Petrovaradinskog rita (lokalitet Arkanj).

Generalno detektovan je visok sadržaj kadmijuma u vodotocima i u zaštićenim zonama što može objasniti i blago povišene koncentracije u vodi usled moguće resuspenzije sedimenta i oslobađanja metala pri pomeni fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment/voda. Beli Narcis kod kanala Nadela i akumulacija Moravica su lokacije kod kojih nije detektovan povišen sadržaj kadmijuma ni u vodi ni u sedimentu, zbog čega se one smatraju kao nezagađene kada je u pitanju sadržaj kadmijuma.

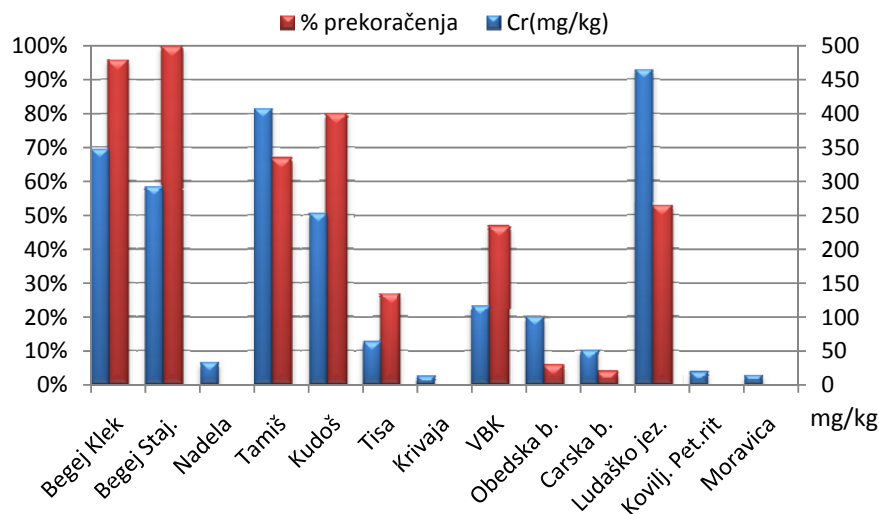


Slika 23. Klasifikacija sedimenta prema sadržaja Cd na osnovu kanadskih preporuka  
 ■ - bez uticaja; ■ - teorijski moguća vrednost uticaja; ■ - empirijski verovatna vrednost uticaja



Slika 24. Klasifikacija sedimenta prema sadržaju Cd na osnovu kanadskih preporuka za ispitivane lokalitete u zaštićenim zonama i akumulacijama  
 ■- bez uticaja; ■- teorijski moguća vrednost uticaja; ■- empirijski verovatna vrednost uticaja

Hrom (slika 25) pokazuje sličnu rasprostranjenost kao i cink, ukazujući na mogućnost antropogenog porekla ovih metala. Povišene koncentracije koje prekoračuju ekotoksikološki značajnu vrednost (>60%) uticaja pri kojoj se očekuju verovatni negativni uticaji uočeni su u sedimentima Tamiša, Begeja, Kudoša, a nešto manji uticaj je u sedimentu Velikog Bačkog kanala i u jezeru Ludaš (oko 50%) i Tisi oko 25%. U Nadeli, Krivaji, Koviljsko-Petrovaradinskom ritu i akumulaciji Moravici ovaj metal nema nekog značajnijeg uticaja na vodeni ekosistem.



Slika 25. Prosečan sadržaj hroma i procenat prekoračenja ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja

Sadržaj hroma u sedimentu (slika 26) varira od niskih koncentracija (5,9 mg/kg Tisa 2008. - dubinski; 8,7 mg/kg Krivaja 2008. - površinski; 9,4 Nadela ustava Ivanovo 2006. - dubinski) do visokih (769 mg/kg Tamiš 2009. - dubinski; 851 mg/kg Begej kod Žitišta 2009. - površinski). Kod 84% ispitivanih lokaliteta sediment sadrži hrom u koncentracijama iznad ISQGs vrednosti, a 58% iznad nivoa verovatnog efekta (PEL). Po holandskoj klasifikaciji sediment na lokacijama Tamiš (2009. - površinski i dubinski), Veliki Bački kanal (2007. - površinski), Kudoš (2008. - površinski i dubinski) i Begej (kod Žitišta i Kleka 2009. - površinski) definisani su kao izuzetno zagađeni sedimenti (4 klasa).

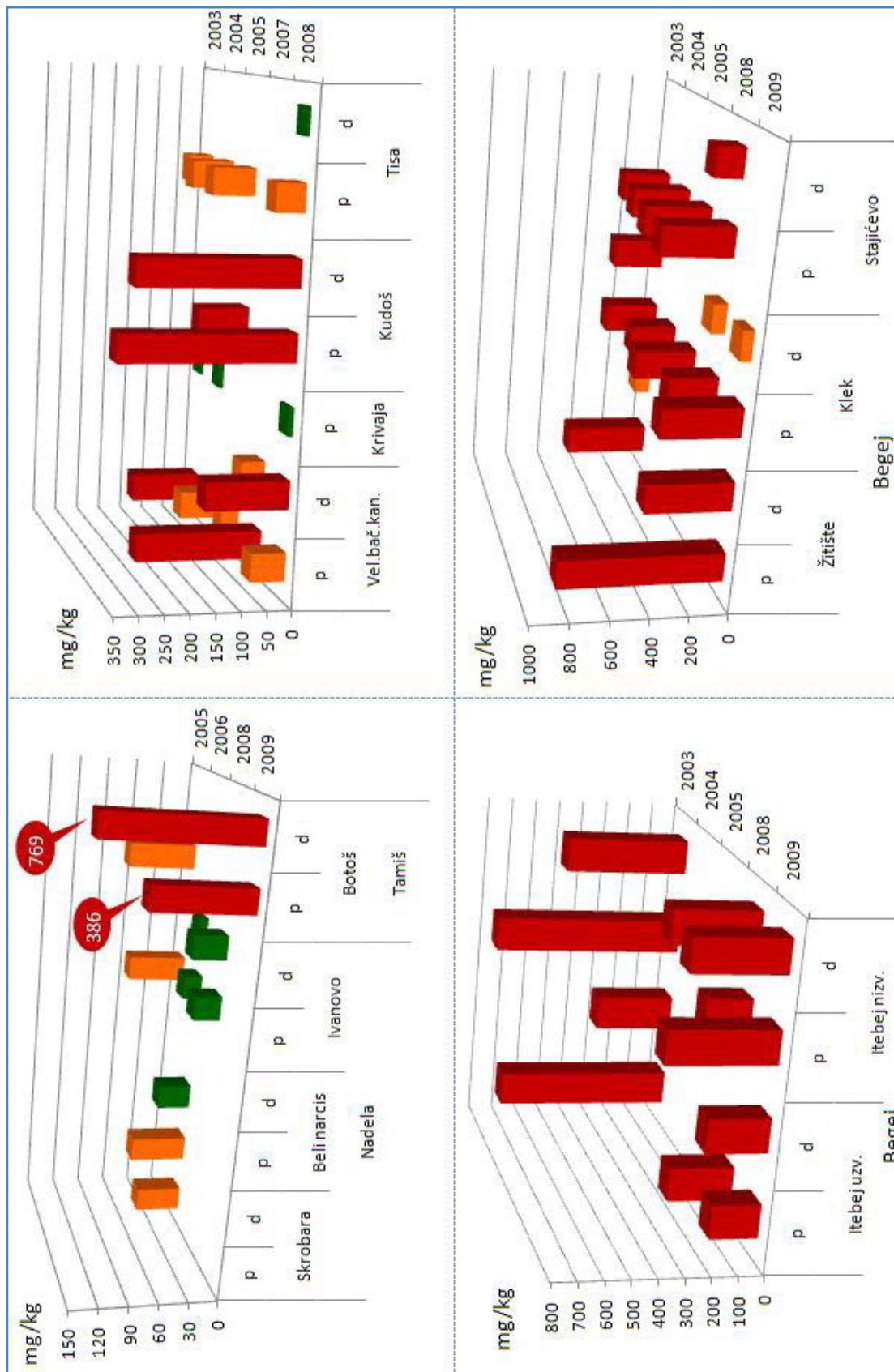
I sadržaj hroma je generalno manji u zaštićenim zonama i akumulacijama u odnosu na ispitivane lokacije na vodotocima (slika 27).

U 50% uzoraka koncentracija hroma je iznad ISQGs vrednosti, a u samo šest uzoraka iznad nivoa verovatnog efekta (PEL), od čega je pet uzoraka sa jezera Ludaš, a jedan uzorak sa Obedske bare – lokacija Krstonošića okno. Izuzimajući ovih šest uzoraka, sadržaj hroma kretao se u opsegu od 5,2 mg/kg do 130 mg/kg. Rezultati ukazuju na značajnu degradaciju kvaliteta sedimenta jezera Ludaš u periodu do 2005. godine. U ovom slučaju najverovatniji uzrok su otpadne vode grada Subotice. U ispitivanju sprovedenom 2008. godine detektovan je znatno manji sadržaj hroma.

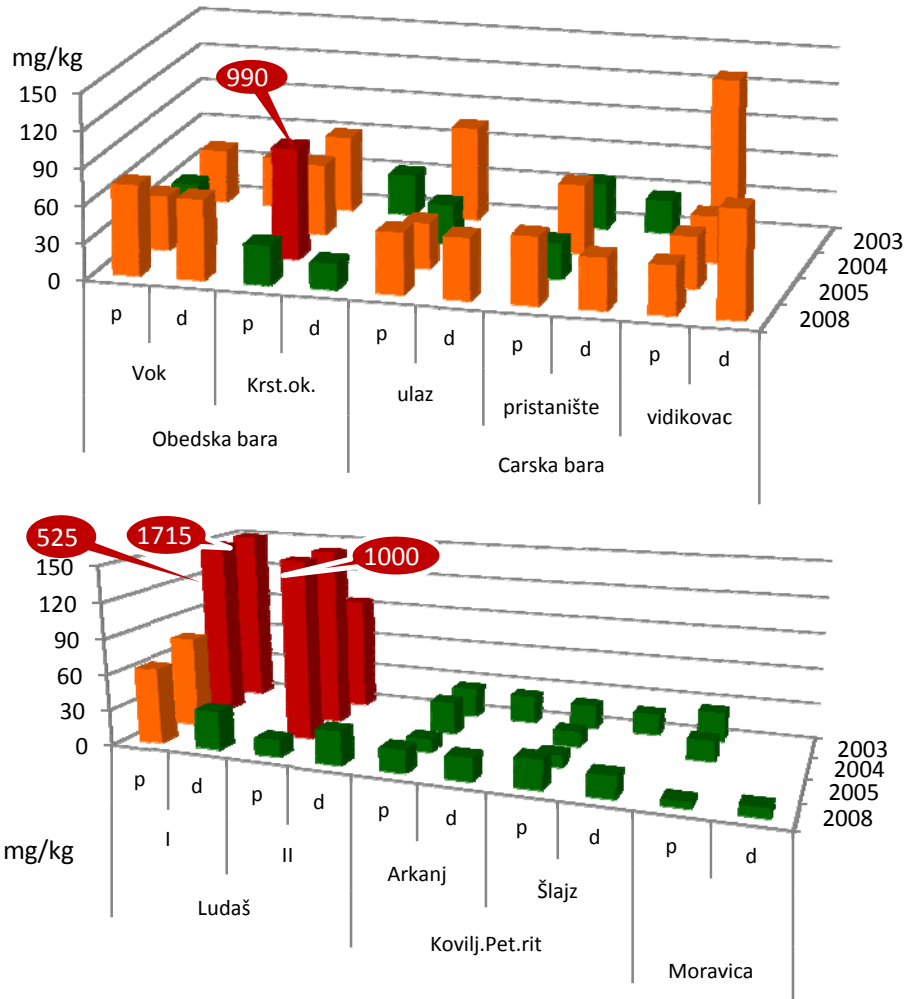
MDK za hrom u zemljištu prema našem propisu iznosi 100 mg/kg. Manji sadržaj hroma u poslednjem ciklusu merenja detektovan je kod vodotoka u sedimentu kanala Nadela, Krivaja, površinskom sedimentu Velikog Bačkog kanala i reke Tise. Kod zaštićenih zona sadržaj hroma u 2008. godini je na svim lokacijama bio ispod MDK.

Visok sadržaj hroma u vodi detektovan je kod kanala Begej na lokaciji Klek u 2008. godini i kanala Kudoš u 2005. godini što je u saglasnosti i sa visokim sadržajem hroma u sedimentu na ovim lokacijama. U kasnijim merenjima na ovim lokacijama detektovan je niži sadržaj hroma u vodi, ali i veća koncentracija hroma u sedimentu. Ovo ukazuje na verovatnu akumulaciju hroma iz vode u sediment. Generalno posmatrano, sadržaj hroma u sedimentu nije značajno uticao na njegov sadržaj u vodi (slika 15). U ovom slučaju postoji mogućnost naknadnog zagađivanja vode usled različitih procesa koji mogu dovesti do rastvaranja hroma u vodi.





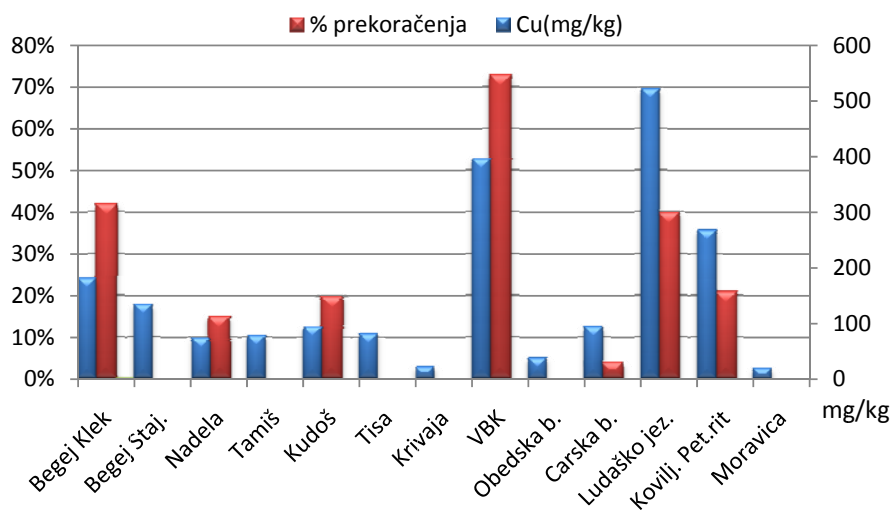
Slika 26. Klasifikacija sedimenta prema sadržaja Cr na osnovu kanadskih preporuka  
■ - bez uticaja; ■ - teorijski moguća vrednost uticaja; ■ - empirijski verovatna vrednost uticaja



Slika 27. Klasifikacija sedimenta prema sadržaja Cr na osnovu kanadskih preporuka  
 ■- bez uticaja; ■- teorijski moguća vrednost uticaja; ■- empirijski verovatna vrednost uticaja

Bakar (slika 28) pokazuje nešto manju rasprostranjenost, pokazujući prekoračenje ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja od preko 60% u odnosu na ukupan broj ispitivanih uzoraka jedino u sedimentu Velikog Bačkog kanala. Na ostalim lokacijama ovo prekoračenje zabeleženo je u manje od trećine ispitivanih uzoraka, sem u slučaju Begeja kod Kleka i Ludaškom jezeru gde su utvrđene nešto povišene vrednosti.

Koncentracija bakra u uzorcima sedimenta vodotokova (slika 29) se kretala u opsegu od 2,2 mg/kg (Nadela ustava Ivanovo 2006. - dubinski) do 350 mg/kg (Nadela ustava Ivanovo 2005. - površinski) izuzev sedimenta Velikog Bačkog kanala gde su detektovane povišene vrednosti (757 mg/kg i 530 mg/kg). U 81 % ispitivanih lokacija u sedimentu vodotokova sadržaj bakra je bio iznad kanadski teorijske vrednosti, a u 31% uzoraka ta vrednost je bila iznad nivoa verovatnog efekta (PEL). Primenjujući holandski sistem klasifikacije za period od 2006-2009. godine zaključeno je da 61% ispitivanih lokacija pripada 3 i 4 klasi i definiše se kao zagađen sediment, tj. izuzetno zagađen. Jedino vodotok Nadela u pogledu bakra spada u vodotok sa neznatno zagađenim sedimentom.



Slika 28. Prosečan sadržaj bakra i procenat prekoračenja ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja

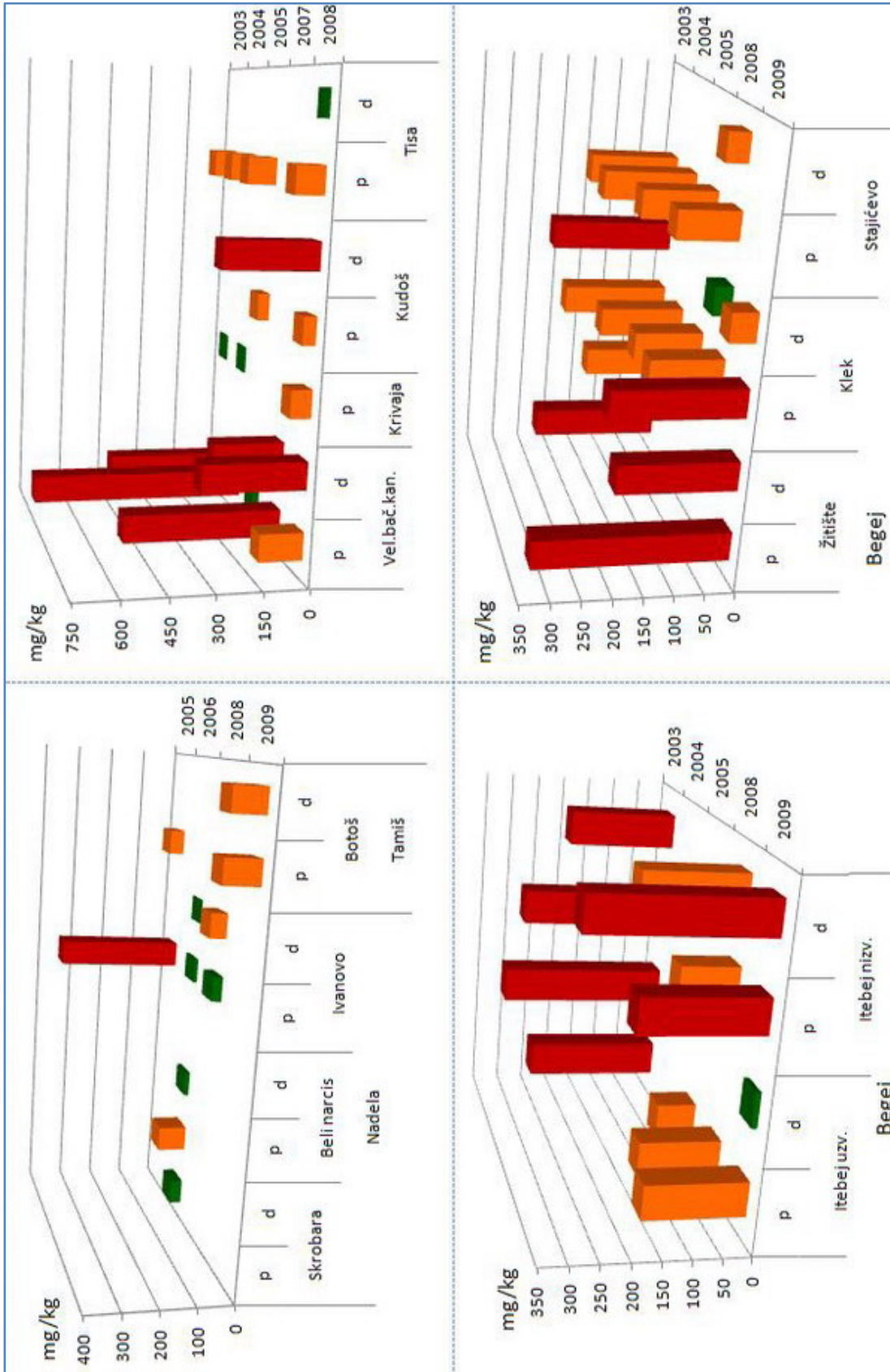
U zaštićenim zonama (slika 30) u periodu 2003-2005. godine na pojedinim lokalitetima detektovan je sadržaj bakra u koncentracijama koje su znatno veće i od koncentracija u vodotocima (1200 mg/kg Carska bara – lokalitet vidikovac; 1475 i 2600 mg/kg Ludaško jezero, 1450 mg/kg Koviljsko-Petrovaradinski rit - lokacija Arkanj). Takođe ove koncentracije višestruko su veće i od nivoa verovatnog efekta (PEL) i interventne vrednosti po holandskoj klasifikaciji. Rezultati monitoringa 2008. godine ukazuju na smanjenje sadržaja bakra u sedimentu. Svi uzorci u ovom periodu bili su ispod nivoa verovatnog efekta (PEL), a od toga čak 75% uzoraka ispod kanadski teorijske vrednosti.

Ovi podaci ukazuju da se na ovim lokalitetima dešava dinamična promena u kvalitetu sedimenta, bilo da je sediment odnešen ili donešen usled promene vodostaja ili da se deo bakra ugradio u vegetaciju. Prema tome pre bilo kakve intervencije, pošto se radi o zaštićenim zonama potrebno je detaljnije ispitati ove lokalitete izborom većeg broja lokaliteta i praćenjem spoljnih uticaja. Tek nakon toga je opravdano preduzimati odgovarajuće mere zaštite.

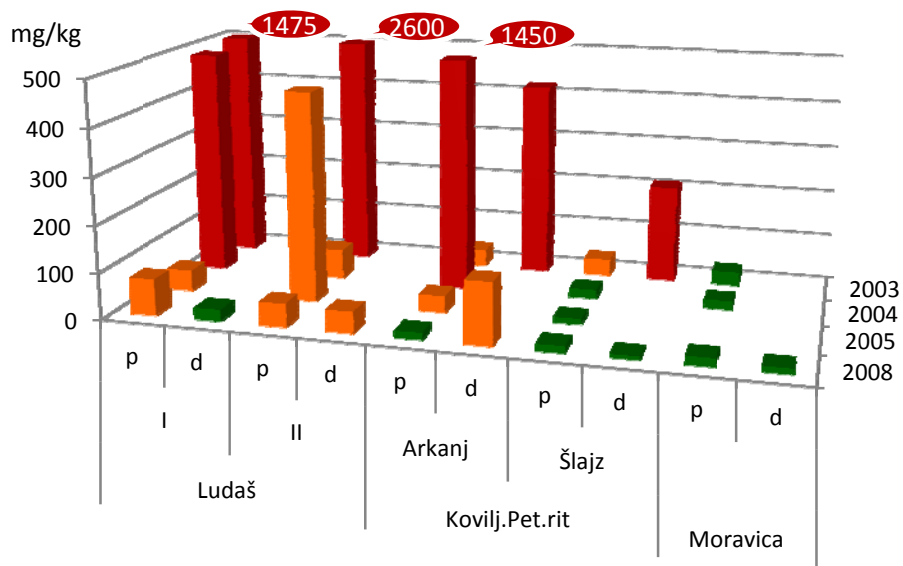
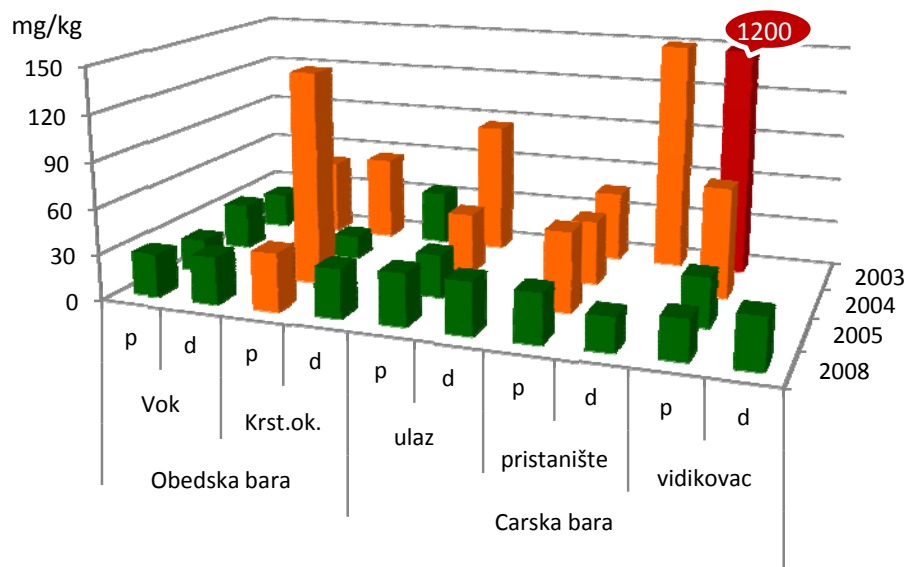
Prema našem zakonodavstvu MDK za bakar u zemljištu iznosi 100 mg/kg. Ova vrednost je viša u sedimentu Velikog Bačkog kanala, kanala Begej, dubinskog sedimenta kanala Kudoš, a kod zaštićenih zona kod dubinskog sedimenta Koviljsko-Petrovaradinskog rita (lokalitet Arkanj).

Sadržaj bakra kod zaštićenih zona se smanjio i u sedimentu i u vodenoj fazi u periodu od 2003. do 2008. godine ukazujući na pozitivan trend. Jedino su kod Velikog Bačkog kanala, Begeja kod Itebeja i kanala Kudoš detektovane visoke vrednosti bakra u sedimentu i nešto veće koncentracije u vodi. Na ostalim lokacijama nije uočeno istovremeno prekoračenje bakra u sedimentu i u vodi u periodu 2008-2009. godine.



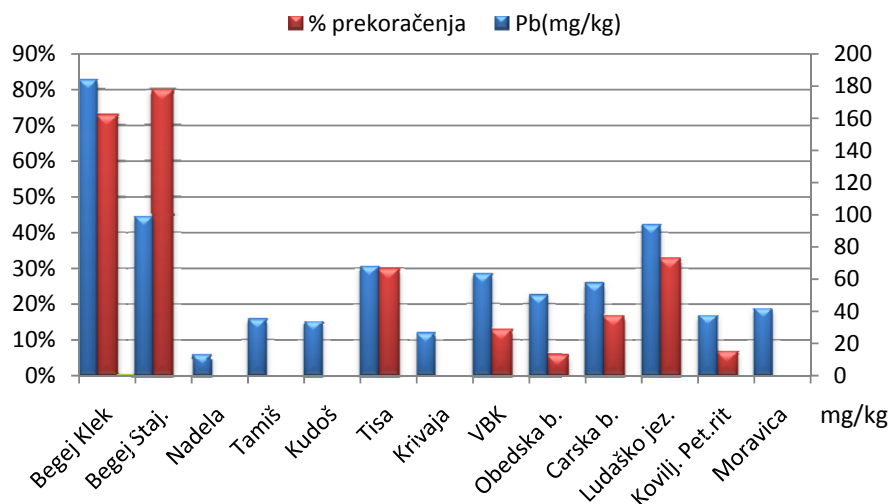


Slika 29. Klasifikacija sedimenta prema sadržaju Cu na osnovu kanadskih preporuka  
 ■ - bez uticaja; ■ - teorijski moguća vrednost uticaja; ■ - empirijski verovatna vrednost uticaja



Slika 30. Klasifikacija sedimenta prema sadržaja Cu na osnovu kanadskih preporuka za ispitivane lokalitete u zaštićenim zonama i akumulacijama  
 ■ - bez uticaja; ■ - teorijski moguća vrednost uticaja; ■ - empirijski verovatna vrednost uticaja

Problem povišenih koncentracija olova u sedimentu (slika 31) i prekoračenja ekotoksikološki verovatne vrednosti uticaja (> 60%) uočen je na Begeju. Nešto manji uticaj je bio na Tisi i Ludaškom jezeru, a najmanji uticaj od ispitivanih lokaliteta je bio u Obedskoj bari, Koviljsko-Petrovardinskom ritu i Velikom Bačkom kanalu. Dobijeni podaci ukazuju da je poreklo olova najverovatnije od saobraćaja i upotrebe olovnog benzina. Olovo je detektovano na lokacijama koje su pod uticajem plovila i uticajem gradskih otpadnih voda gde olovo dospeva spiranjem sa kolovoza. Na primer, u nekim slučajevima trećinu protoka Begeja čine otpadne vode grada Temišvara ili npr. Koviljsko-Petrovaradinski rit koji je pod uticajem gradskih otpadnih voda Novog Sada i Dunava gde je intezivan rečni saobraćaj ili jezero Ludaš koji je pod uticajem gradskih otpadnih voda Subotice.



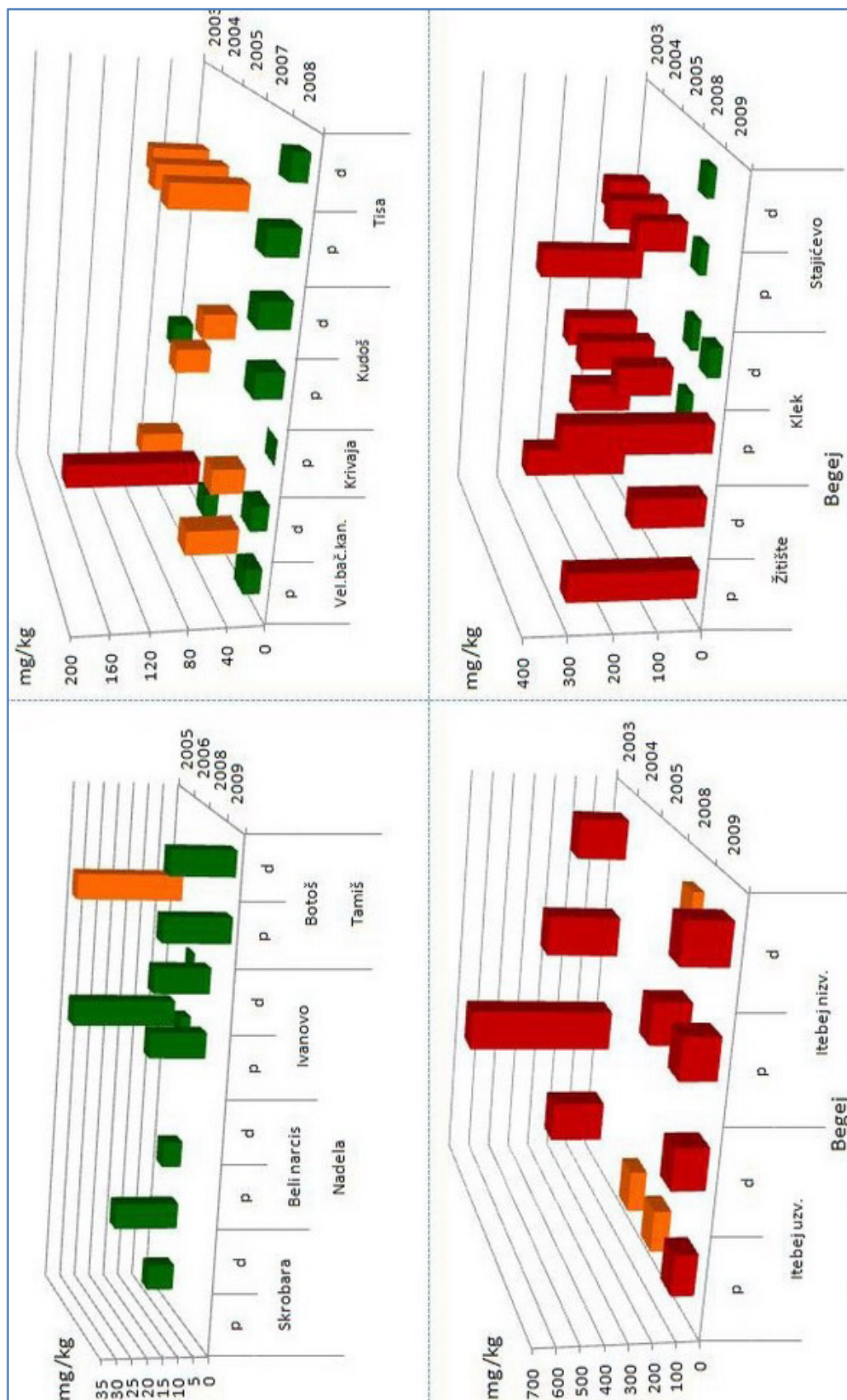
Slika 31. Prosečan sadržaj olova i procenat prekoračenja ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja

Sadržaj olova u sedimentu vodotokova (slika 32) je bio između 3,4 mg/kg (Nadela ustava Ivanovo 2006. - dubinski) do 340 mg/kg (Begej, nizvodno od ustave Itebej 2003. - površinski). Samo kod sedimenta kanala Begej (uzvodno od ustave Itebej 2003. godine), detektovana je znatno veća koncentracija olova od 680 mg/kg, što može da bude slučaj uzorkovanja tzv. vruće tačke tj. mesta koje je zbog nehomogenosti sedimenta sadržalo visok sadržaj olova. Pošto se radi o lokalitetu koji je uzvodno od ustave, taj sediment je tokom promene režima vodostaja kanala Begej (otvaranja ustave) transportovan nizvodno duž kanala. U 2009. godini na tom lokalitetu detektovan je niži sadržaj olova od 100 mg/kg (površinski uzorak) i 148 mg/kg (dubinski uzorak). U 53% ispitivanih lokacija sadržaj olova je bio iznad kanadski teorijske vrednosti, a u 38% ta vrednost je bila iznad nivoa verovatnog efekta (PEL). Prema holandskom sistemu klasifikacije, izuzev sedimenta Begeja (uzvodno od ustave Itebej 2003. godine) koji je klasifikovan kao izuzetno zagađen olovom (klasa 4), svi uzorci sedimenta se klasifikuju kao nezagađeni ili neznatno zagađeni (klasa 0 i 1).

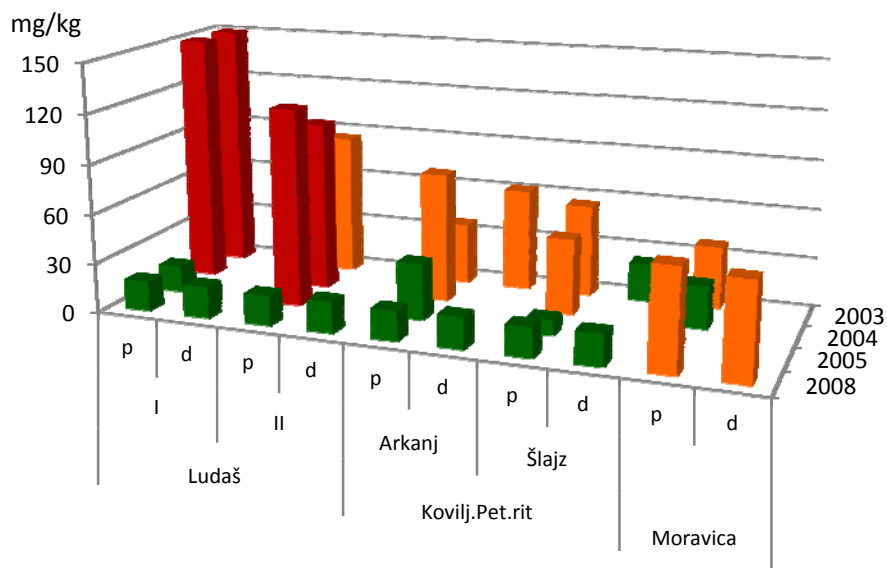
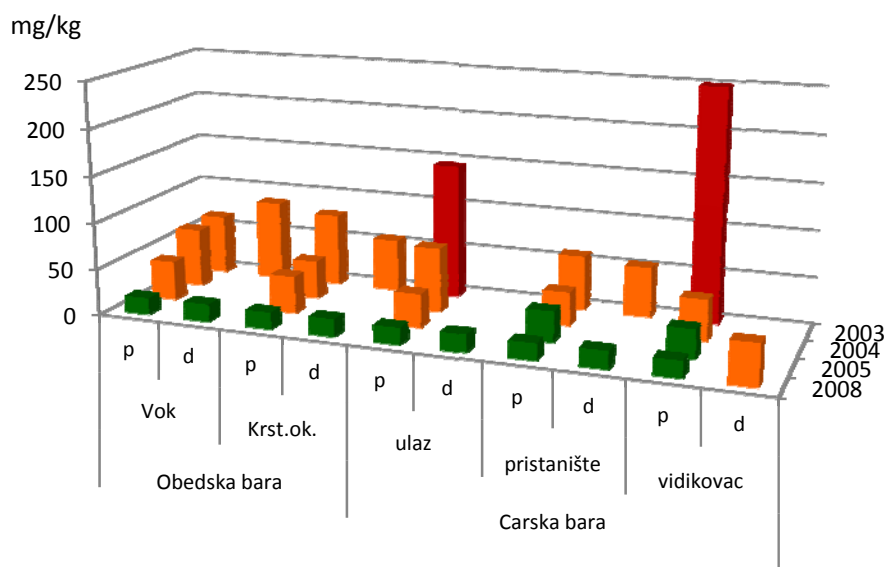
Usled neslaganja u klasifikaciji korištenih metoda, jedino se za sediment kanala Nadele može tvrditi da se radi o sedimentu koji nije zagađen olovom i kao takav ne može ispoljiti negativan efekat po vodeni ekosistem.

Sadržaj olova u zaštićenim zonama i akumulacijama (slika 33) u 89% slučajeva kretao se u opsegu od 18 mg/kg do 86 mg/kg. Nešto veće koncentracije (od 103 mg/kg do 270 mg/kg) detektovane su na lokaliteima Carske bare (2003. godine) i jezera Ludaš. Prema kanadskim preporukama na 55% ispitivanih lokacija sadržaj olova je bio iznad ISQGs vrednosti, a u 11% iznad PEL vrednosti, dok je prema holandskoj klasifikaciji u svim slučajevima sediment definisan kao nezagađen ili neznatno zagađen (klasa 0 i 1).

MDK za olovo u zemljištu jednak je 100 mg/kg. Veći sadržaj olova od MDK za zemljište određen je u kod sedimenta kanala Kudoš i kanala Begej na svim lokacijama izuzev kod ustave Stajićevo.



Slika 32. Klasifikacija sedimenta prema sadržaju Pb na osnovu kanadskih preporuka  
 ■ - bez uticaja; ■ - teorijski moguća vrednost uticaja; ■ - empirijski verovatna vrednost uticaja

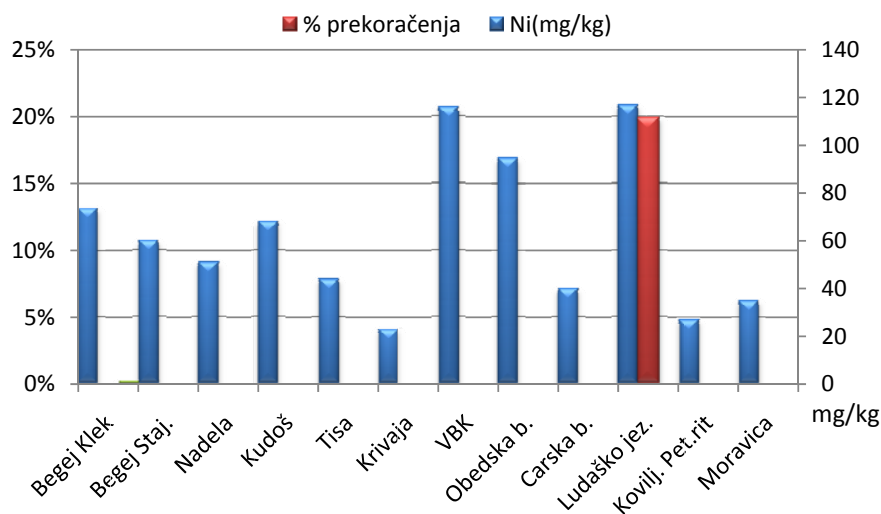


Slika 33. Klasifikacija sedimenta prema sadržaja Pb na osnovu kanadskih preporuka za ispitivane lokalitete u zaštićenim zonama i akumulacijama  
 ■- bez uticaja; ■- teorijski moguća vrednost uticaja; ■- empirijski verovatna vrednost uticaja

Generalno, ako bi se posmatrao sadržaj olova u poslednjim serijama merenja 2008-2009. godina, može se zaključiti da u vodi i u sedimentu (prema holandskoj klasifikaciji) olovo ne predstavlja rizik po akvatični ekosistem na ispitivanim lokacijama.



Problem nikla detektovan je jedino u sedimentu jezera Ludaš gde oko 20% ispitivanih uzoraka prekoračuje ekotoksikološki značajnu vrednost pri kojoj su negativni efekti očekivani (slika 34). Visok prosečan sadržaj nikla detektovan je u sedimentu Obedske bare i Velikog Bačkog kanala, ali su varijacije izmerenih vrednosti tokom ispitivanog perioda bile male, pa ni jedna vrednost nije prekoračila ekotoksikološki značajnu vrednost uticaja.



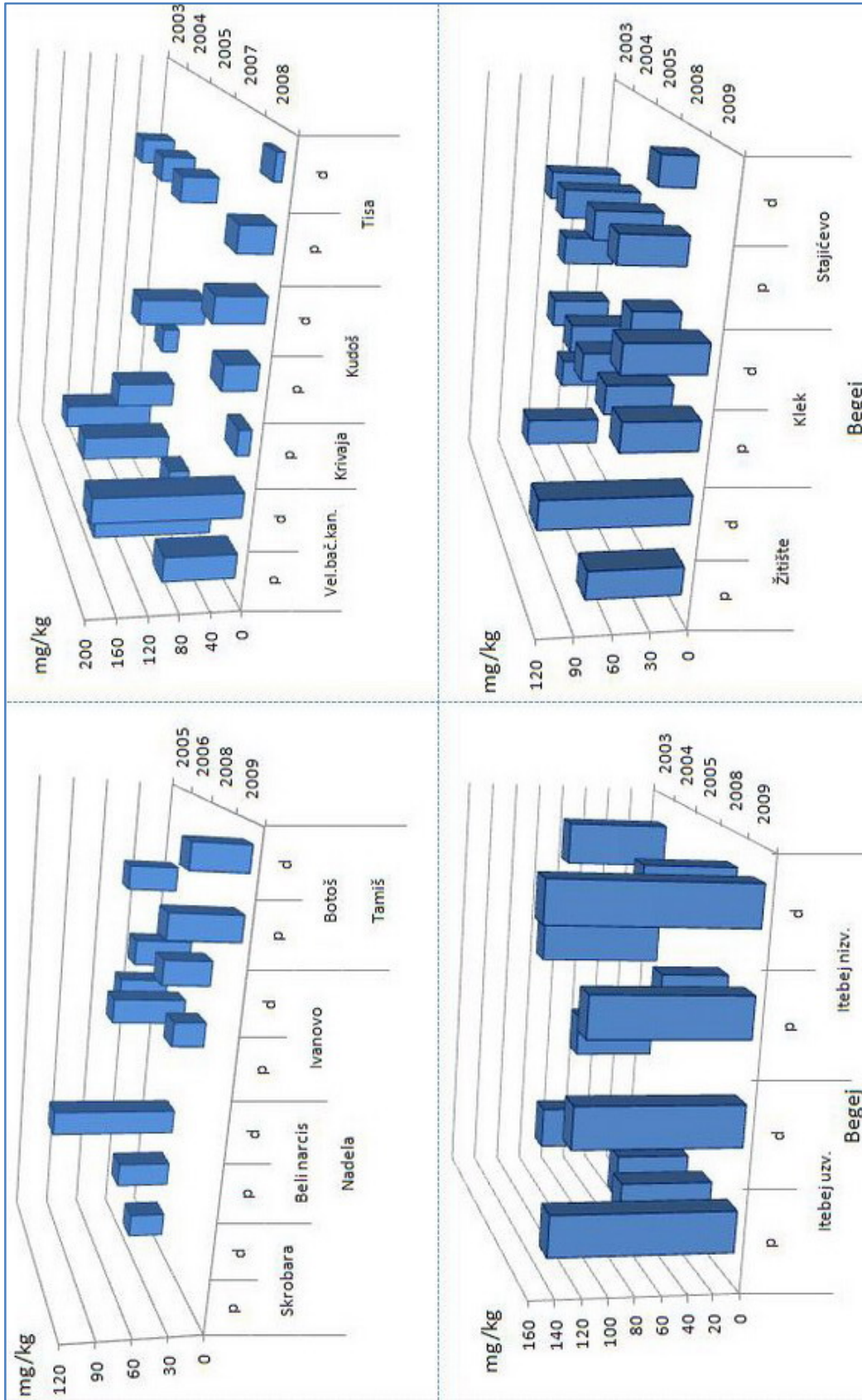
Slika 34. Prosečan sadržaj nikla i procenat prekoračenja ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja

U sedimentu vodotokova Vojvodine sadržaj nikla se kretao u opsegu od 10 mg/kg (Tisa 2008. - dubinski) do 193 mg/kg (Veliki Bački kanal 2008. - dubinski). Kanadskim preporukama nisu definisane granične vrednosti za sadržaj nikla (slika 35), dok je prema holandskoj klasifikaciji u periodu od 2006-2009. godine sediment u 70% uzoraka definisan kao zagađen (klasa 3), a u dva slučaja (Veliki Bački kanal 2008. - dubinski i 2007.- površinski), kao izuzetno zagađen (klasa 4+).

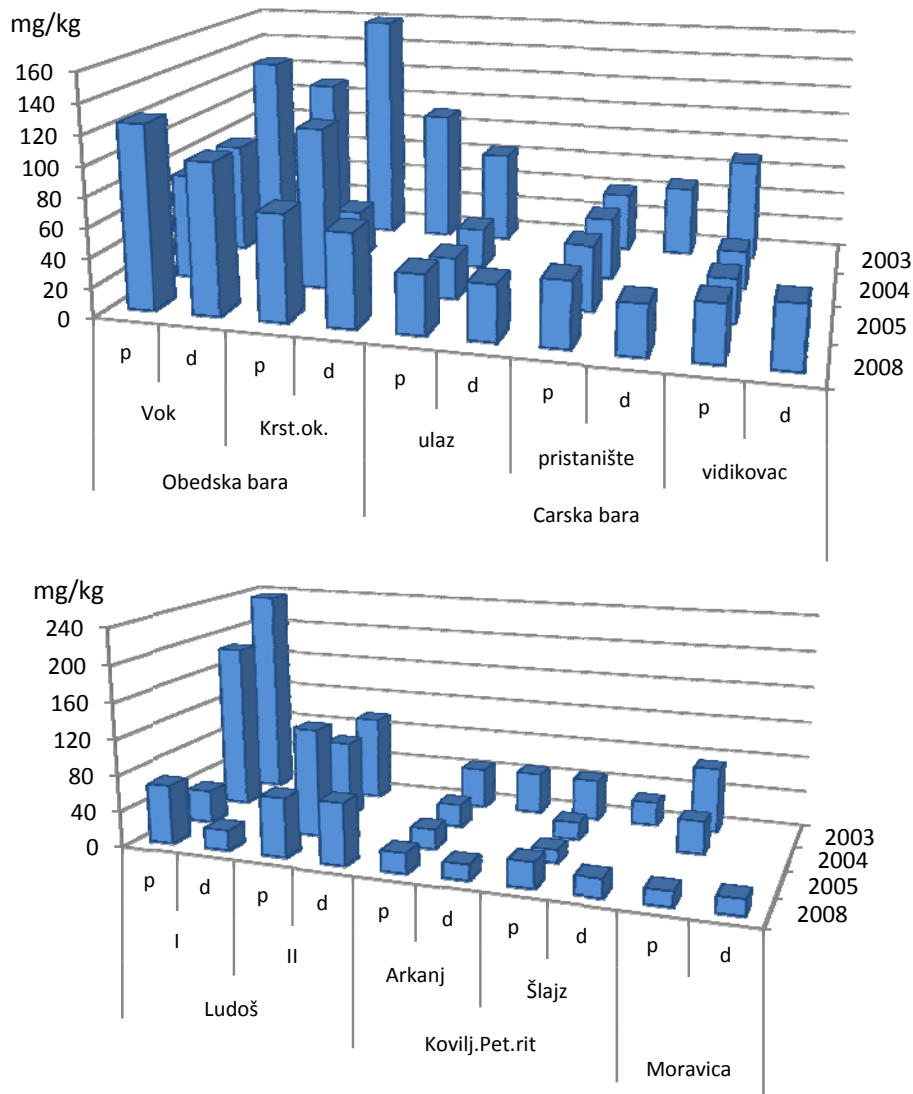
Sličan sadržaj nikla detektovan je i u sedimentu zaštićenih zona (slika 36). Koncentracije nikla kretale su se u opsegu od 14 mg/kg do 185 mg/kg od čega su koncentracije iznad 100 mg/kg određene u sedimentu Obedske bare i jezera Ludaš. U 50% uzoraka u 2008. godini sediment je bio definisan kao zagađen (klasa 3), od čega su najveće koncentracije izmerene u sedimentu Obedske bare gde je sav sediment klasifikovan u 3 klasu.

Kada se uporedi sadržaj nikla u sedimentu sa MDK u zemljištu (50 mg/kg), veće vrednosti određene su kod sedimenta u Velikom Bačkom kanalu, Kudošu, Tamišu i Nadeli kod ustave Beli Narcis. Kod zaštićenih zona veće vrednosti određene su kod sedimenta Obedske bare i jezera Ludaš, zbog čega sediment sa ovih lokaliteta ne može da se deponuje na zemljište.

Iako je u 70% uzoraka vodotokova i 50% uzoraka zaštićenih zona sediment definisan kao zagađen (klasa 3), sadržaj nikla u vodi je nizak i izuzev vode u akumulaciji Moravica ne predstavlja rizik po akvatični ekosistem (vidi sliku 18).



Slika 35. Klasifikacija sedimenta prema sadržaju Ni na osnovu kanadskih preporuka



Slika 36. Klasifikacija sedimenta prema sadržaja Ni na osnovu kanadskih preporuka za ispitivane lokalitete u zaštićenim zonama i akumulacijama

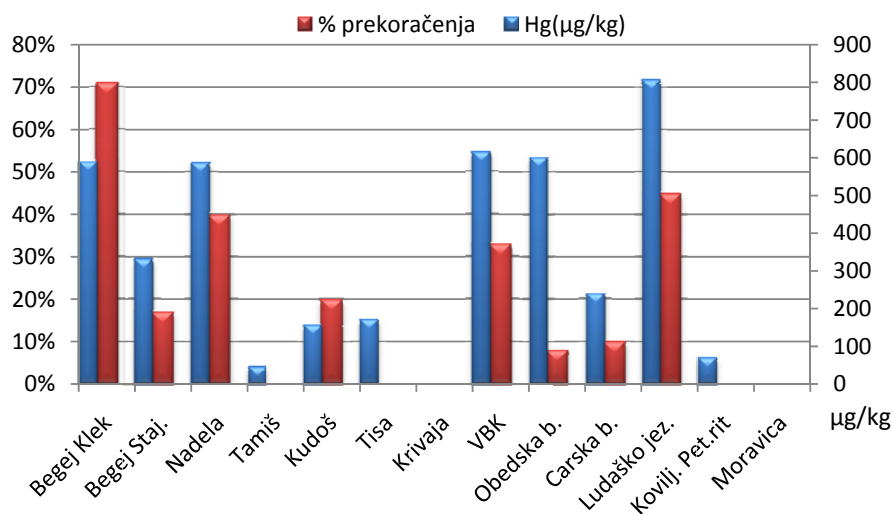
Sadržaj žive je povremeno prekoračio ekotoksikološki značajnu vrednost uticaja u sedimentima jezera Ludaš, Begeja, Nadele, Velikog Bačkog kanala, Kudoša, Obedske bare i Carske bare (slika 37). Najveći problem predstavlja u sedimentima Begeja, Nadele i Ludaškog jezera gde je u više od trećine ispitivanih uzoraka zabeleženo prekoračenje ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja.

Sadržaj žive u sedimentu vodotokova (slika 38) je bio u opsegu od 0,03 - 2,9 mg/kg. Na 64% lokacija sadržaj žive je bio iznad kanadski teorijske vrednosti, a u 38% ta vrednost je bila iznad nivoa verovatnog efekta (PEL). Prema holandskoj klasifikaciji tokom ispitivanja sadržaja žive u 2008. i 2009. godini, svi uzorci sedimenta definisni su kao nezagađeni (klasa 0 i 1).

I kod sedimenta zaštićenih zona i akumulacija (slika 39) sadržaj žive je bio sličan sadržaju žive u sedimentu vodotokova i kretao se u opsegu koncentracija 0,03 – 2,1 mg/kg. Jedino kod Obedske bare lokacija Vok u 2008. godini je detektovan povišen



sadržaj žive od 5,4 mg/kg i prema holandskoj klasifikaciji ovaj sediment je definisan kao zagađen (klasa 3).

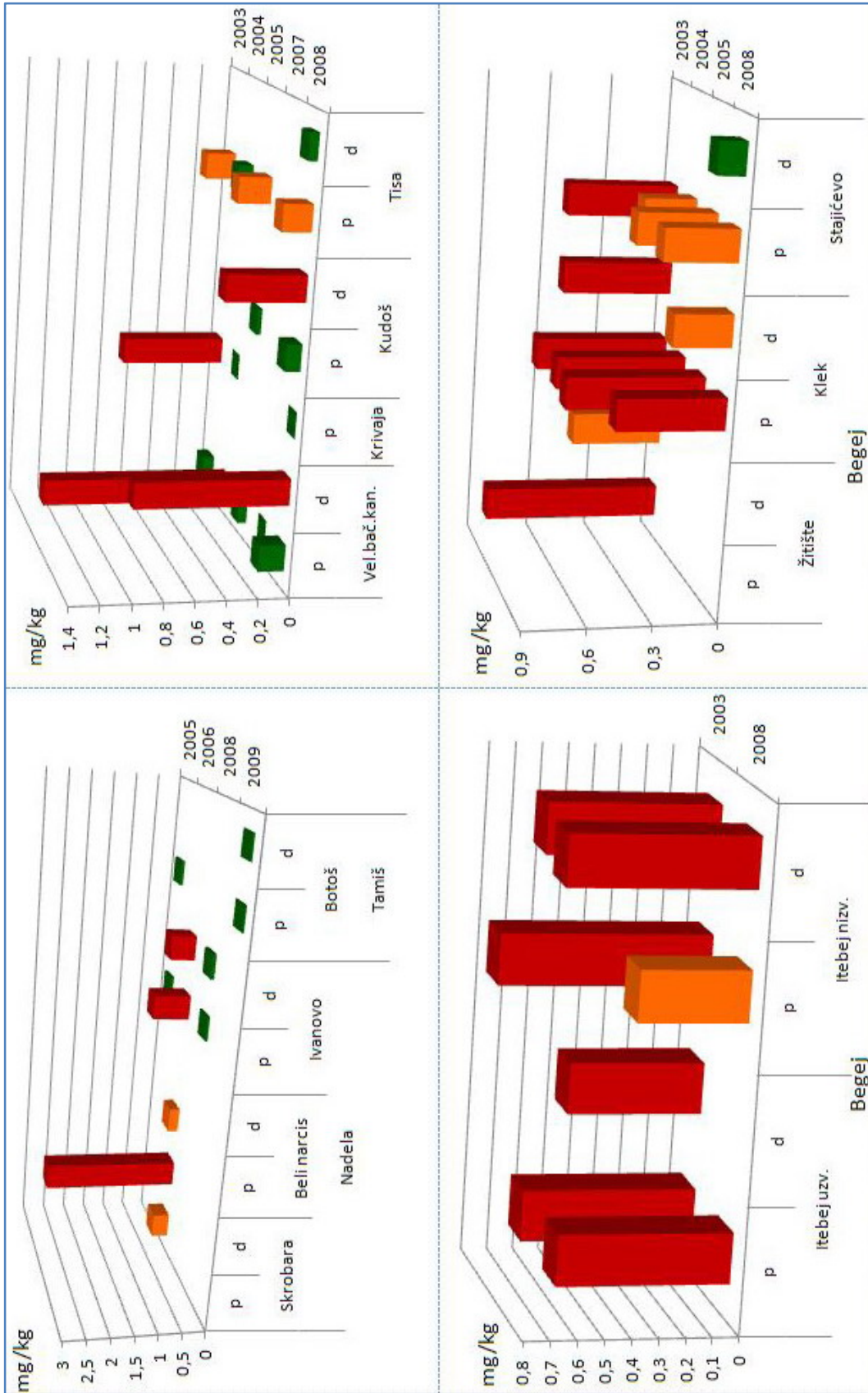


Slika 37. Prosečan sadržaj žive i procenat prekoračenja ekotoksikološki značajne vrednosti uticaja

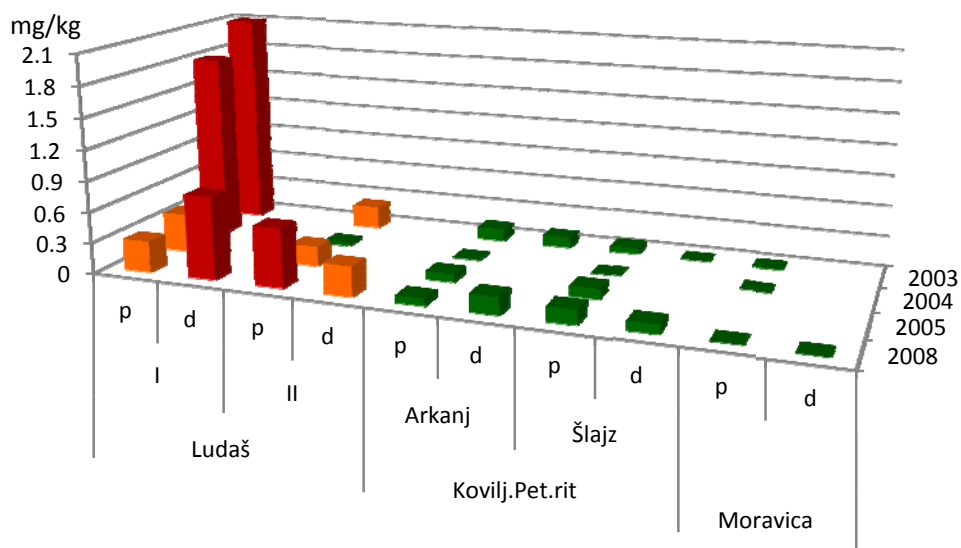
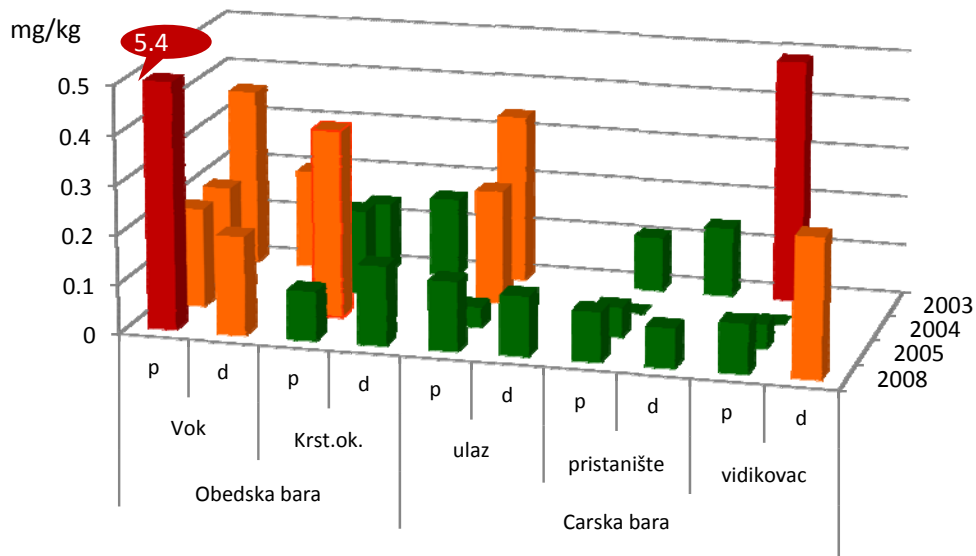
U 2008. i 2009. godini dubinski sediment jezera Ludaš (lokacija I) i sedimenta Obedske bare (lokacija Vok) su klasifikovani kao klasa 3, a na ostalim lokacijama sediment je klasifikovan kao nezagađen (klasa 0 i 1). Prema kanadskim preporukama na 37% ispitivanih lokacija sadržaj žive je bio iznad ISQGs vrednosti, a u 11% iznad PEL vrednosti. Najvećim delom radi se o uzorcima jezera Ludaš i Obedske bare sa lokacije Vok koji su najugroženiji u pogledu mogućih štetnih efekata koje može da ispolji živa iz sedimenta u vodenom ekosistemu. MDK za živu u zemljištu prema našem propisu iznosi 2 mg/kg. Ova vrednost prekoračena je kod sedimenta kanala Nadela ustava Skrobara 2006. godine i kod sedimenta Obedske bare - Vok.

Ako se uzme u obzir da u vodi u više od 90% uzoraka nije detektovana živa, jasno je da ona najveći problem predstavlja kao polutant u sedimentu, odakle može da se oslobodi ili da uđe u lanac ishrane putem riba i na taj način ispolji svoje negativne efekte.

Na osnovu dobijenih rezultata sadržaja metala u vodi i sedimentu, može se zaključiti da su metali dominantno prisutni u sedimentu. Posmatrano sa aspekta ispitivanja u periodu od 2008-2009. godine, u svakom vodotoku i zaštićenoj zoni postoji lokacija u kojoj je sediment barem po jednom metalu klasifikovan (holandski sistem klasifikacije sedimenta) kao zagađen (klasa 3) ili izuzetno zagađen sediment (klasa 4). Generalno, metali pokazuju veliku tendenciju vezivanja za suspendovane materije i na taj način putem sedimentacije akumuliraju se u sediment. Ovako zagađen sediment metalima, predstavlja neku vrstu „vremenske bombe“ jer se posredstvom (mikro)bioloških i fizičko-hemijskih promena metali mogu vratiti u vodenu sredinu i direktno uticati na zagađenje celokupnog ekosistema. Zbog ovakvog utvrđenog zagađenja metalima, sediment će se u slučaju izmuljivanja morati čuvati u strogo kontrolisanoj izolovanoj deponiji ili će se morati primeniti odabrana remedacijona tehnologija i na taj način onemogućiti dalje širenje kontaminanata (metala) u okolinu.



Slika 38. Klasifikacija sedimenta prema sadržaju Hg na osnovu kanadskih preporuka  
 ■ - bez uticaja; ■ - teorijski moguća vrednost uticaja; ■ - empirijski verovatna vrednost uticaja



Slika 39. Klasifikacija sedimenta prema sadržaju Hg na osnovu kanadskih preporuka za ispitivane lokalitete u zaštićenim zonama i akumulacijama  
 ■- bez uticaja; ■- teorijski moguća vrednost uticaja; ■- empirijski verovatna vrednost uticaja

Neophodno je da se manipulacija sa sedimentom vrši na način da se u najvećoj mogućoj meri spreči readsorpcija i mobilnost metala u vodenu sredinu, zbog čega je izuzetno važno poznavati kvalitet sedimenta, tehniku koja se primenjuje za izmuljivanje kao i tehnologiju koja će se primeniti za remedijaciju.

Generalno, kvalitet sedimenata manjih vodotoka (Krivaja, Nadela, Kudoš, Veliki Bački kanal i Begej) je lošiji u odnosu na ostale ispitivane vodotoke jer su oni u većoj meri pod direktnim ili indirektnim uticajem neprečišćenih ili delimično prečišćenih otpadnih voda, a imaju manji potencijal za samoprečišćavanje. Visok sadržaj toksičnih metala posledica su ispuštanja neprečišćenih ili delimično prečišćenih industrijskih i komunalnih otpadnih voda, ali i korozije metalnih struktura i konstrukcija, uticaja

otpadnih voda sa farmi (Cu, Zn), uticaja difuznih izvora, pre svega poljoprivrede (Cd), kao i saobraćaja (Pb).

#### **4.1.3. Procena dostupnosti metala u sedimentu za odabranu lokaciju**

Na osnovu napred navedenih podataka za ispitivanje procene dostupnosti metala u sedimentu odabran je sediment iz Velikog Bačkog kanala kao jedan od najzagađenijih vodotoka. Za ova istraživanja odabrana je deonica od triangla (ušće kanala DTD „Vrbas-Bezdan“ u kanal DTD „Bečej-Bogojevo“) do 6 rečnog kilometra (ustava Vrbas). Na ovoj deonici na osnovu ranijih ispitivanja (<http://www.vodevojvodine.com/index.php?cid=15&scid=132&stid=305&lang=sr>) procenjen je sadžaj sedimenta od 400.000 m<sup>3</sup>. Za kriterijum kvaliteta odabran je holandski sistem klasifikacije sedimenta, kanadske preporuke, kao i naš pravilnik o MDK metala u zemljištu, a za procenu potencijalne mobilnosti i biodostupnosti metala u sedimentu odabrana je metoda modifikovane BCR sekvencijalne procedure, sadržaj kiselo volatilnih sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM) i sadržaj metala u pornoj vodi. Distribucija metala u različitim fazama prema proceduri sekvencijalne ekstrakcione procedure daje indicaciju o njihovoj dostupnosti i daje mogućnost procene rizika vezano za njihovo prisustvo u akvatičnoj sredini.

Podaci o pseudo-ukupnom sadržaju metala ne pružaju jasnu sliku o potencijalnoj mobilnosti, toksičnosti i biodostupnosti. Na osnovu kanadskih preporuka ukazuje se na verovatan negativan efekat kao sinteza informacija koje se odnose na koncentracije jedinjenja ili elemenata u sedimentu i negativnom biološkom efektu koji je nastao usled izloženosti datim jedinjenjima ili elementima. Sa druge strane, holandska klasifikacija pored stepena kontaminacije, ukazuje na dalji način manipulacije sedimentom. Dakle, samo na osnovu pseudo-ukupnog sadržaja metala ne može se definisati uniformna vrednost zagađenja sedimenta, jer mobilnost i biodostupnost (pa i toksičnost) sedimenta varira u zavisnosti od toga za koju su fazu u sedimentu metali vezani.

Poznato je da različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupan sadržaj metala (*Di Toro i dr., 1990*). Kiseli-volatilni sulfid (acid-volatile sulfide - AVS) ima svojstva da sa nekoliko metalnih katjona (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) gradi visoko nerastvorna jedinjenja, koja se smatraju bionedostupnim, zbog čega predstavlja jednu od najvažnijih hemijskih komponenata koja kontroliše aktivnost i dostupnost metala u pornoj vodi. Potvrđeno je da ovi metali (*Di Toro i dr., 1990*) ne pokazuju toksičnost sve dok se rezervoar sulfida ne potroši (dok molarna koncentracija metala “simultaneously extracted metals – SEM“ ne pređe molarnu koncentraciju sulfida). Dakle, potencijalna mobilnost i toksičnost sedimenta je direktno povezana sa odnosom  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  (*Di Torro i dr., 1992; Berry i dr., 1996; USEPA, 2001a; 2004*). Kada je odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$ , akutna toksičnost usled teških metala postaje malo verovatna. S druge strane, sediment se može smatrati potencijalno toksičnim kada je odnos  $> 1$  (*Di Toro i dr., 1990; Ankley i dr., 1996*).

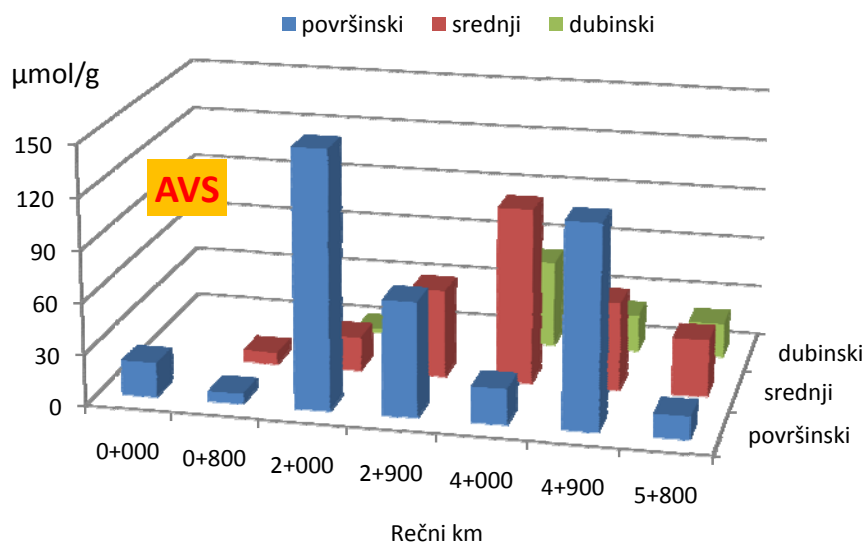
Podaci o sadržaju kiselo-volatilnih sulfida (AVS) u sedimentu Velikog Bačkog kanala prikazani su na slici 40, a u tabeli 11 prikazan je sadržaj simultano ekstrahovanih metala kao i parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu.

Tabela 11. Sadržaj SEM, AVS i parametara koji određuju biodostupnost metala u sedimentu

Mesto uzorkovanja	Simultano ekstrahirani metali (SEM) $\mu\text{mol/g}$					$\Sigma$ [SEM]	[AVS]	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
	Ni	Zn	Cu	Pb	Cd						
0+000 p	0,68	3,04	1,70	0,27	0,010	5,70	20,2	0,28	<0	11,7	0,10
0+800 p	0,66	2,27	1,22	0,20	0,007	4,36	5,92	0,74	<0	53,2	1,27
0+800 s	0,61	2,07	1,08	0,17	0,006	3,94	6,92	0,57	<0	41,3	1,20
2+000 p	2,78	15,8	7,60	0,85	0,038	27,1	149,9	0,18	<0	3,10	0,03
2+000 s	0,67	2,93	2,64	0,30	0,010	6,55	19,9	0,33	<0	17,7	0,22
2+000 d	0,50	1,10	0,62	0,18	0,005	2,40	2,30	1,04	0,01	173,9	1,91
2+900 p	1,67	6,20	2,50	0,50	0,014	10,9	66,8	0,16	<0	5,63	0,07
2+900 s	2,20	9,89	4,27	0,44	0,020	16,8	51,6	0,33	<0	8,80	0,04
4+000 p	2,53	16,3	8,30	0,50	0,026	27,6	20,8	1,33	6,8	18,7	0,21
4+000 s	1,75	11,5	5,39	0,81	0,027	19,5	102,8	0,19	<0	4,02	0,01
4+000 d	0,97	5,94	6,92	0,47	0,018	14,3	50,7	0,28	<0	7,90	0,04
4+900 p	0,93	10,3	9,70	0,006	0,076	21,0	118,1	0,18	<0	3,50	0,03
4+900 s	0,98	6,7	3,70	0,48	0,050	11,9	51,5	0,23	<0	7,33	0,07
4+900 d	0,39	3,8	5,70	0,47	0,053	10,4	21,8	0,48	<0	14,9	0,18
5+800 p	0,73	5,1	2,64	0,32	0,012	8,85	13,4	0,66	<0	29,1	0,25
5+800 s	0,61	4,3	2,30	0,26	0,009	7,44	33,3	0,22	<0	10,6	0,08
5+800 d	0,70	3,4	2,31	0,44	0,012	6,86	20,3	0,34	<0	22,6	0,22

[AVS] ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ );  $\Sigma$ [SEM] = SEM(Cd) + SEM(Cu) + SEM(Ni) + SEM(Pb) + SEM(Zn) ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ); R<sub>1</sub> =  $\Sigma$ [SEM]/[AVS]; R<sub>2</sub> =  $\Sigma$ [SEM]-[AVS]; R<sub>3</sub> = [Fe]/[AVS] i R<sub>4</sub> = [Mn]/[AVS]





Slika 40. Sadržaj AVS u sedimentu Velikog Bačkog kanala

Koncentracije AVS u uzorcima površinskog sedimenta kretale su se od 5,92  $\mu\text{mol/g}$  do 149,9  $\mu\text{mol/g}$ , u srednjem sloju od 6,92  $\mu\text{mol/g}$  do 102,8  $\mu\text{mol/g}$ , dok su u dubinskom sloju određene vrednosti od 2,3  $\mu\text{mol/g}$  do 50,7  $\mu\text{mol/g}$ . Prema literaturnim podacima (Howard i Evans, 1993; Hansen i dr., 1996; Peterson i dr., 1996; Yu i dr., 2001; Fang i dr., 2005), koncentracija AVS na površini sedimenta je niža nego u dubljim slojevima. Ova pojava objašnjava se blizinom granične površine sistema sediment-voda, gde se redoks-gradijent brzo menja i metal-sulfidni kompleksi (AVS/SEM) se mogu oksidovati usled procesa difuzije kiseonika, bioturbacije, advekcije ili resuspenzije.

Međutim, na profilima 2+000 km, 2+900 km i 4+900 km sadržaj AVS je veći u površinskom delu sedimenta nego u dubljem. Sadržaj rastvorenog kiseonika u vodi iznad sedimenta na ispitivanoj deonici kretala se u opsegu od 0-1 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  (Krčmar, 2006) i ukazuje na anaerobnu sredinu. U potpuno anaerobnoj sredini, veoma zagađenoj toksičnim metalima, oksidacija AVS uslovljena bioturbacijom ili prenosom kiseonika iz vodenog stuba u površinski sediment je otežana, zbog čega više koncentracije AVS u površinskom sedimentu mogu biti izazvane razlikama u dovođenju sumpora (najčešće u obliku sulfata) u gornje i donje slojeve sedimenta (Kuang-Chung i dr., 2001). Slične situacije zabeležene su i u nekim drugim ispitivanjima (Yu i dr., 2001; Machado, 2004). Generalno, izuzev lokacije 0+800, detektovan je visok sadržaj AVS (iznad 10  $\mu\text{mol/g}$ ), što ukazuje da se radi o anoksičnom sedimentu sa velikim kapacitetom za vezivanje metala.

U uzorcima sedimenta najveća vrednost detektovana je za SEM (Zn) u odnosu na ostale metale (1,1 – 16,28  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). SEM (Cu) detektovan je u nešto manjim vrednostima (0,62 – 8,3  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) zatim SEM (Ni), a vrednosti za SEM(Pb) i SEM(Cd) su znatno niže (<1  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). Na osnovu odnosa  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ , može se zaključiti da samo dubinski sediment na profilu 2+000 km i površinski sediment na profilu 4+000 km pripadaju grupi, sa verovatnim negativnim efektom na akvatični život (USEPA, 2004a) jer je kod njih  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ . Prema USEPA evaluaciji, kada je  $\Sigma[\text{SEM}]$ -

[AVS] veći od 5, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 1 (moguć negativan efekat na akvatični život), kada je između 0 i 5, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 2 (verovatan negativan efekat na akvatični život), a ako je odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  manji od 0, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 3 (bez negativnog efekta). Na osnovu primene ovakve ocene potencijalne toksičnosti metala, površinski sediment na profilu 4+000 pripada grupi 1, dubinski sediment na profilu 2+000 km pripada grupi 2, dok svi ostali uzorci pripadaju grupi 3.

Istraživanja su pokazala da postoje lokacije sa vrednostima SEM-AVS većim od 1 bez toksičnosti za bentičke organizme (*Grabowski i dr., 2001*). Pored toga, brojna istraživanja ukazuju da prisustvo drugih faza u sedimentu koje vezuju metale može uticati na to da odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  veći od 1 ne pokazuje povećanu toksičnost (*Ankley i dr., 1996; Leonard i dr., 1996*). Odnos Mn/AVS, a posebno Fe/AVS tabela 11, za uzorke 2+000 d i 4+000 p je znatno veći od odnosa drugih metala i AVS-a, pa čak i  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ . Ovo ukazuje da odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  može da preceni dostupnost metala usled visokog sadržaja Fe i Mn, tj njihovih različitih oblika koji mogu da vežu metale.

Pored oksid-hidroksida gvožđa i mangana i druge faze u sedimentu kao što su karbonati i organske materije mogu vezivati metale zbog čega je sekvencijalna ekstrakciona procedura poželjna kao dodatna metoda u proceni biodostupnosti metala, jer tek onda možemo zaista proceniti koliki je udeo metala vezan za najlakše biodostupne faze. Sa druge strane, sedimentni AVS sistem je visoko dinamičke prirode, sklon prostornim i vremenskim varijabilnostima, zbog čega usled remećenja sedimenta, vremenskih neprilika, promena u protoku i vodostaju (otvaranje ustave), izmuljivanja može doći do oksidacije AVS i oslobađanja metala koji su bili vezani. Na taj način remeti se ravnoteža u sistemu sediment/voda i povećava se biodostupnost metala.

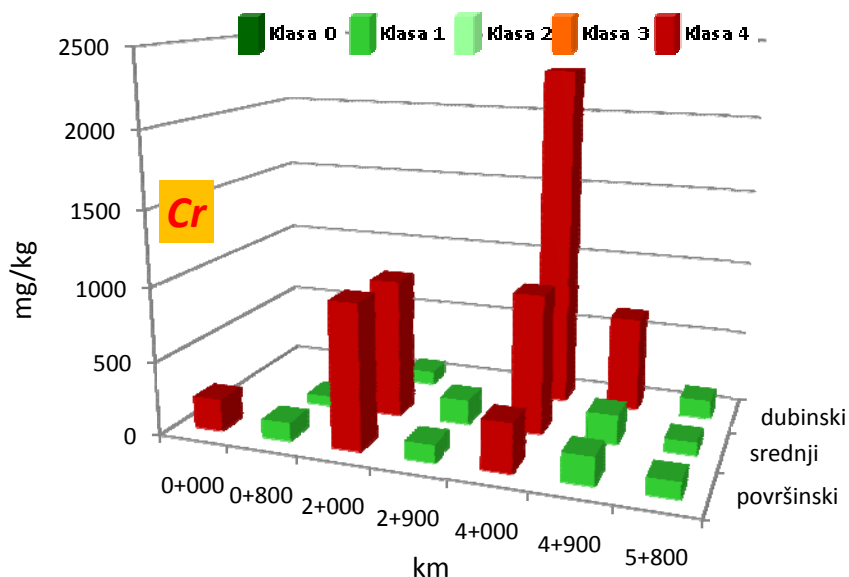
Sekvencijalna ekstrakciona procedura razdvaja metale na sledeće frakcije: faza rastvorna u kiselinama (RAS) koju čine izmenljivi metali i metali vezani za karbonate (najlakše dostupna, najmobilnija), redukovana faza (RED) koja sadrži metale vezane za hidratizane okside gvožđa i mangana (frakcija umereno mobilnih metala, oslobađaju se usled promene u redukcionim uslovima), oksidovana faza (OKS) koja predstavlja metale vezane za organsku materiju i sulfide (oslobađaju se pod oksidacionim uslovima), rezidualna faza (REZ) koja sadrži najmanje interesantne metale sa aspekta mobilnosti i potencijalne toksičnosti jer su to metali vezani za minerale. Kod procene rizika (KPR) daje predstavu o mogućem riziku primenom skale za procenat metala koji je prisutan u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji, odnosno u prvoj fazi modifikovane BCR procedure. Prema kodu procene rizika ako je procenat ove frakcije manji od 1% nema rizika za akvatične sisteme, 1-10% nizak rizik, 11-30% umeren rizik, 31-50% visok rizik i preko 50% veoma visok rizik (*Jain, 2004*).

U daljem tekstu biće prikazana horizontalna i vertikalna distribucija metala u sedimentu, a njegov kvalitet je određen na osnovu holandskog sistema klasifikacije (tabela P-2 u prilogu), kanadskih preporuka, MDK metala u zemljištu i sekvencijalne ekstrakcione procedure.

Sadržaj hroma u sedimentu Velikog Bačkog kanala i procena njegovog kvaliteta prikazan je na slici 41. Najveće koncentracije hroma u sedimentu su detektovane na profilima 0+000 km, 2+000 km (izuzev dubinskog uzorka), 4+000 km kao i u dubinskom sedimentu na profilu 4+900 km. Na ovim lokacijama sediment je kalsifikovan u klasu 4 prema holandskom sistemu klasifikacije. Na ostalim profilima sediment se prema sadržaju hroma klasifikuje kao neznatno zagađen (klasa 1). Prema kanadskim preporukama samo kod dva uzorka nije prekoračena PEL vrednosti i može se zaključiti da je verovatan negativan efekat ovog metala u ispitivanim uzorcima.



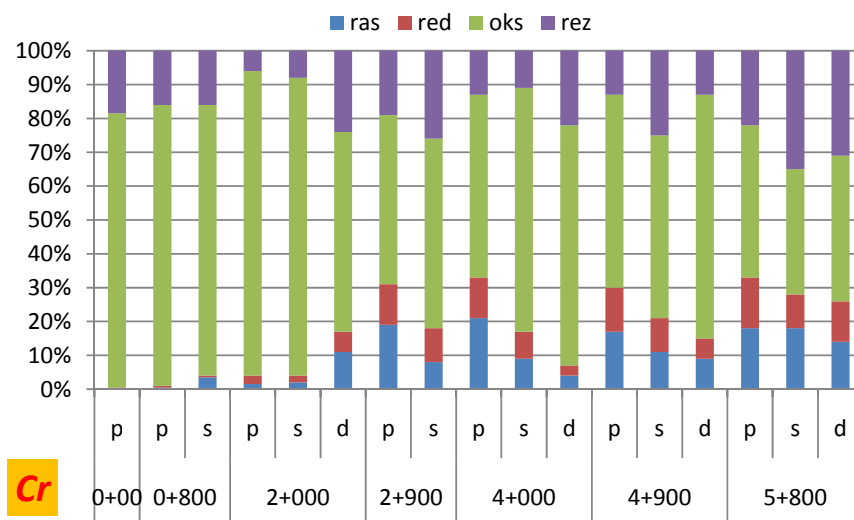
MDK za hrom u zemljištu prema našem propisu iznosi 100 mg/kg i prekoračen je u 82% uzoraka zbog čega se ne može razmatrati njegovo odlaganje na zemljište bez adekvatne zaštite okoline od zagađenja.



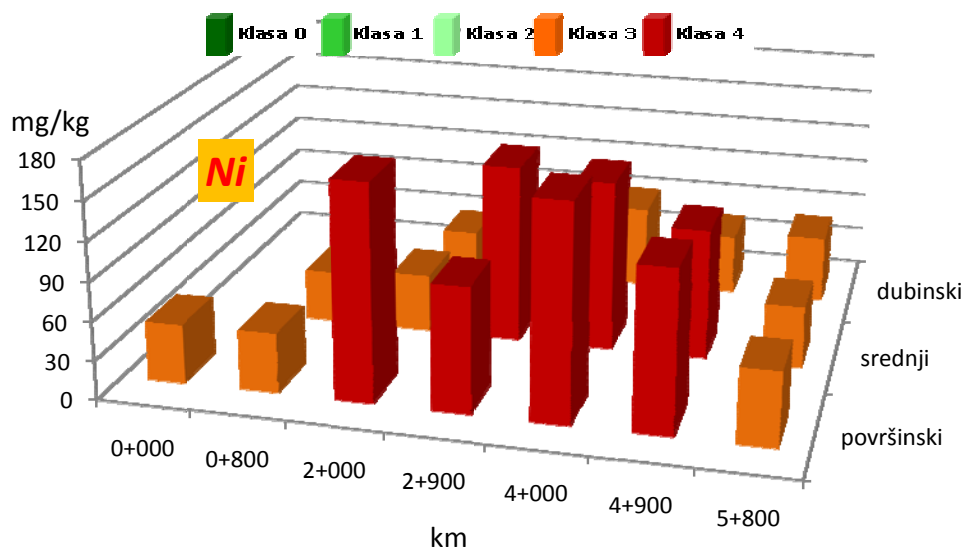
Slika 41. Kvalitet sedimenta Velikog Bačkog kanala na osnovu sadržaja hroma

Prema podacima sekvencijalne ekstrakcione procedure hrom je dominantno vezan za oksidovanu fazu (slika 42), što je i u skladu sa literaturnim podacima (Davidson i dr., 1994; Fytianos i Lourantou, 2004). Kod sedimenta na profilu 5+800 km procenat zastupljenosti u oksidovanoj fazi bio je nešto niži od 37% do 45%, dok je u uzorcima na ostalim profilima iznosio od 50% do 90%. Osim oksidovane faze, hrom je u značajnom procentu (6-35%) vezan u rezidualnoj fazi za aluminosilikatne minerale, zbog čega se smatra da je mala verovatnoća da će hrom iz ove faze biti oslobođen u vodenu fazu. U rastvornoj fazi hrom se nalazio procentualno od 0,2% do 21%. Kao i kod nikla (vidi sliku 44), najveći udeo hroma u rastvornoj fazi detektovan je kod površinskog sedimenta na profilu 4+000 što je u skladu sa rezultatima [SEM]/[AVS] analize. Na osnovu KPR u 47% uzoraka sedimenta postoji umeren rizik, dok kod ostalih uzoraka nepostoji rizik ispoljavanja negativnih efekata hroma u akvatičnom ekosistemu.

U pogledu sadržaja nikla (slika 43) sediment Velikog Bačkog kanala na svim profilima duž ispitivanih 6 km, se definiše kao zagađen (3 klasa) i izuzetno zagađen (klasa 4) prema holanskoj klasifikaciji sedimenta. Na osnovu sadržaja nikla može se zaključiti da je najveće zagađenje na delu kanala od 2+000 do 4+900 km i to u površinskom sedimentu, dok po dubini sedimenta zagađenje neznatno opada. MDK za nikal u zemljištu prema našem propisu iznosi 50 mg/kg i prekoračen je u 59% uzoraka.



Slika 42. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u sedimentu za hrom

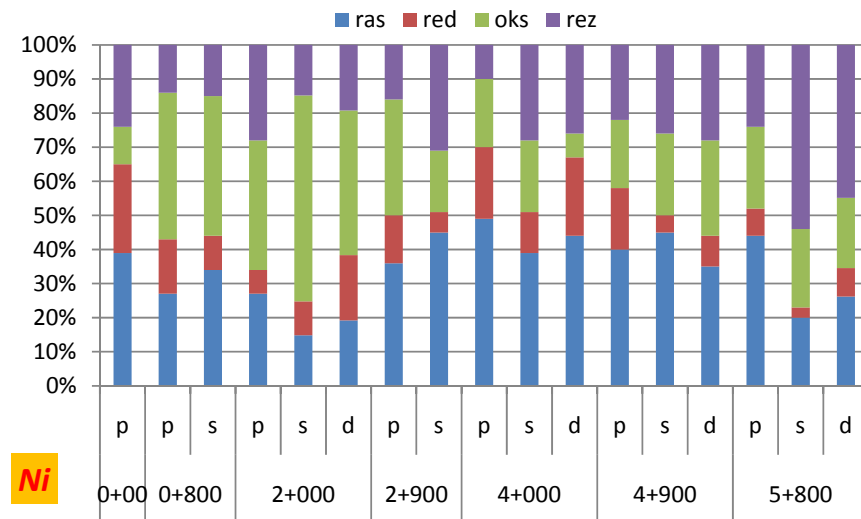


Slika 43. Sadržaj nikla u sedimentu Velikog Bačkog kanala

Prema sekvencijalnoj ekstrakcionoj proceduri nikal je metal koji je u visokom procentu (od 15% do 40%) zastupljen u rastvornoj fazi (slika 44).

Na osnovu koda procene rizika (KPR) u 35% uzoraka sedimenta postoji umeren rizik, a kod preostalih 65% visok rizik za akvatične sisteme u pogledu nikla. Visok sadržaj nikla u izmenljivoj frakciji i frakciji vezanoj za karbonate ukazale su i druge studije (Bronwyn i dr.,2008). Najveći sadržaj nikla u labilnoj fazi (najveći rizik) određen je u površinskom sedimentu na profilu 4+000 što je u skladu sa ocenom potencijalne toksičnosti metala na osnovu odnosa  $\Sigma[SEM]/[AVS]$ . U najvećem broju uzoraka (82 %) detektovan je visok sadržaj nikla u oksidovanoj fazi (od 20% do 61%),

što je očekivano, s obzirom na visok sadržaj AVS koji je detektovan u sedimentu Velikog Bačkog kanala. Nešto manji sadržaj nikla vezan je za rezidualnu fazu (10% - 54%), a najmanji udeo nikla je u redukovanoj fazi (3% - 26%).



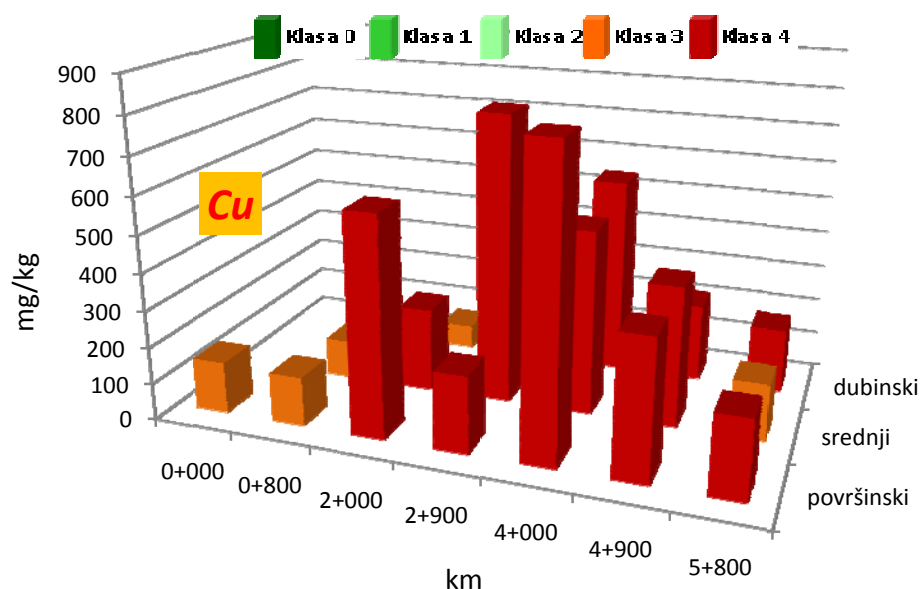
Slika 44. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u sedimentu za nikel

Slično sadržaju nikla visok sadržaj detektovan je i u slučaju bakra (slika 45). Na delu kanala od 2+000 km pa do 5+800 km (ustava) sediment se klasifikuje kao izuzetno zagađen (klasa 4), dok je na delu od 0+000 km (ušće, triangl) do 0+800 km sadržaj bakra nešto niži pa se sediment definiše kao zagađen (klasa 3) prema holadskoj klasifikaciji sedimenta. Sadržaj bakra je bio iznad nivoa verovatnog efekta (PEL) u 65% uzoraka, dok je kod svih uzoraka bio iznad privremene preporuke kvaliteta sedimenta – ISQGs. Izuzev profila na 2+900 km, može se primetiti blago opadanje sadržaja bakra po dubini, što može da ukaže na skorašnje zagađenje bakrom. MDK za bakar u zemljištu iznosi 100 mg/kg i ta vrednost prekoračena je kod svih uzoraka sedimenta izuzev dubinskog na profilu 2+000 km.

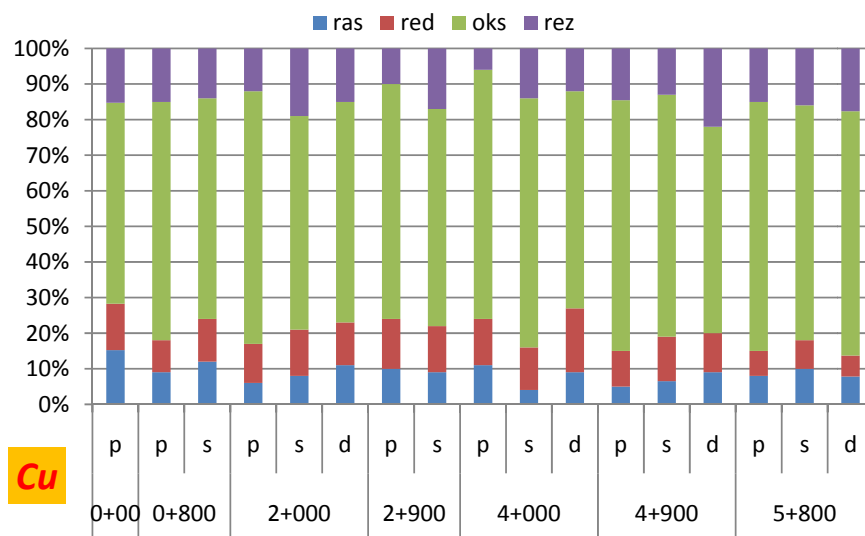
Najveći udeo bakra u sedimentu (slika 46) je u oksidovanoj fazi (od 52% do 71%). Visok sadržaj bakra u oksidovanoj fazi ukazuje na visok afinitet vezivanja za organsku materiju i sulfide (Tokalioglu i dr., 2000; Chartier i dr., 2001; Jain, 2004; Morillo i dr., 2004; Caplat i dr., 2005). Takođe niska rastvorljivost CuS ( $K_{sp}=10^{-36}$ ) i visok sadržaj AVS u sedimentu mogu objasniti dominaciju bakra u oksidovanoj fazi, što takođe ukazuju i podaci iz literature (Kelderman i Osman, 2007). I pored toga, bakar je prisutan u rastvornoj fazi (od 4-14%) i na osnovu KPR u 23% uzoraka ukazuje na umeren rizik.

Sadržaj cinka (slika 47) kretao se od niskih koncentracija (209 mg/kg na profilu 0+800 km) do visokih koncentracija (1450 mg/kg na profile 4+000 km). Prema holadskoj klasifikaciji kvalitet sedimenta se kreće od neznatno zagađenog (klasa 1 i 2) za sediment na delu od 0+000 km do 0+800 km, do zagađenog (klasa 3) za 5+800 km i izuzetno zagađenog (klasa 4) na delu od 2+000 km do 4+900 km. Takođe i u slučaju cinka uočen je porast koncentracija u površinskom sedimentu, što je naročito izraženo na profilu 2+000 km. Prema kanadskim preporukama u 53% uzoraka koncentracija

cinka je bila iznad PEL vrednosti od 315 mg/kg, a u isto toliko uzoraka prekoračena je i MDK vrednost za cink u zemljištu koja iznosi 300 mg/kg.



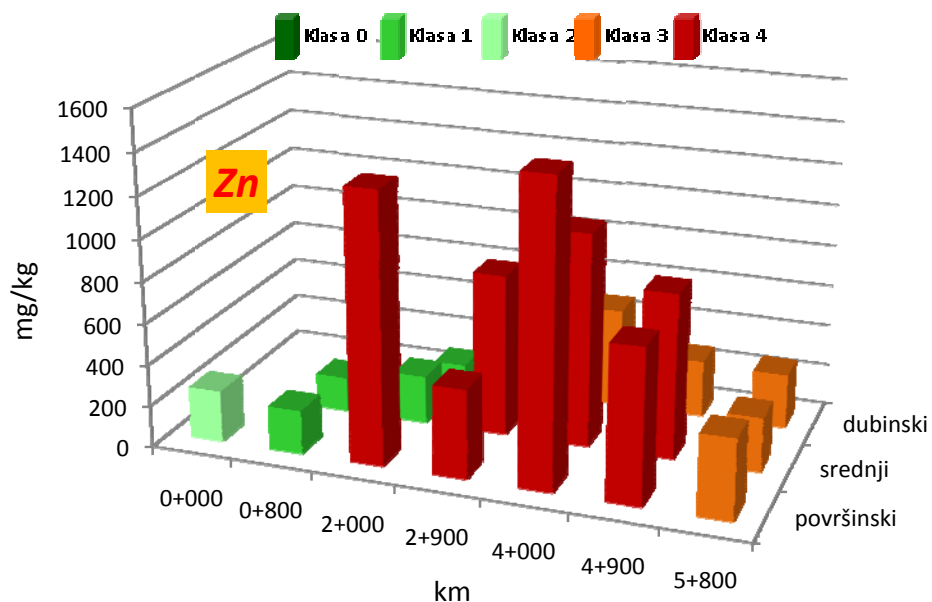
Slika 45. Sadržaj bakra u sedimentu Velikog Bačkog kanala



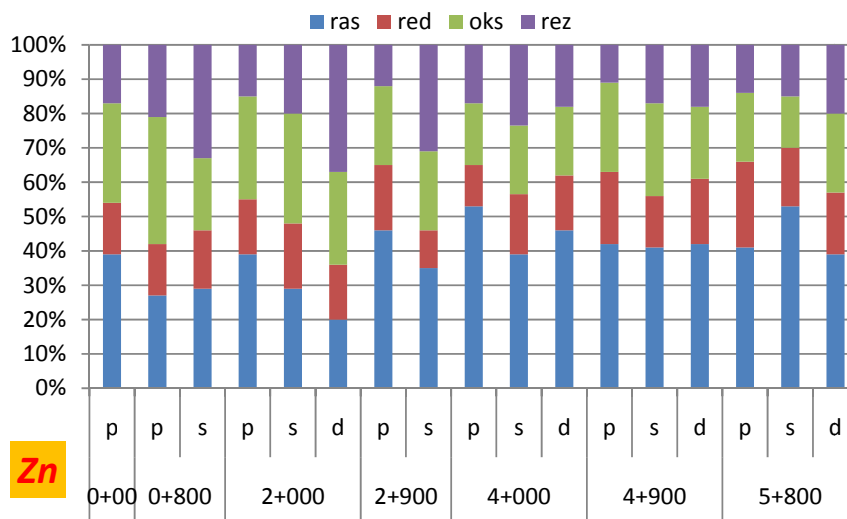
Slika 46. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure u sedimentu za bakar

Slično sadržaju nikla, cink je dominantno vezan u rastvornoj fazi (od 20% do 53%), za karbonate i kao takav je najmobilniji i najdostupniji (slika 48). Prema kodu procene rizika u 23% uzoraka sediment je sa umerenim rizikom, u 65% uzoraka sa visokim rizikom, dok je kod uzoraka sedimenta na profilima 5+800 s i uzorka 4+000 p

sadržaj cinka bio iznad 50% zbog čega su definisani kao veoma visoko rizični po vodeni ekosistem. U ostale tri frakcije cink se nalazi u približno podjednakim udelima. U redukovanoj fazi od 11% do 25%, u oksidovanoj fazi od 15% do 37% i rezidualnoj od 11% do 37%. Manji udeo cinka u oksidovanoj fazi (vezan za organske materije i sulfide) u odnosu na olovo, bakar i kadmijum, može se objasniti i većom konstantom rastvorljivosti ZnS u odnosu na konstante PbS, CuS i CdS.

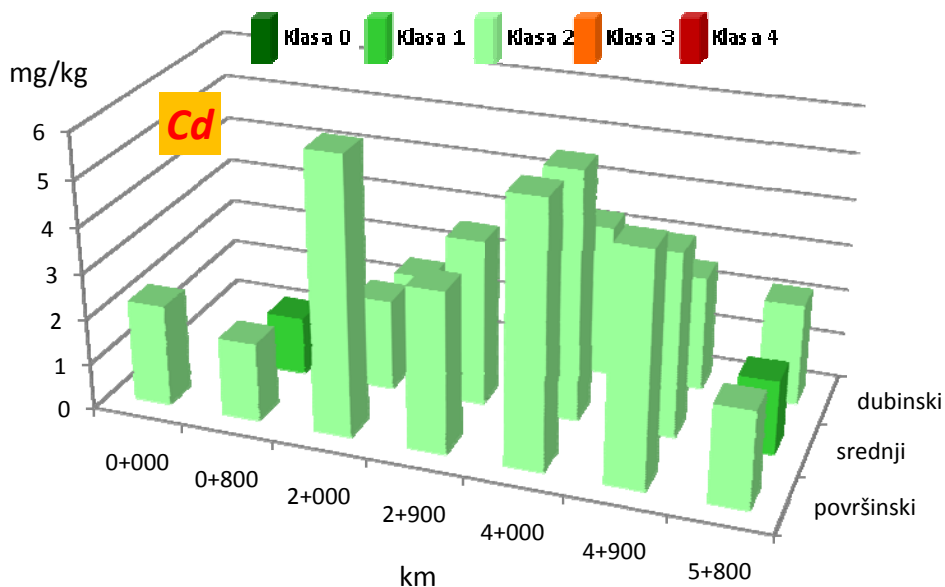


Slika 47, Sadržaj cinka u sedimentu Velikog Bačkog kanala



Slika 48. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u sedimentu za cink

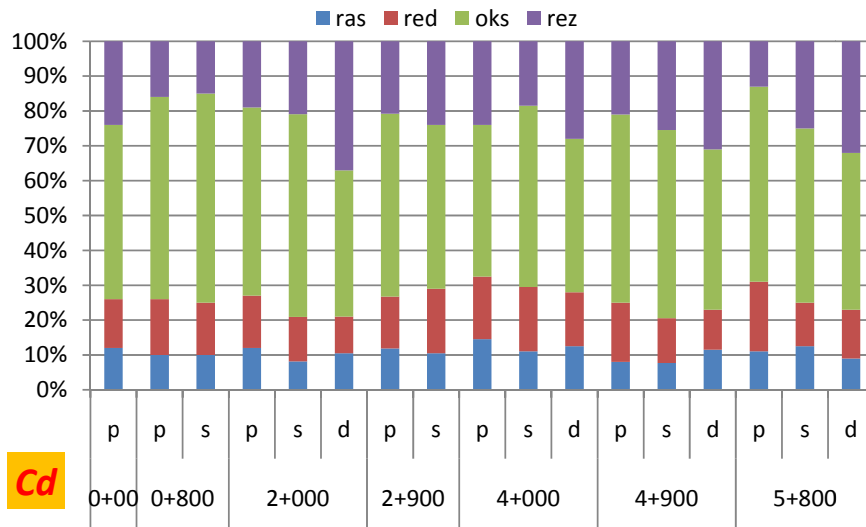
Sadržaj kadmijuma u sedimentu Velikog Bačkog kanala prikazan je na slici 49. Ni u jednom uzorku sedimenta nije detektovan sadržaj kadmijuma koji bi ukazao na zagađenje. Zbog toga se sediment i klasifikuje u klasu 1 i 2 prema holandskoj klasifikaciji. Prema kanadskim preporukama koje su strožije kada je kadmijum u pitanju, u svim uzorcima sadržaj kadmijuma je bio iznad kanadski teorijske vrednosti, a u 41% uzoraka iznad nivoa verovatnog efekta (PEL), kada se smatra da je verovatan negativan efekat metala. MDK za kadmijum u zemljištu (3 mg/kg) prekoračen je u 47% uzoraka.



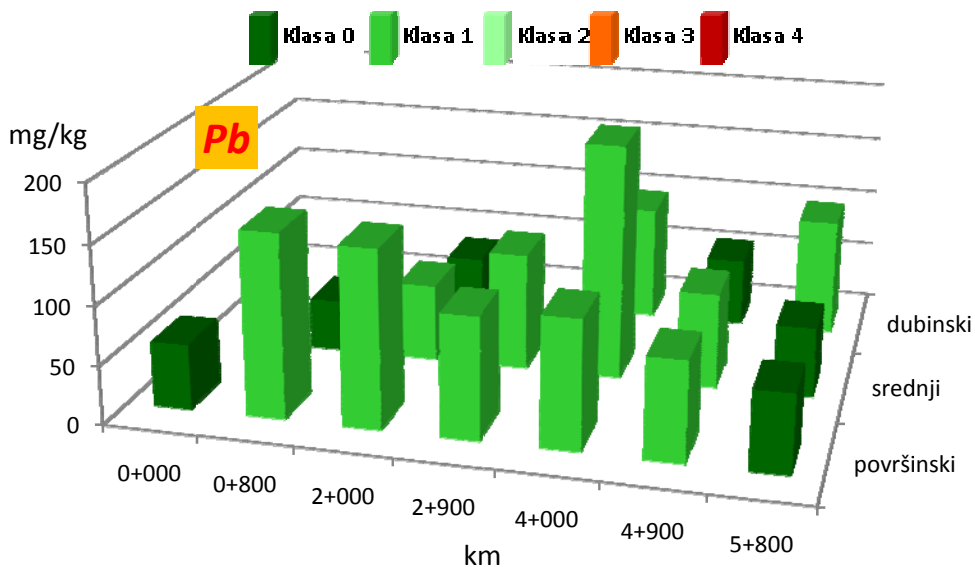
Slika 49. Sadržaj kadmijuma u sedimentu Velikog Bačkog kanala

Najveći udeo kadmijuma u sedimentu Velikog Bačkog kanala je u oksidovanoj fazi i kreće se od 42% do 64% (slika 50). Na važnost prisustva organske i/ili sulfidne frakcije u vezivanju kadmijuma u svom radu ukazali su *Buykx i dr. (2000)*, jer se u anoksičnom sedimentu značajna količina kadmijuma nalazi vezana za ovu fazu. Nešto manji udeo kadmijuma je u rezidualnoj fazi (13%-37%), redukovanoj (10,5% -20%) i najmanji u rastvornoj fazi (7,7%-14,5%). Najveći udeo u rastvornoj fazi za kadmijum utvrđeno je kod površinskog uzorka na profilu 4+000km, što je takođe u saglasnosti sa procenom potencijalne biodostupnosti ovog metala na osnovu [SEM]/[AVS] analize. Na osnovu koda procene rizika kod 47% uzoraka određen je nizak rizik, dok je kod 53% uzoraka taj rizik definisan kao umeren.

Slično sadržaju kadmijuma i olovo se nalazi u malim koncentracijama u sedimentu (slika 51). Duž celog analiziranog toka kanala, po celoj dubini, sediment se po sadržaju olova klasifikuje u klasu 0 i klasu 1 što prema holandskoj klasifikaciji sedimenta znači da je sediment nezagađen. Ipak, prema kanadskoj regulativi u svim uzorcima sadržaj olova je bio iznad kanadski teorijske vrednosti, a u 47% uzoraka ta vrednost je bila iznad nivoa verovatnog efekta (PEL). Veći sadržaj olova od MDK za zemljište (100 mg/kg) određen je u 41% uzoraka.



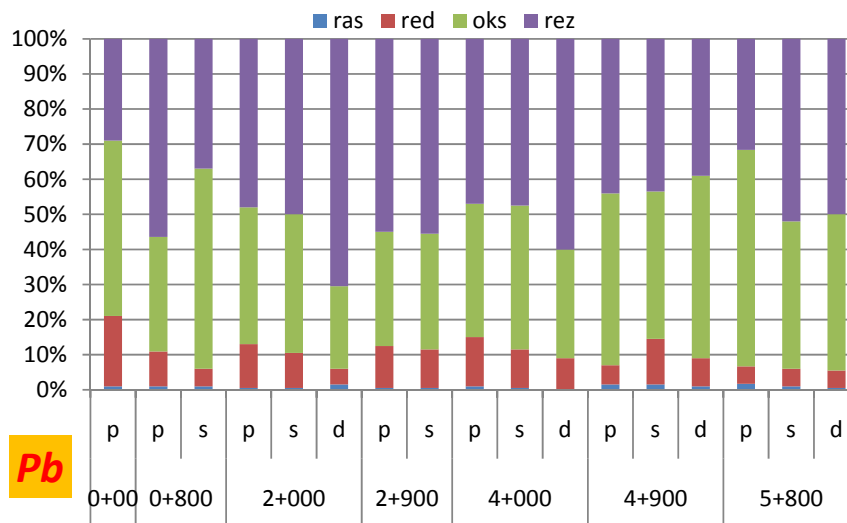
Slika 50. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u sedimentu za kadmijum



Slika 51. Sadržaj olova u sedimentu Velikog Bačkog kanala

Olovo je najvećim delom vezano u rezidualnoj fazi (od 29% do 70,5%) i oksidovanoj fazi (od 23,5% do 62%) (slika 52). U najmobilnijoj rastvornoj fazi olovo je detektovano u veoma niskim koncentracijama (od 0,2 do 2%). Nizak sadržaj olova u rastvornoj fazi manji od 5% u skladu je sa literalnim podacima (*Argese i Bettiol, 2001; Lin i dr., 2003*). Na osnovu ovakve raspodele olova u sedimentu Velikog Bačkog kanala, prema kodu procene rizika u 76% uzoraka nema rizika dok je kod 24% uzoraka rizik veoma mali.

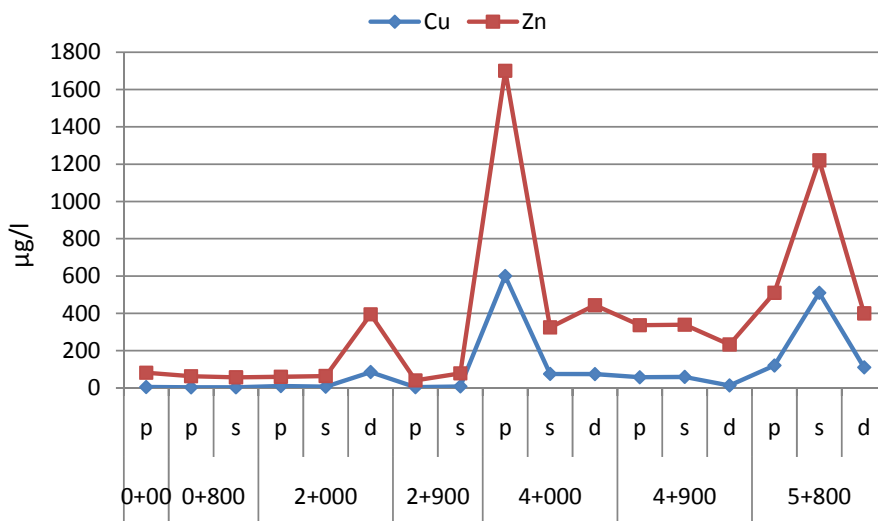




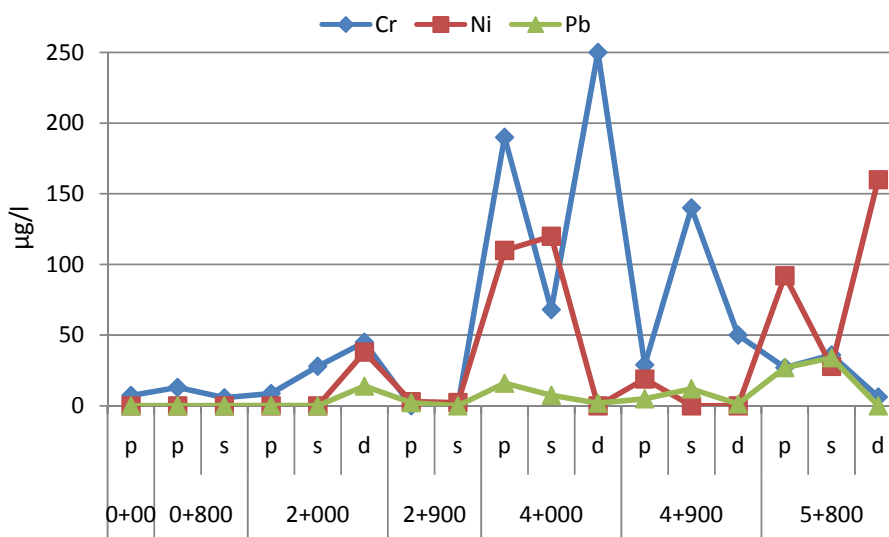
Slika 52. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u sedimentu za olovo

Prema holandskoj regulativi, kvalitet sedimenta je određen na osnovu parametra koji je bio u najlošijoj, najvećoj kategoriji, kako to predviđa model. Za sediment Velikog Bačkog kanala na ispitivanoj deonici može se zaključiti da je zagađen, jer u svim uzorcima postoji makar jedan metal čija koncentracija klasifikuje sediment kao klasu 3 ili 4. U 70% uzoraka sadržaj bakra je bio iznad interventne vrednosti i definiše sediment kao 4 klasu, dok je u 41% uzoraka to slučaj za nikel, bakar i hrom. U svim uzorcima sadržaj kadmijuma i olova bio je ispod vrednosti koje bi sediment klasifikovali kao zagađen pa ovi metali prema holandskoj regulativi ne predstavljaju problem po okolinu. Poređenjem sa kanadskim preporukama za kvalitet sedimenta i zaštitu akvatičnog života, sadržaj metala je bio iznad nivoa verovatnog efekta (PEL) u 88% uzoraka za hrom, 65% za bakar, 53% za cink, 47% za olovo i 41% za kadmijum. Prema našem propisu MDK za zemljište prekoračen je u 100% uzoraka za bakar, 82% uzoraka za hrom, 59% za nikel, 53% za cink, 47% za kadmijum i 41% za olovo. Generalno, sediment Velikog Bačkog kanala predstavlja problem na osnovu pseudo-ukupnog sadržaja metala, jer na osnovu primenjenih klasifikacija na svakom profilu vrednost barem jednog metala ukazuje na mogućnost ispoljavanja negativnog efekta po vodeni ekosistem.

Pored napred navedenih metoda za procenu rizika i uticaja kvaliteta sedimenta na kvalitet vodenog ekosistema kao dodatna istraživanja i informacija može poslužiti i sadržaj metala u pornoj vodi sedimenta. Porna voda je definisana kao voda koja zauzima prostor između čestica sedimenta, često izolovana u cilju određivanja kriterijuma kvaliteta sedimenta koji su zasnovani na pretpostavci da je primarna toksičnost kontaminanata povezana sa njihovom koncentracijom u pornoj vodi, sugerišući da je ona glavni put ekspozicije (*Di Toro et al. 1991*). Međutim, ovaj put ekspozicije ne uključuje ingestiju kontaminiranih čestica sedimenta. Pored toga, kontaminanti iz porne vode mogu biti transportovani u površinske vode putem difuzije, bioturbacije ili resuspenzije. Efekti remobilizacije metala iz sedimenta u površinske oksidne vode može rezultovati akutnom toksičnošću. Smatra se da se metal koji je u najvećoj koncentraciji prisutan u pornoj vodi pokazuje i najveću dostupnost i potencijalnu toksičnost (*Kersten i Förstner, 1991*). Koncentracija metala u pornoj vodi sedimenta Velikog Bačkog kanala prikazana je na slikama 53 i 54.



Slika 53. Sadržaj Cu i Zn u pornoj vodi sedimenta Velikog Bačkog kanala



Slika 54. Sadržaj Cr, Ni i Pb u pornoj vodi sedimenta Velikog Bačkog kanala

Sadržaj metala u pornoj vodi smanjuje se prema sledećem redosledu: Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd što je identično sa sadržajem metala u sedimentu. Sadržaj kadmijuma je bio ispod granice detekcije, izuzev na profilu 4+000 p (1,3 µg/l). Visok sadržaj Zn u sedimentu, i dominantan udeo u rastvorenoj fazi (od 20% do 53%), gde je najmobilniji i najdostupniji može objasniti njegov sadržaj u pornoj vodi.

Na lokalitetima 4+000 p i 5+800 s detektovan je najveći sadržaj cinka u pornoj vodi što je u saglasnosti sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije (slika 48), gde je na ovim lokalitetima udeo u rastvorenoj fazi bio iznad 50%, zbog čega su i definisani kao veoma visoko rizični po vodeni ekosistem. Takođe, kod površinskog 4+000 p uzorka odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  (tabela 11), zbog čega se smatra da postoji verovatnoća ispoljavanja toksičnosti metala u korelaciji je sa sadržajem cinka u pornoj vodi. I kod drugog uzorka (2+000 d), gde je odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  detektovani su svi metali u nešto većim koncentracijama u odnosu na uzorke sa profila na delu kanala od 0+000km do 4+000 km. Sadržaj bakra u pornoj vodi takođe ukazuje na isti trend porasta kod uzoraka kao i kod cinka. Na visok sadržaj hroma u pornoj vodi kod uzorka 4+000 d (250  $\mu\text{g/l}$ ) najverovatnije utiče i najveća koncentracija hroma koja je detektovana u sedimentu celog kanala (2 300 mg/kg) (slika 41). Povećan sadržaj nikla u pornoj vodi detektovan je kod uzoraka 4+000 p i s i uzorka 5+800 d (veći je od 100  $\mu\text{g/l}$  MDK za III/IV klasu prema Pravilniku o opasnim materijama u vodi) i može se objasniti rezultatima sekvencijalne analize (slika 44) koji su ukazali na značajan udeo nikla u najmobilnijoj rastvorenoj fazi. Generalno, može se zaključiti da je uočen povećan sadržaj svih metala kod uzorka 4+000 p, što navodi na zaključak da je sa aspekta ispoljavanja negativnih efekata metala po akvatičnu sredinu ovaj profil najrizičniji.

#### **4.1.4. Poređenje primenjenih metoda za ocenu kvaliteta sedimenta**

Jedan od mogućih načina procene kvaliteta sedimenta jeste razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje ili element i poređenje postojećeg stanja sa propisima što je znatno otežano zbog složenih fizičko-hemijskih interakcija u sedimentu.

Danas se koriste metodologije (Holandija, USEPA, Kanada) u okviru kojih su definisane ukupne maksimalno dozvoljene koncentracije metala za sediment izvedene iz modela ravnotežne raspodele. Međutim, poređenje rezultata dobijenih različitim procenama kvaliteta sedimenta pokazalo je da su oni ponekad kontradiktorni.

Holandske preporuke za razliku od kanadskih sveobuhvatnije tretiraju problem kvaliteta sedimenta, jer osim obaveznih korekcija na sadržaj organske materije i gline ukazuju i na dalji način manipulacije sedimentom. Nedostatak ovih metoda je pre svega njihova zasnovanost na ukupnim koncentracijama kontaminanata, pa je i pored korekcije procenjen rizik često prevazilazi stvarni rizik, zbog čega jednostavan pristup i samo jedan pristup nije dovoljan u oceni kvaliteta sedimenta. U tabeli 13 dat je prikaz kvaliteta sedimenta i procena rizika po okolinu na osnovu različitih klasifikacija i procena dostupnosti metala u cilju tačnijeg predviđanja mobilnosti, potencijalne toksičnosti i biodostupnosti. Na principu mapiranja evropskih voda (*Aneks V, WFD*), gde se klasifikacija voda prema ekološkom statusu predstavlja u formi mape na kojoj različite boje ukazuju na određeni status vode, u ovom radu primenjen je sličan princip za vizuelno predstavljanje potencijalnog rizika od metala u sedimentu i prikazan je različitim bojama. Boje predstavljaju određen rizik u zavisnosti od primenjenih metodologija (tabela 12), a na osnovu rezultata koji su dati u tabeli P-2 u prilogu .

Na osnovu napred navednih predloga izvršena je klasifikacija i procena rizika za ispitivane uzorke sedimenta Velikog Bačkog kanala. Ako se odabere uslov da se radi sigurnosti odabere najnepovoljnija klasifikacija sedimenta po bilo kojem metalu koji pokazuje najveći rizik i predstavi to na osnovu odabranih boja, dobija se podatak koji se može nazvati “konačna procena rizika” (tabela 14). Analizirajući ovako predstavljane podatke konstatovan je sledeći red kojim se može sigurno proceniti rizik uzimajući u

obzir i remećenje strukture sedimenta: Kanadske preporuke > Holandski sistem klasifikacije > KPR (Sekvencijalna ekstrakcija) > [SEM]-[AVS].

Tabela 12. Boje koje se koriste za procenu rizika u zavisnosti od primenjenih metodologija

Bojena oznaka rizika ili klase sedimenta	Holandski sistem klasifikacije	Kanadske preporuke	[SEM]-[AVS]	KPR (Sekvencijalna ekstrakcija)
	0, 1 - klasa	< ISQGs	< 0	< 1
	2 - klasa			1-10
	3 - klasa	> ISQGs	0-5	11-30
	4 - klasa			31-50
	4+ - klasa	> PEL	> 5	> 50

Tabela 13. Kvalitet sedimenta i procena rizika primenom različitih metodologija

	Cr				Ni				Cu				Zn				Cd				Pb			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
0+000 p	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
0+800 p	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
0+800 s	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
2+000 p	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
2+000 s	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
2+000 d	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
2+900 p	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
2+900 s	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
4+000 p	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
4+000 s	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
4+000 d	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
4+900 p	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
4+900 s	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
4+900 d	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
5+800 p	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
5+800 s	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
5+800 d	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4

1- Holandski sistem klasifikacije; 2- Kanadske preporuke; 3- [SEM]-[AVS]; 4- KPR (Sekvencijalna ekstrakcija)

Na osnovu napred navedenih podataka, zaključeno je da na svakom profilu postoji minimum jedan metal i jedna metoda koja definiše sediment Velikog Bačkog kanala kao visoko rizičan. Takođe se zaključuje da je sediment na delu od 2+000 do 4+900 km zagađeniji, jer postoji veći broj metala i metoda koji ga definišu kao visoko rizičnim. Ovako dobijeni rezultati ukazuju da nije dovoljan jednostavan i samo jedan pristup u oceni kvaliteta sedimenta i proceni rizika koji metali mogu da ispolje u akvatičnom ekosistemu.

Tabela 14. Predlog konačne klasifikacije ili procene rizika za ispitivani sediment

Satacionaža mesta uzorkovanja	1	2	3	4	Konačna ocena rizika	Metali koji određuju rizik, broj u zagradi je metoda koja određuje rizik
0+000 p	Orange	Red	Green	Red	Red	Cr (2)
0+800 p	Orange	Red	Green	Orange	Red	Cr,Pb (2)
0+800 s	Orange	Orange	Green	Red	Red	Ni (4)
2+000 p	Red	Red	Green	Red	Red	Cr,Cu (1,2), Zn, Cd, Pb (2)
2+000 s	Red	Red	Green	Orange	Red	Cr (1,2), Cu (2)
2+000 d	Orange	Red	Green	Orange	Red	Cr (2)
2+900 p	Red	Red	Green	Red	Red	Cr,Cu, Zn,Pb (2), Ni (1),
2+900 s	Red	Red	Green	Red	Red	Cr,Zn,Cd, Pb (2), Ni (1), Cu (1,2)
4+000 p	Red	Red	Green	Red	Red	Cr,Cd, Pb (2), Ni (1), Cu (1,2), Zn (2,4)
4+000 s	Red	Red	Green	Red	Red	Cr,Zn,Cd, Pb (2), Ni (1), Cu (1,2)
4+000 d	Red	Red	Green	Red	Red	Cr,Zn,Pb(2), Cu (1,2)
4+900 p	Red	Red	Green	Red	Red	Cr,Zn,Cd(2), Cu (1,2), Ni (1)
4+900 s	Red	Red	Green	Red	Red	Cr,Zn,Cd(2), Cu (1,2), Ni (1)
4+900 d	Red	Red	Green	Red	Red	Cu (2), Cr (1,2)
5+800 p	Orange	Red	Green	Red	Red	Cr,Cu,Zn (2),
5+800 s	Orange	Orange	Green	Red	Red	Zn (4)
5+800 d	Orange	Red	Green	Red	Red	Cr, Pb (2)

1- Holandski sistem klasifikacije; 2- Kanadske preporuke; 3- [SEM]-[AVS]; 4- KPR (Sekvencijalna ekstrakcija)

#### 4.2. Rezultati ispitivanja resuspenzije i rastvaranja polutanata iz sedimenta

Način postupanja sa sedimentom tokom izmuljivanja i način njegove prerade ili odlaganja, usled napred definisanog hemijskog sastava mora u sebi sadržati princip imobilizacije i onemogućavanja njihovog širenja u okolinu kroz vodu ili zemljište. Uzimajući u obzir da su glavni problem u ispitivanim sedimentima metali, pretpostavljeno je da bi pri izvođenju radova izmuljivanja i uklanjanju sedimenta iz vodotoka, postojala opasnost od njihove resuspenzije. Naime, najveći fizičko-hemijski uticaj u pogledu sudbine metala ima promena redoks potencijala i pH vrednosti do kojih dolazi tokom operacije izmuljivanja. Deo sedimenta sa dna korita reke se tokom operacije izmuljivanja resuspenduje u površinskoj vodi, čime se višestruko povećava specifična površina čvrstog materijala koji je u kontaktu sa vodom. Rastvoreni kiseonik iz vode može da oksiduje pojedine komponente sedimenta (npr. sulfide, organske materije itd.). Pri mešanju sedimenta i vode menjaju se fizičko-hemijski uslovi sistema sediment/voda. Resuspenzija sedimenta i promena fizičko-hemijskih uslova može da dovede do desorpcije metala u vodu. Stepem rastvaranja i desorpcije metala iz sedimenta zavisice od složene sekvence reakcija, uključujući redoks reakcije, od kojih je najznačajnija oksidacija kiselih isparljivih sulfida koja će dovesti do oslobađanja metala vezanih za sulfide u anaerobnim sedimentima (Cu, Pb, Cd, Zn, Ni), zatim pH-zavisnu desorpciju/rastvaranje, ali i precipitaciju hidratisanog gvožđe-oksida i moguću resorpciju određenih metala, naprimer Pb. Zbog složenosti i nelinearnosti sistema i uticaja brojnih faktora na rezultantu gore navedenih procesa ispitana je resuspenzija metala u laboratorijskim uslovima i na terenu.

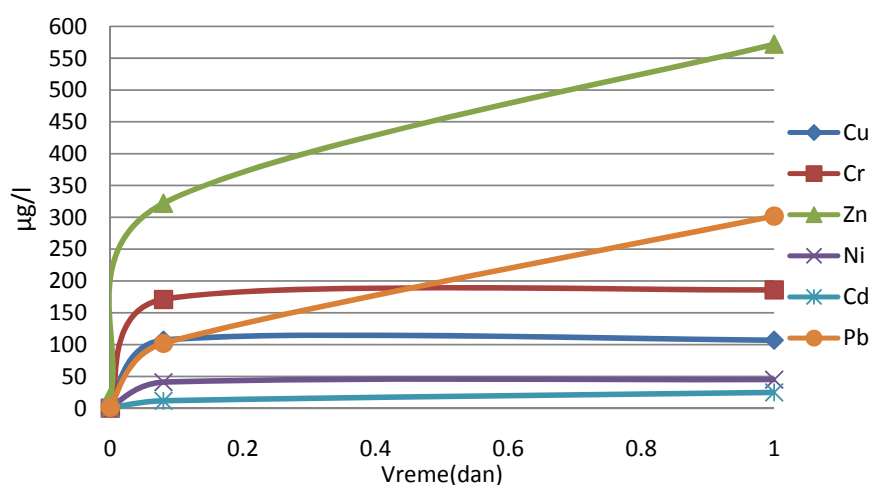
#### 4.2.1. Laboratorijsko istraživanje resuspenzije i rastvaranja polutanata

Za laboratorijska ispitivanja odabran je sediment koji se natoložio ispred prevodnice Klek na Begeju. Karakteristike sedimenta su prikazane u tabeli 15. Na osnovu podataka u tabeli utvrđeno je da se radi o izrazito anaerobnom sedimentu na šta ukazuje niska vrednost redoks-potencijala i visok sadržaj sulfida u sedimentu. Značajan sadržaj finih frakcija sedimenta (3,80%) koji mogu biti nosioci sorbovanih metala, ukazuju da postoji potencijal da pri mešanju i aeraciji sedimenta može doći do resuspenzije metala u vodenu fazu (Cantwell i dr. 2008).

Tabela 15. Karakteristike sedimenta kod prevodnice Klek na Begeju

Sadržaj metala u sedimentu (mg/kg)						Sadržaj frakcije <2 μm (%)	AVS μmol/g	Redoks potencijal (mV)
Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn			
47	571	280	328	159	755	3.80	56	-280,2

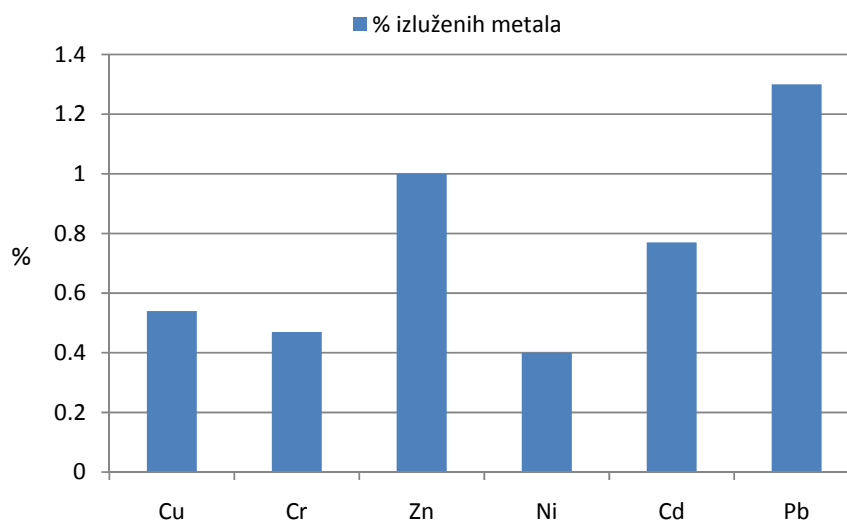
U vodi u kojoj je ispitivana resuspenzija sedimenta pri aeraciji nisu detoktovani Cd, Ni i Cr, a sadržaj ostalih metala je bio: Pb 1,4 μg/l, Cu 2,5 μg/l i Zn 19,5 μg/l. Na slici 55 prikazan je sadržaj metala u vodi nakon aeracije i mešanja sedimenta sa vodom.



Slika 55. Sadržaj metala u vodi nakon mešanja i aeracije sedimenta

Nakon 2 sata dolazi do maksimalne resuspenzije Cd, Ni, Cr i Cu, a koncentracija Pb i Zn u vodi raste sa produženjem aeracije i mešanjem sedimenta. Na slici 56 prikazani su procenti izluživanja metala iz sedimenta u vodenu fazu nakon 24h mešanja i aeracije. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je olovo metal koji se procentualno najviše izlučuje iz sedimenta u vodenu fazu, a zatim slede Zn, Cd, Cu, Cr i Ni. Metali u periodu od jednog dana izlučiće se od 0,4% (Ni) do 1,3 (Pb) %. Na osnovu ovih rezultata zaključuje se da neće doći do značajnijih promena u sadržaju metala u sedimentu tokom 24h, jer je procenat izluživanja relativno nizak (< 1,5%), ali da zbog

visokog sadržaja metala u sedimentu može doći do značajnije promene sadržaja metala u vodi.



*Slika 56. Procenti izluživanja metala iz sedimenta u vodenu fazu nakon jednog dana mešanja i aeracije*

Tako npr., sadržaj olova nakon aeracije i mešanja u vodi iznosi 302  $\mu\text{g/l}$ , što je višestruko veće od početne koncentracije (1,4  $\mu\text{g/l}$ ), ali i od prosečnih koncentracija olova (< 20  $\mu\text{g/l}$ ) u vodi na ovoj lokaciji (vidi sliku 17). Najveća koncentracija metala u vodi nakon 24h detektovana je za Zn (572  $\mu\text{g/l}$ ), što je takođe višestruko veće od početne koncentracije (19,5  $\mu\text{g/l}$ ), ali i od prosečnih koncentracija Zn na ovom lokalitetu (vidi sliku 13). Slično ponašanje detektovano je za sve metale. Generalno se može zaključiti da dolazi do značajnijeg rastvaranja metala u vodenu fazu pri resuspenziji sedimenta i obogaćivanju sa kiseonikom nastale suspenzije. Međutim, nivo sadržaja metala u vodi zavisiće i od količinskog odnosa sediment/voda.

#### **4.2.2. Pilot istraživanje resuspenzije i rastvaranja polutanata**

Za pilot ispitivanja resuspenzije sedimenta i istraživanja mogućih posledica na kvalitet ekosistema sediment/voda odabran je transport sedimenta u Plovnom Begeju pri otvaranju ustava duž njegovog toka. Pri otvaranju ustava nagomilani sediment kod ustava se pokreće usled naglo povećanog protoka, jer dolazi do obaranja nivoa vode ispred ustava-prevodnica. Transport sedimenta, kao i njegova resuspenzija i rastvaranje polutanata usled promene fizičko-hemijskih uslova sredine (promena sadržaja rastvorenog kiseonika, pH, oksido-redukcionih uslova itd.), može usloviti degradaciju kvaliteta vode i ispoljavanje dodatnih negativnih ekotoksičnih efekata na vodenu sredinu. Za ova ispitivanja odabran je sediment ispred prevodnice-ustave Itebej čiji je transport i mešenje sa vodom Begeja počeo pri otvaranju ustave. Kvalitet sedimenta ispred ustave-prevodnice Itebej prikazan je u tabeli 16.



Tabela 16. Kvalitet sedimenta ispred ustave-prevodnice Itebej

Metal	Koncentracija metala u sedimentu (mg/kg)	Kategorizacija sedimenta		
		Kanadski standard kvaliteta		Holandska kategorizacija (klasa)
		Referentna vrednost	Interventna vrednost	
Kadmijum (Cd)	25,4	0.8	12	4+
Hrom (Cr)	367	100	380	4
Bakar (Cu)	340	36	190	4+
Olovo (Pb)	419	85	530	1
Nikal (Ni)	77	35	210	4
Cink (Zn)	1874	140	720	4+
Živa (Hg)	1,7	0,3	10	3
Sadržaj suve materije %	Sadržaj org. materije %	pH	Redoks-potencijal mV	AVS $\mu\text{mol/g}$
26,0	16,9	7,01	-295,5	65
Frakcija < 2 um (%): 1,40		Organska materija (%): 16,9		

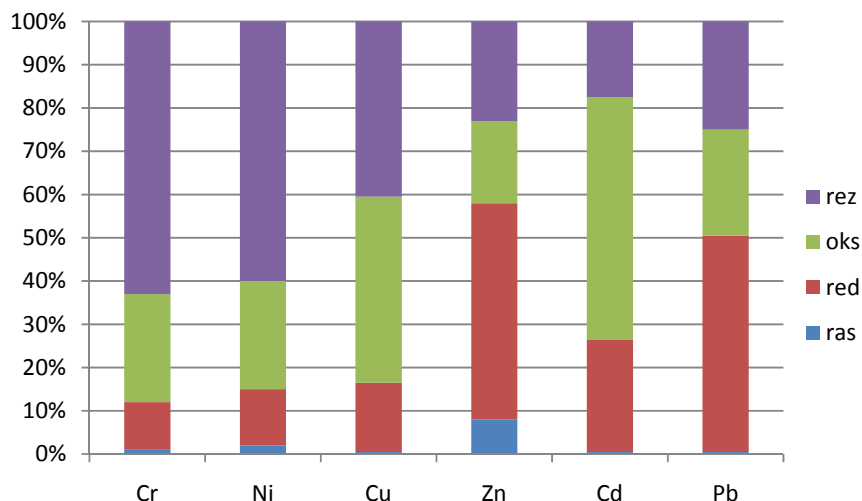
Na osnovu rezultata pseudo-ukupnog sadržaja metala može se zaključiti da sediment sadrži visoke koncentracije metala. Prema holandskoj regulativi, svi metali osim olova (klasa 1) i žive (klasa 3) prelaze interventnu vrednost (klasa 4 i 4+), što znači da se radi o izuzetno zagađenom sedimentu za koji je neophodno izmujljanje, čuvanje u deponiji za hazardni otpad i remedijacija radi zaštite okoline od zagađenja.

Da bi se upotpunila slika o potencijalnom riziku koji mogu da ispolje metali iz sedimenta u vodenom ekosistemu primenjena je metoda kiselih isparljivih sulfida (AVS) i analize simultano ekstrahovanih metala (SEM) (tabela 17), kao i sekvencijalna ekstrakciona procedura (slika 57).

Tabela 17. Sadržaj SEM, AVS i parametara koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu

Simultano ekstrahovani metali (SEM) $\mu\text{mol/g}$					$\Sigma$ [SEM]	[AVS]	$R_1$	$R_2$
Ni	Zn	Cu	Pb	Cd				
1,0	20,8	3,8	1,7	0,2	27,5	65	0,42	<0
[AVS]( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ); $\Sigma$ [SEM]=SEM(Cd)+SEM(Cu)+SEM(Ni)+SEM(Pb)+SEM(Zn) ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ); $R_1=\Sigma$ [SEM]/[AVS]; $R_2=\Sigma$ [SEM]-[AVS]								

Na osnovu odnosa  $\Sigma$ [SEM]-[AVS] koji je <0, zaključuje se da sediment i pored visokog sadržaja metala neće ispoljiti negativan efekat jer je sadržaj AVS u sedimentu uzvodno od ustave Itebej visok (65  $\mu\text{mol/g}$ ) i predstavlja dovoljan rezervoar za vezivanje metala u teško rastvorljive sulfide. Međutim, priroda sulfida u sedimentu je veoma dinamična i usled promena u fizičko-hemijskoj ravnoteži može doći do promena u sadržaju sulfida u sedimentu, a samim tim i promene u ispoljavanju negativnih efekata metala. Metali vezani za sulfide mogu se osloboditi i postati dostupni, ali se mogu i vezati za druge faze u sedimentu.



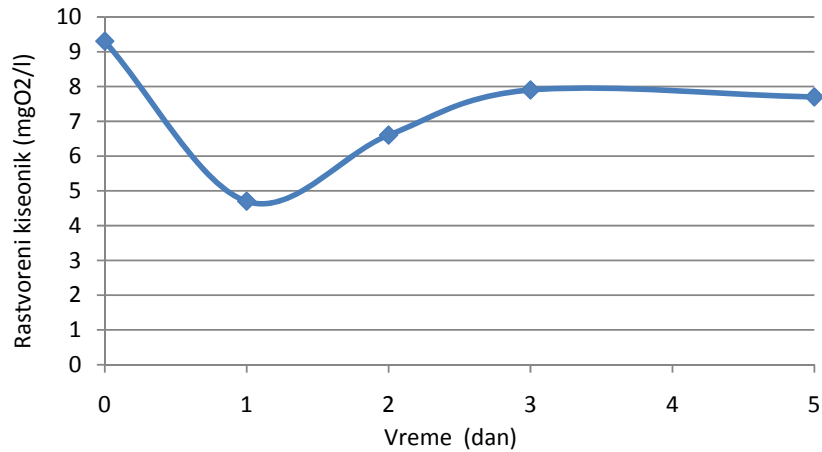
Slika 57. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure metala u sedimentu uzvodno od ustave-  
prevodnice Itebej

Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije i koda procene rizika (Jain, 2004), može se zaključiti da Cu, Cd i Pb ne predstavljaju rizik za akvatične sisteme, dok Cr, Ni i Zn pokazuju nizak rizik jer je procenat ovih metala u rastvorenoj fazi (karbonatna frakcija) u opsegu 1-10% što ukazuje na malu mogućnost mobilnosti metala iz sedimenta u vodenu fazu. Kod Cr i Ni dominantna je rezidualna faza što ukazuje na čvrsto vezane metale u obliku minerala, gde su metali najmanje pokretljivi i čije poreklo može biti i geološkog porekla. Za Cd i Cu dominantna je oksidovana faza koja ukazuje na važnost prisustva organske materije i sulfida kod vezivanja ovih metala, dok je kod cinka i olova dominantna faza vezivanja za gvožđe i mangan oksid-hidrokside. Do promene vezivanja metala može doći takođe usled narušavanja fizičko-hemijske ravnoteže u sistemu sediment/voda pri čemu metali mogu (usled npr. oksidacije sulfida), preći u mobilnije faze sedimenta ili se desorbovati i na taj način povećati rizik od ispoljavanja štetnih efekata metala.

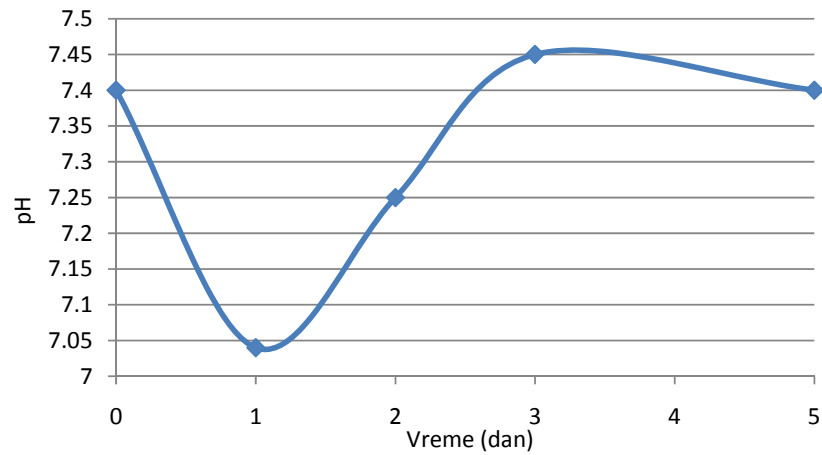
#### 4.2.2.1. Kvalitet vode Begeja nakon otvaranja ustave

Za ocenu kvaliteta vode nakon otvaranja ustave i procenu uticaja sedimenta koji se pri tom transportovao duž rečnog korita odabrani su sadržaj rastvorenog kiseonika, pH, sadržaj rastvorenih i suspendovanih organskih materija, sadržaj amonijum jona, fosfata i toksičnih metala u vodi. Na slikama 58-62 prikazane su promene u vodi rastvorenog kiseonika, pH, ukupnih organskih materija (HPK i BPK<sub>5</sub>), amonijum jona i fosfata nakon otvaranja ustave.

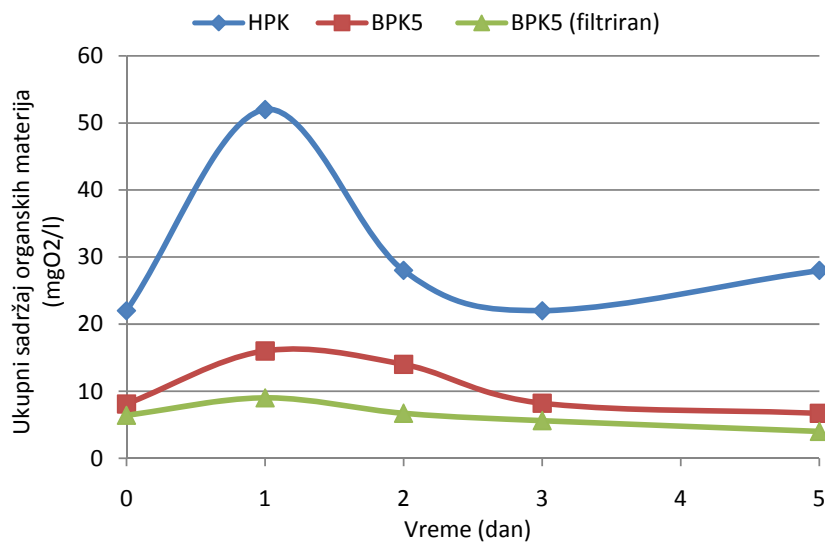
Nakon otvaranja ustave sadržaj rastvorenog kiseonika opada u vodi sa 9,3 mgO<sub>2</sub>/l na 4,7 mgO<sub>2</sub>/l, a u narednim danima sadržaj se povećao i kretao se u opsegu oko 8 mgO<sub>2</sub>/l (slika 58). Smanjenje sadržaja rastvorenog kiseonika je posledica mešanja vode sa anaerobnim sedimentom i njegova povećana potrošnja od strane mikroorganizama zbog povećanog sadržaja rastvorenih organskih materija u vodi, a koje su se desorbovale ili resuspendovale iz sedimenta (slika 60).



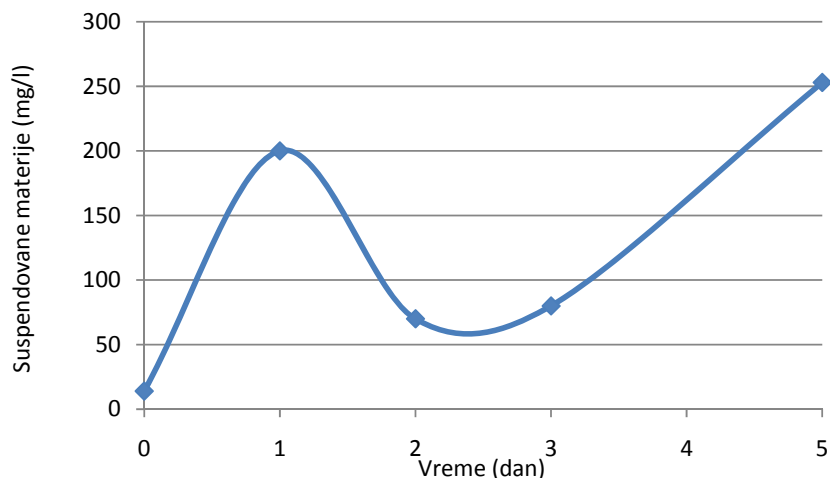
Slika 58. Promena sadržaja rastvorenog kiseonika u vodi nakon otvaranja ustave



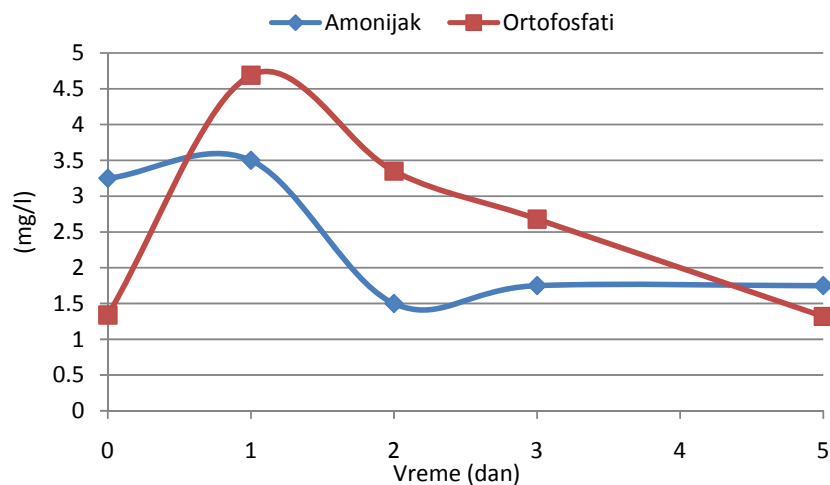
Slika 59. Promena pH vode nakon otvaranja ustave



Slika 60. Promena sadržaja ukupnih organskih materija u vodi nakon otvaranja ustave



Slika 61. Promena sadržaja suspendovanih materija u vodi nakon otvaranja ustave



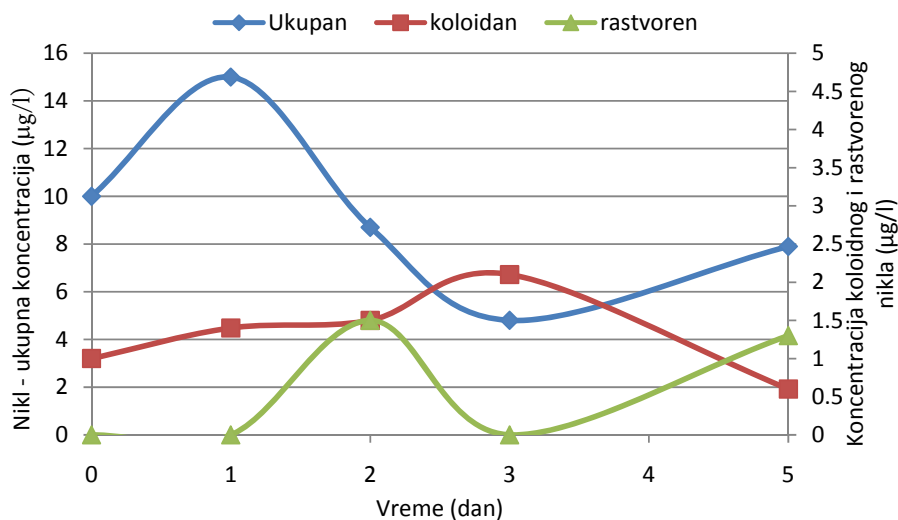
Slika 62. Promena sadržaja amonijum jona i fosfata u vodi nakon otvaranja ustave

Vrednost pH nakon otvaranja ustave i pokretanja sedimenta se snižava u vodi sa 7,40 na 7,04, a narednih dana postepeno raste i tek trećeg dana dostiže prvobitnu vrednost (slika 59). Ovo je posledica mešanja vode i sedimenta (koji je imao pH 7,01). Sniženje pH sedimenta je posledica delimične aerobne razgradnje organskih materija, ali pre svega oksidacije sulfida. Sediment je sadržao 16,9% organskih materija. Aerobni procesi utiču na sniženje pH prvenstveno usled prevođenja organskih materija u organske kiseline i ugljenu kiselinu, tj. ugljenk(IV)-oksid.

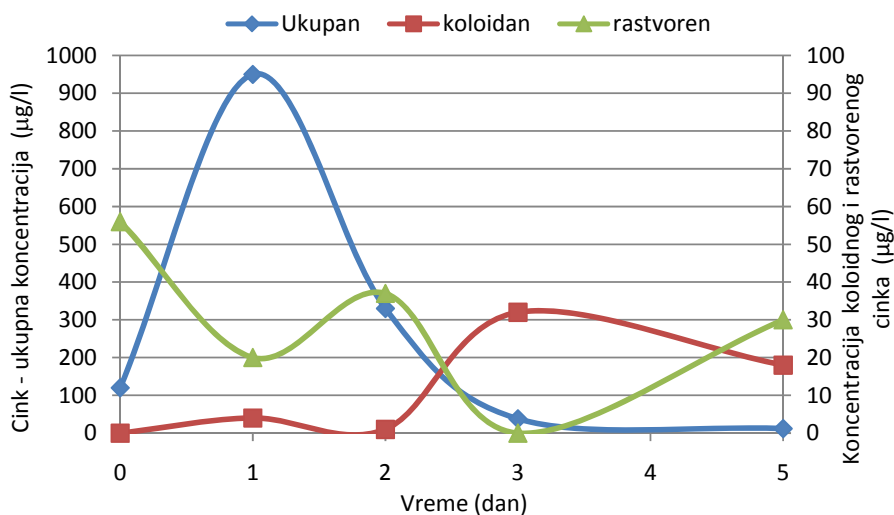
Povećane vrednosti suspendovanih materija (slika 61) i suvog ostatka (tabela P-3 u prilogu) u vodi nakon podizanja ustave, jasno ukazuju na pojavu ispiranja i resuspenzije tj. pokretanja sedimenta koji je bio istaložen uzvodno od ustave. Transport sedimenta omogućuje da deo metala iz sedimenta pređe u suspendovani oblik i da se deo rastvori, bilo da su ove materije bile kopreceptirane u sedimentu ili da su se zbog promene fizičko-hemijskih uslova rastvorile. Oba ova mehanizma dovode do pogoršanja kvaliteta vode. Prvog dana pokretanja sedimenta došlo je do desorpcije

amonijum jona iz sedimenta i njegovog prelaza u vodu (slika 62). Amonijum jon može biti sorbovan na česticama hidroksida gvožđa i mangana kao i na organskim materijama. Isto tako prvog dana došlo je do povećanja fosfata u vodi. Poznato je da fosfati u vodi precipitiraju sa Ca, Fe i Al i da se talože u sedimentu.

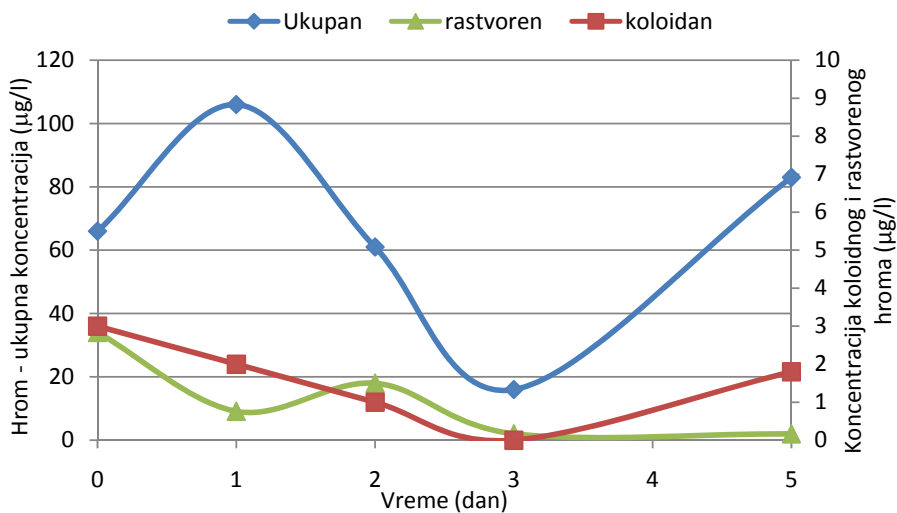
Na slikama 63-68 prikazana je promena sadržaja Ni, Zn, Cd, Cu, Cr i Pb u vodi pre i nakon otvaranja ustave. Prikazani su podaci o ukupnom sadržaju ovih metala u vodi, kao i sadržaj rastvorenih metala i sadržaj metala koji su nalaze u koloidnom obliku ili su adsorbovani na koloidnim česticama.



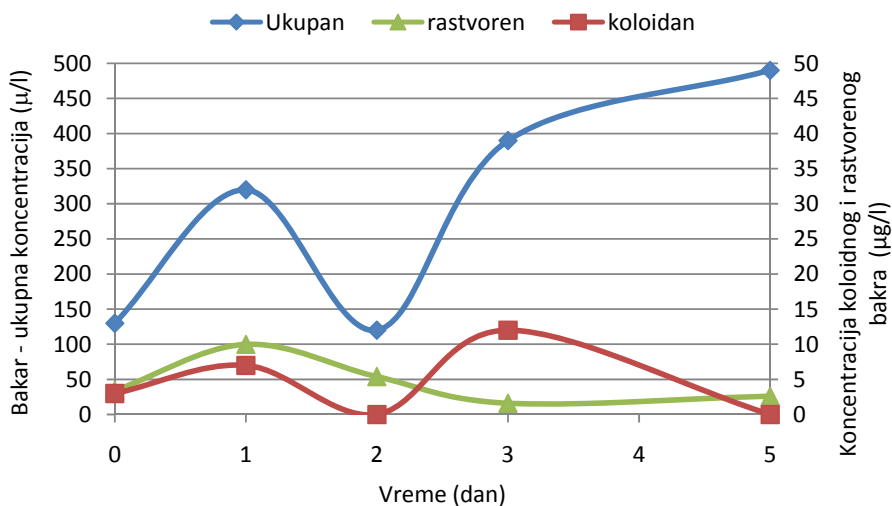
Slika 63. Sadržaj nikla u vodi



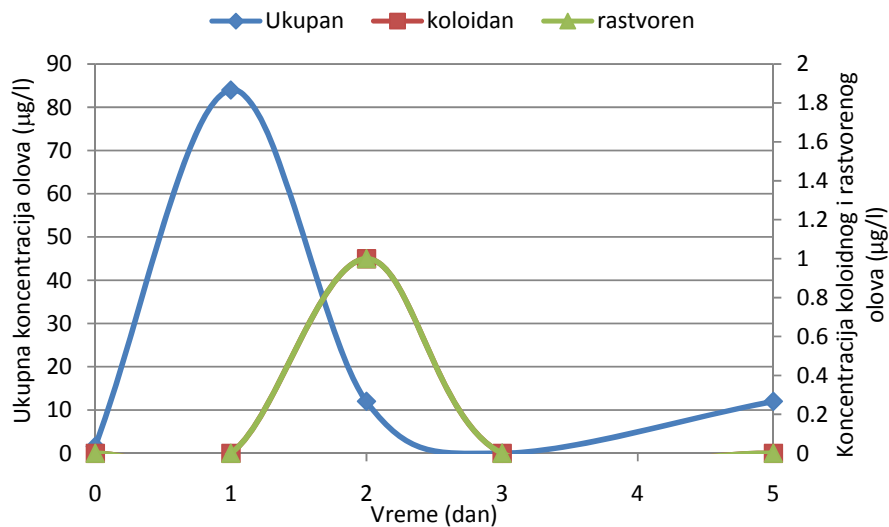
Slika 64. Sadržaj cinka u vodi



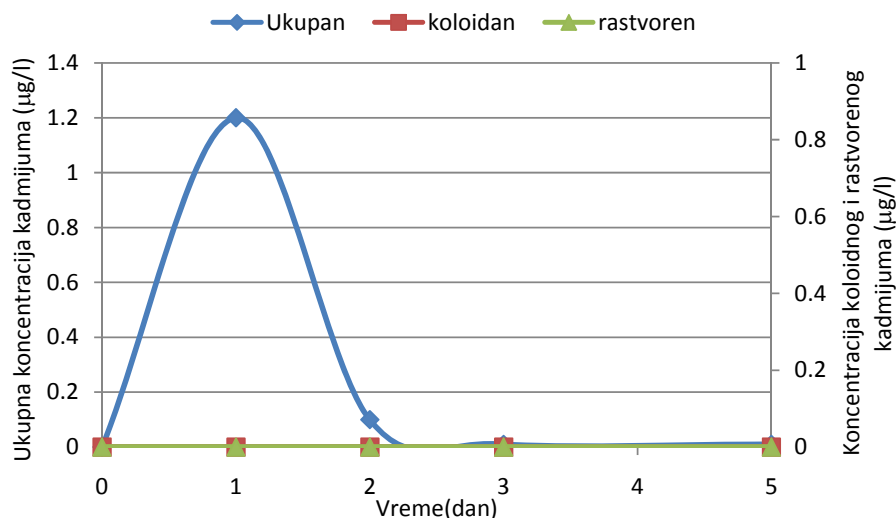
Slika 65. Sadržaj ukupnog hroma u vodi



Slika 66. Sadržaj bakra u vodi



Slika 67. Sadržaj olova u vodi



Slika 68. Sadržaj kadmijuma u vodi

Sadržaj ispitivanih metala u vodi je porastao prvi dan nakon otvaranja ustave. Većina ispitivanih metala (Ni, Zn, Cr i Cu) je detektovano i u koloidnom i u rastvorenom obliku, sem Cd i Hg. Najveći udeo metala se nalazio u suspendovanoj fazi. Nakon prestanka uticaja efekta podizanja brane (smanjio se protok vode), a to se na osnovu podataka o koncentraciji rastvorenog kiseonika i pH desilo nakon trećeg dana, sadržaj Cd i Zn u vodi je opao na vrednosti pre podizanja brane, sadržaj Ni i Pb je neznatno rastao, ali sadržaj Cr i Cu je ponovo rastao iznad početnih vrednosti. Ovo može biti posledica otvaranja ustava dublje na teritoriji Rumunije ili je to uticaj otpadnih voda na rumunskoj strani. Poznato je da se na rumunskom delu Begeja ispuštaju otpadne vode koje sadrže metale (Anon., 2003a).

Na osnovu dobijenih podataka zaključeno je da promena fizičko-hemijskih uslova u sedimentu koji sadrži metale, negovim pokretanjem i transportom duž rečnog korita, može uticati na resuspenziju i rastvaranje zagađujućih materija koji su sorbovani ili koprecipitirani u sedimentu. Resuspenzija dela sedimenta izaziva povećanje koncentracije metala u vodenoj fazi, bilo da se metali nalaze u suspendovanom, koloidnom ili rastvorenom obliku. Slični podaci su dobijeni i pri mešenju i aeraciji sedimenta u laboratorijskim uslovima.

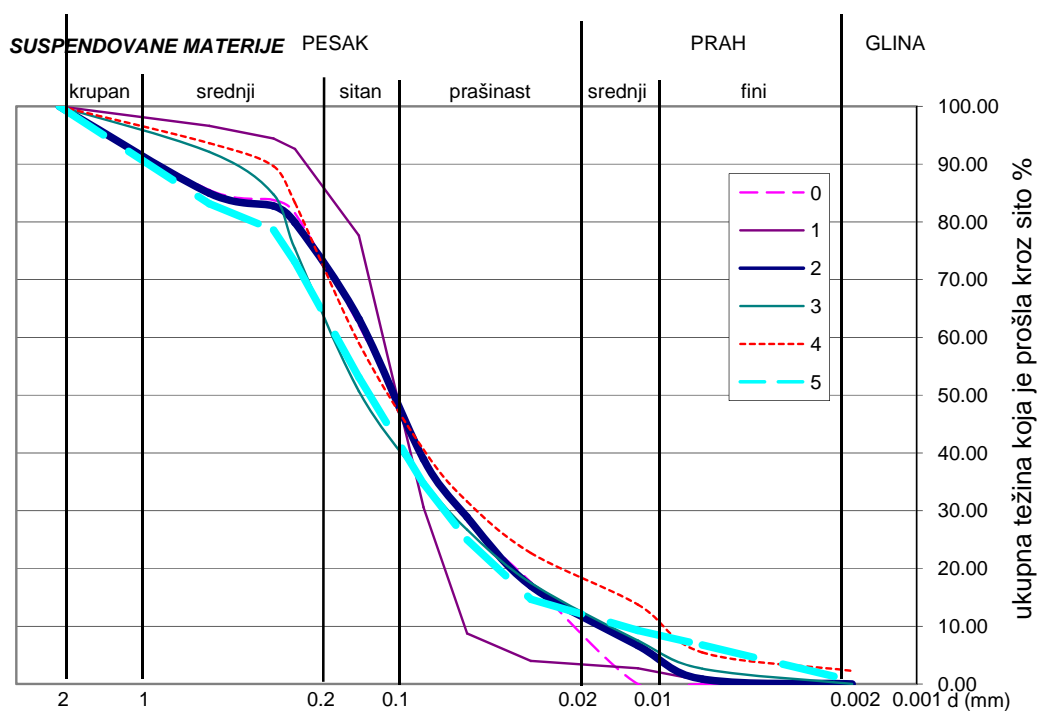
#### 4.2.2.2. Sadržaj metala u suspendovanim materijama u Begeju nakon otvaranja ustave

Promena sadržaja suspendovanih materija u vodi nakon otvaranja ustave prikazana je na slici 61. Kako je ranije rečeno, nakon otvaranja ustave raste sadržaj suspendovanih materija u vodi. U toku drugog i trećeg dana sadržaj suspendovanih materija opada i praktično dostiže približno istu vrednost u periodu prestanka uticaja otvaranja ustave (pH i rastvoreni kiseonik u vodi dostiže vrednosti kakve su bile pre otvaranja ustave, slika 58 i 59). Nakon toga, sadržaj suspendovanih materija raste i iznad maksimuma koji je postignut pre otvaranja ustave. Kako je ranije pretpostavljeno, ovo je posledica aktivnosti koje su se dešavale uzvodno na rumunskoj teritoriji. Međutim, ovakva promena sadržaja suspendovanih materija može da utiče na kvalitet vode u pogledu sadržaja metala, na što su ukazali i podaci o ukupnim metalima u vodi



kada je u pitanju Ni, Cr, Cu i Pb. Međutim, za ukupan kvalitet vodenog ekosistema interesantno je sagledati i kvalitet suspendovanih materija u pogledu sadržaja analiziranih metala.

Mobilnost metala u vodotoku zavisi i od količine i granulometrijskog sastava suspendovanih materija (Whalley i Aldridge, 2000; Fan i dr., 2002, Cantwell i dr. 2008). Poznato je da su sitnije čestice suspendovanih materija, kao i organska frakcija odgovorne za mobilnost metala u vodotoku. Ove čestice sorbuju metale u većoj ili manjoj meri u zavisnosti od fizičko-hemijskih uslova vodene sredine. Promena fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment/voda pri podizanju brane i pokretanju sedimenta je uticalo na granulometrijski sastav suspendovanih materija (slika 69), a time bi trebalo da utiče i na sadržaj metala u sedimentu.

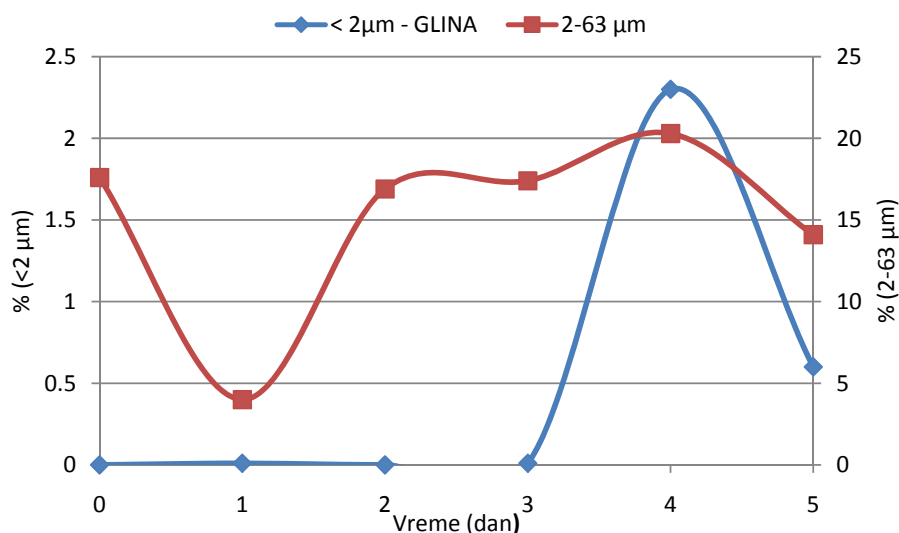


Slika 69. Granulometrijski sastav suspendovanih materija

Od 0 do 5 dana, koliko su trajala ispitivanja, mineralni deo suspendovanih materija frakcije manje od  $2 \mu\text{m}$  se kretao od 0-2,3 % suve mase sedimenta, a frakcije  $2-63 \mu\text{m}$  od 4-20,3% suve mase sedimenta. Generalno, suspendovane materije su dominantno u frakciji prašinstog, sitnog i srednjeg peska, što je i očekivano. Ovaj deo frakcije sedimenta pri promeni hidrauličkih uslova u vodotoku je suspendovan u vodu i sporije se taložio u odnosu na krupnije suspendovane materije. Samo prvog dana nakon pokretanja ustave imamo nešto veći sadržaj krupnije i srednje frakcije u sedimentu u odnosu na ostale dane.

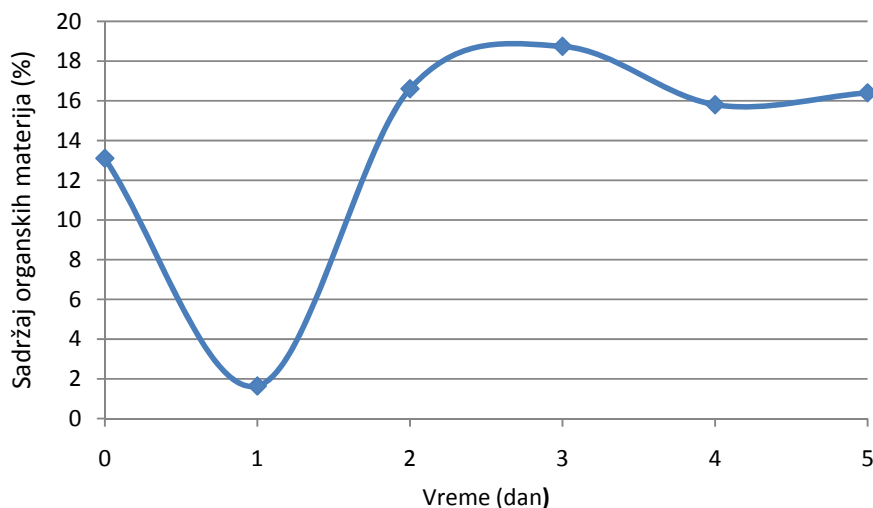
Na osnovu podataka prikazanih na slici 69 konstatovano je da su suspendovane materije sadržavale od 14-20% frakcije koja je imala granulaciju manju od  $63 \mu\text{m}$ , izuzev suspendovanih materija 1 dana nakon otvaranja ustave. Ovo ukazuje da su suspendovane materije u toku prvog dana od otvaranja ustave imale najniži potencijal za transport metala duž rečnog korita reke.

Da bi se odredila međusobna zavisnost sadržaja i granulometrijskog sastava suspendovanih materija u odnosu na sadržaj metala u suspendovanim materijama na slici 70 prikazana je procentuala promena frakcije  $<2\ \mu\text{m}$  i frakcije  $2\text{--}63\ \mu\text{m}$ , na slici 71 procentualni sadržaj organskih materija, a na slici 72 procentualni udeo prašinstog peska, srednjeg peska i čestica veličine praha u suspendovanim materijama pre, u toku i nakon prestanka uticaja otvaranja brane na pokretanje sedimenta koji je bio akumuliran ispred brane.

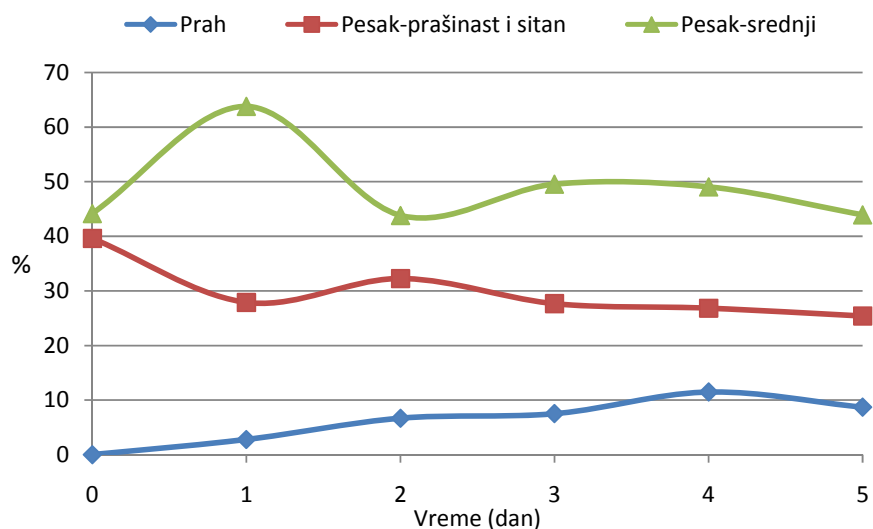


Slika 70. Promena sadržaja čestica (gline i frakcije od  $2\text{--}63\ \mu\text{m}$ ) u suspendovanim materijama

Najveći sadržaj frakcije  $<2\ \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama je bio četvrtog dana (2,3%). Prva tri dana sadržaj ove frakcije nije prelazio vrednost od 0,01%. Ova frakcija suspendovanih materija može da sadrži značajnu količinu metala i da utiče na njihovu mobilnost u reci.



Slika 71. Promena sadržaja organskih materija u suspendovanim materijama



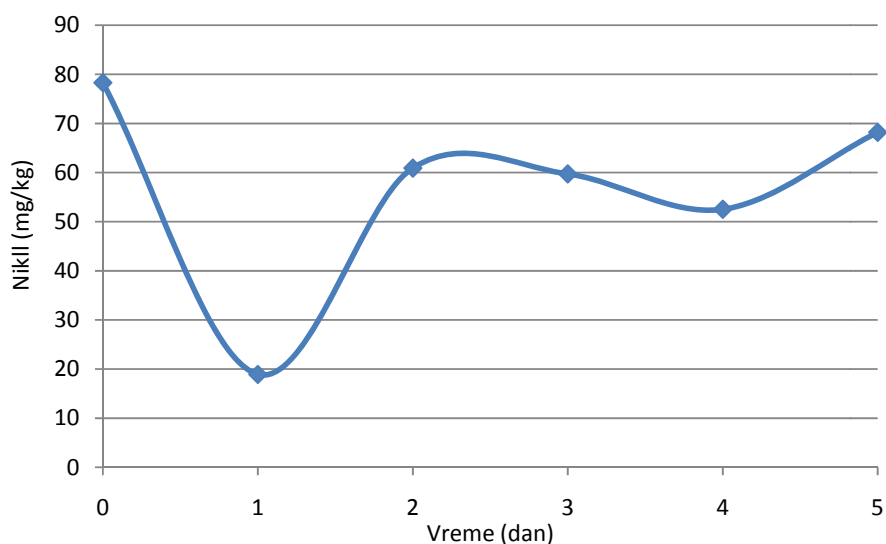
Slika 72. Promena sadržaja odgovarajućih frakcija u suspendovanim materijama

Sledeća frakcija u sedimentu koja može da sadrži metale i da bude odgovorna za njihovu mobilnost je od 2-63  $\mu\text{m}$ . Najveći sadržaj ove frakcije je takođe bio četvrtog dana (20,3%). Najniži sadržaj ove frakcije u sedimentu je bio prvi dan nakon otvaranja ustave i iznosio je 4,0%. Sadržaj frakcije koja se naziva “prah”, a koja takođe delimično može biti odgovorna za mobilnost metala je postepeno rastao u suspendovanim materijama od 0% na početku do 11,48% četvrtog dana.

Organske komponente koje se u značajnim količinama nalaze u čestičnom obliku u suspendovanim materijama, imaju značajnu ulogu u transformaciji i mobilnosti metala. Solubilnost organskih materija direktno određuje mobilnost metala. Sadržaj organskih materija u suspendovanim materijama je bio najniži 1 dana nakon otvaranja ustave i iznosio je 1,64%. Nakon toga sadržaj raste u suspendovanim materijama iznad početne koncentracije i kretao se od 15,8-18,7%. Međutim, kako je opadao sadržaj organskih materija u suspendovanim materijama rastao je u vodenoj fazi (slika 71). Kako je ranije rečeno, ovo je uticalo da deo metala iz suspendovanih materija iz sedimenta prelazi u vodenu fazu, što je zaključeno i u radu (*Gardner i dr., 2007*).

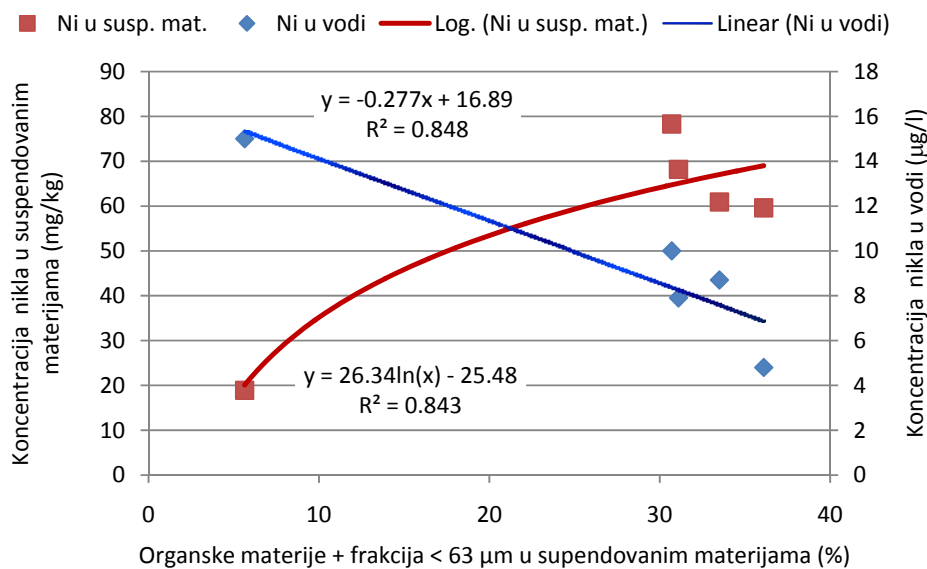
Promena sadržaja nikla u suspendovanim materijama pre, u toku i nakon otvaranja ustave prikazana je na slici 73. Sadržaj nikla se smanjuje u suspendovanom sedimentu nakon prvog dana otvaranja ustave, a nakon toga raste, ali ne dostiže svoju prvobitnu vrednost ni nakon petog dana. Sadržaj nikla je najniži u suspendovanim materijama, kada je u njima sadržaj organskih materija i frakcija manjih od 63  $\mu\text{m}$  bio najmanji (vidi sliku 70 i 71).

Poređenjem podataka sadržaja nikla u suspendovanim materijama sa koncentracijom nikla u vodi (slika 63) utvrđeno je da kada sadržaj nikla u suspendovanim materijama opada raste sadržaj u vodenoj fazi, a kada sadržaj nikla opada u vodenoj fazi raste u suspendovanim materijama. Može se pretpostaviti da u trenutku promene fizičko-hemijskih uslova u sedimentu i delom njegove resuspenzije u suspendovane materije, dolazi do rastvaranja nikla iz suspendovanih materija i iz sedimenta. Nakon dostizanja prvobitnih fizičko-hemijskih uslova u vodotoku smanjuje se intezitet rastvaranja i prelaska nikla iz čvrste faze u vodu. Podaci su saglasni sa podacima dobijenim u laboratorijskim uslovima (slika 55).



Slika 73. Sadržaj nikla u suspendovanim materijama

Na slici 74 prikazana je zavisnost koncentracije nikla u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$  u suspendovanim materijama.

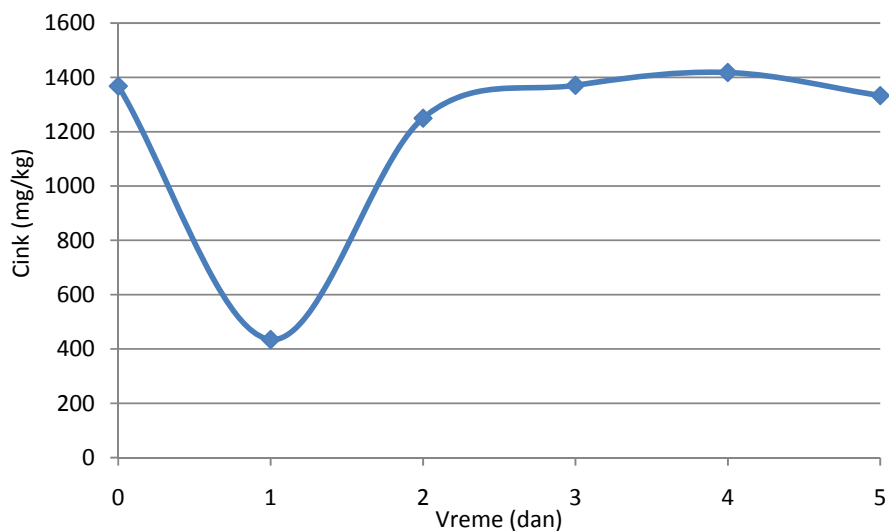


Slika 74. Zavisnost koncentracije nikla u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$  u suspendovanim materijama

Najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,85$ ) koncentracije nikla u vodi od sadržaja organskih materija i frakcije  $<63 \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama je opisano linearnom jednačinom:  $Y = -0,277 x + 16,89$ ; gde je Y-koncentracija nikla u vodenoj fazi, a x-

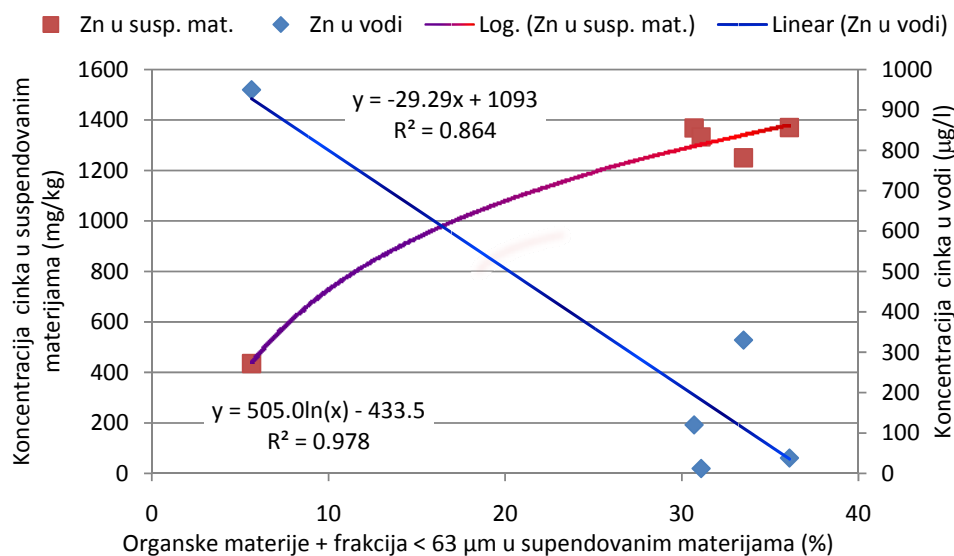
sadržaj organskih materija i frakcije <math><63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama. Kao što se vidi iz negativnog nagiba sa porastom organskih materija i frakcije <math>63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama opada koncentracija nikla u vodi. S druge strane, najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,843$ ) sadržaja nikla u suspendovanim materijama od sadržaja navedenih frakcija može se opisati logaritamskom funkcijom:  $Y=26,34\ln(x)-25,48$ ; gde je Y-koncentracija nikla u suspendovanim materijama, a x-sadržaj organskih materija i frakcije <math><63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama. Kao što jednačina opisuje sa povećanjem sadržaja organskih materija i frakcije <math><63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama postoji povoljan kapacitet za vezivanje nikla u suspendovanim materijama.

Promena sadržaja cinka u suspendovanim materijama pre, u toku i nakon otvaranja ustave prikazana je na slici 75. Kao i u slučaju nikla sadržaj cinka u suspendovanim materijama raste, a u vodenoj fazi opada (slika 64). Međutim u ovom slučaju, nakon uspostavljanja početnih fizičko-hemijskih uslova sadržaj cinka u suspendovanim materijama dostiže prvobitnu vrednost, a isto tako koncentracija cinka u vodenoj fazi je nešto niža od prvobitne vrednosti.



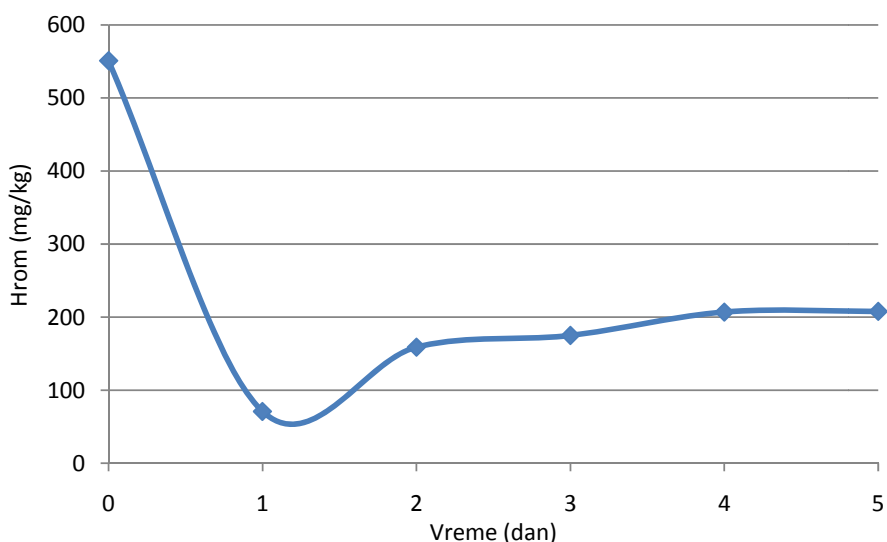
Slika 75. Sadržaj cinka u suspendovanim materijama

Na slici 76 prikazana je zavisnost koncentracije cinka u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do <math>63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama. Kao i u slučaju nikla najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,86$ ) koncentracije cinka u vodi od sadržaja organskih materija i frakcije <math><63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama je opisano linearnom jednačinom:  $Y = -29,29 x + 1093$ ; gde je Y-koncentracija cinka u vodenoj fazi, a x-sadržaj organskih materija i frakcije <math><63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama. Takođe kao u slučaju nikla, najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,98$ ) sadržaja cinka u suspendovanim materijama od sadržaja navedenih frakcija može se opisati logaritamskom funkcijom:  $Y=505 \ln(x)- 433,5$ ; gde je Y-koncentracija nikla u suspendovanim materijama, a x-sadržaj organskih materija i frakcije <math><63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama.



Slika 76. Zavisnost koncentracije cinka u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 µm u suspendovanim materijama

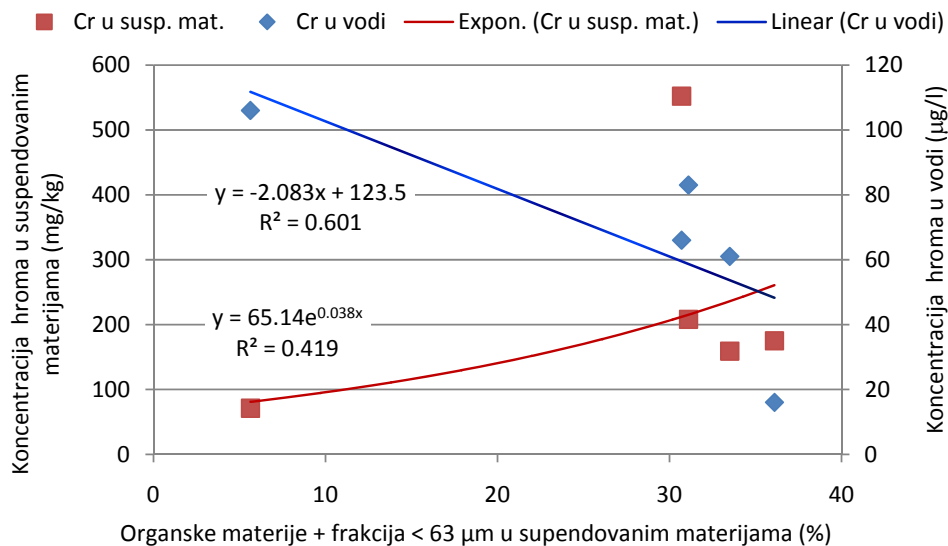
Promena sadržaja ukupnog hroma u suspendovanim materijama pre, u toku i nakon otvaranja ustave prikazana je na slici 77. Kao i u slučaju nikla i cinka sadržaj hroma u suspendovanim materijama opada, a u vodenoj fazi raste (slika 65). U ovom slučaju nakon prvobitnog rastvaranja hroma iz suspendovane faze nastavlja se i u narednom ispitivanom periodu. Pojavljuju se rastvoreni, koloidni i suspendovani oblici hroma u vodi. To je uslovalo da sadržaj hroma u suspendovanim materijama nije dostigao prvobitnu vrednost.



Slika 77. Sadržaj ukupnog hroma u suspendovanim materijama

Na slici 78 prikazana je zavisnost koncentracije hroma u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 µm u suspendovanim materijama. U slučaju hroma nije ustanovljeno značajnije slaganje rezultata ( $R^2=0,60$ )

koncentracije hroma u vodi od sadržaja organskih materija i frakcije <63 μm u suspendovanim materijama, kao i za sadržaj hroma u suspendovanim materijama od sadržaja navedenih frakcija.

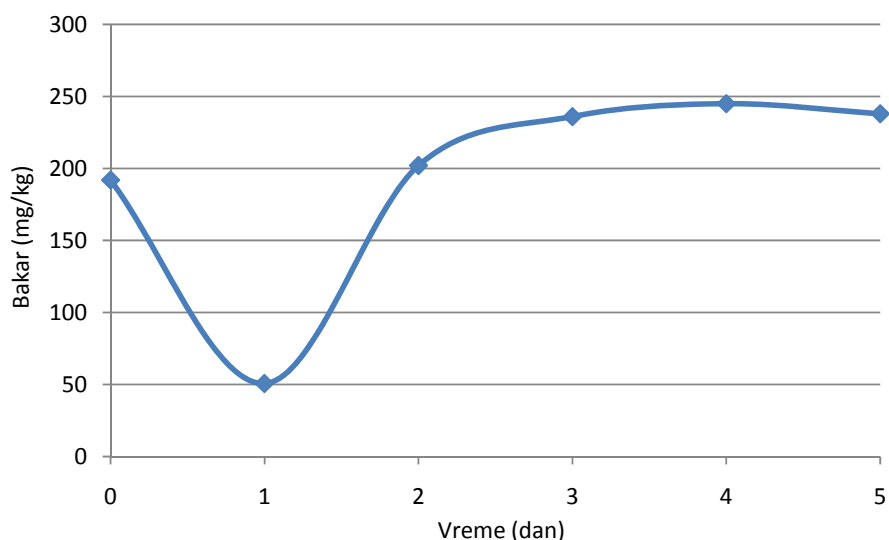


Slika 78. Zavisnost koncentracije hroma u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 μm u suspendovanim materijama

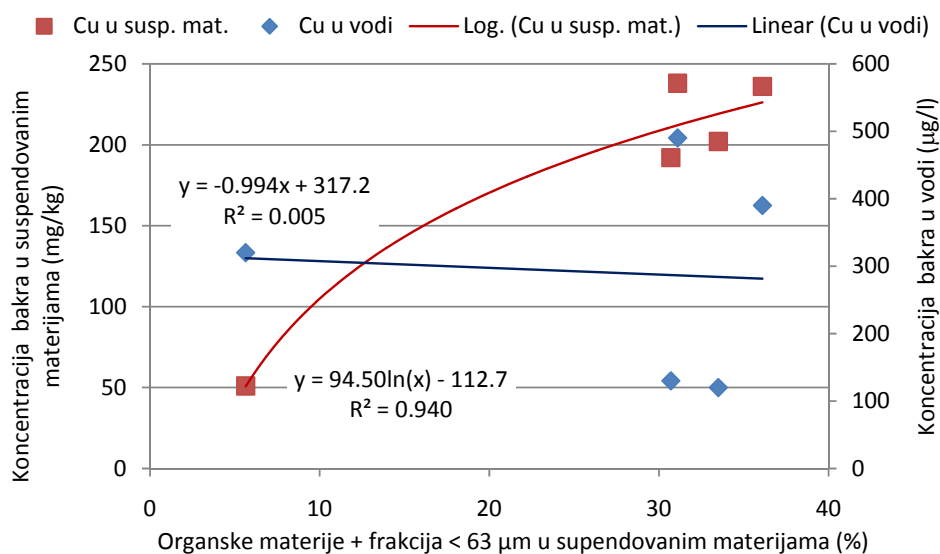
Promena sadržaja bakra u suspendovanim materijama pre, u toku i nakon otvaranja ustave prikazana je na 79. Kao i u predhodnim slučajevima, sadržaj bakra opada u suspendovanoj fazi, a nakon toga raste i nakon uspostavljenih prvobitnih uslova njegova koncentracija se povećava u suspendovanoj fazi u odnosu na početni sadržaj za oko 25%. Međutim, sadržaj bakra u vodi nakon uspostavljanja prvobitnih uslova i dalje raste (slika 66). Ovo se može objasniti uzvodnim uticajem, kao i rastvaranjem i resuspenzijom sedimenta.

Na slici 80 prikazana je zavisnost koncentracije bakra u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 μm u suspendovanim materijama. U ovom slučaju nema slaganja rezultata ( $R^2=0,005$ ) koncentracije bakra u vodi od sadržaja organskih materija i frakcije <63 μm u suspendovanim materijama. Međutim, dobivena su dobra slaganje rezultata ( $R^2=0,94$ ) sadržaja bakra u suspendovanim materijama od sadržaja navedenih frakcija. Zavisnost, kao u slučaju nikla i cinka se može opisati logaritamskom funkcijom koja ima sledeći oblik  $Y=95,5\ln(x)-112,7$ ; gde je Y-koncentracija bakra u suspendovanim materijama, a x-sadržaj organskih materija i frakcije <63 μm u suspendovanim materijama.





Slika 79. Sadržaj bakra u suspendovanim materijama

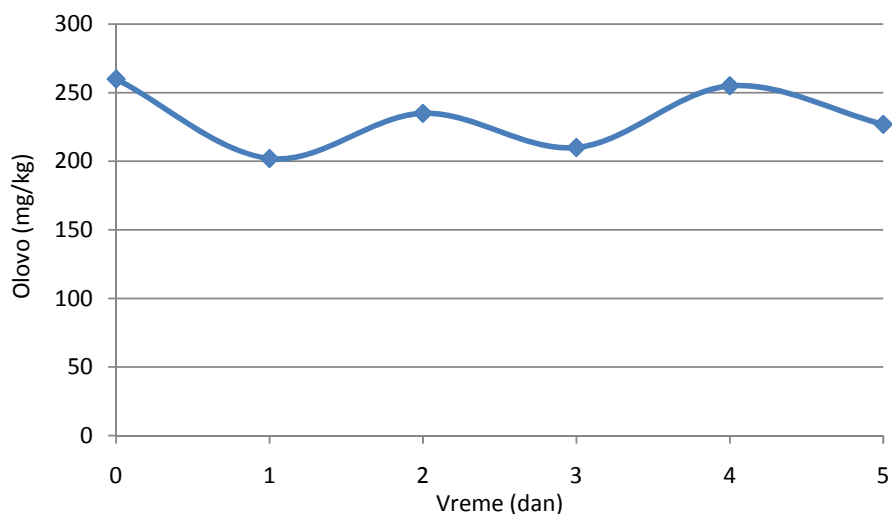


Slika 80. Zavisnost koncentracije bakra u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 μm u suspendovanim materijama

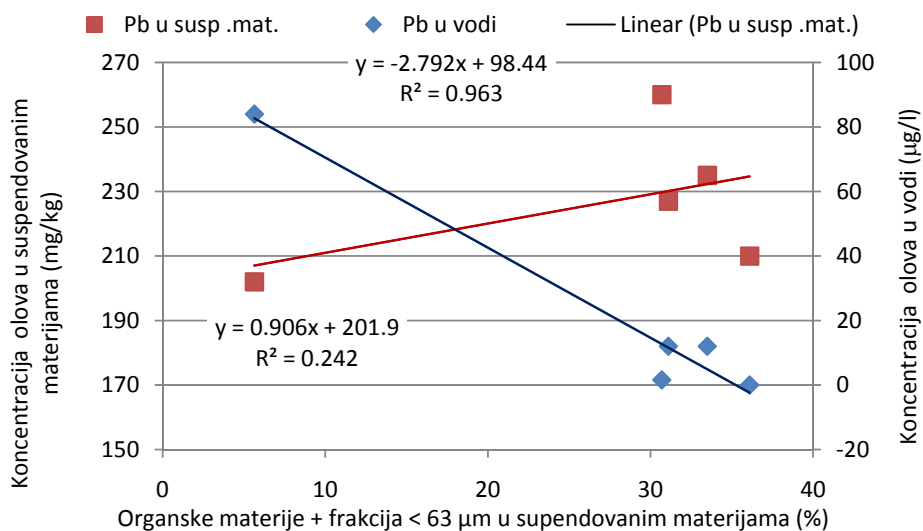
Promena sadržaja olova u suspendovanim materijama pre, u toku i nakon otvaranja ustave prikazana je na slici 81. Kod olova nisu uočene značajne promene u sadržaju u suspendovanim materijama. Uočen je blagi pad sadržaja olova u suspendovanim materijama i rast u vodenoj fazi (slika 67).

Na slici 82 prikazana je zavisnost koncentracije olova u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 μm u suspendovanim materijama. Kao i u slučaju nikla i cinka najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,96$ ) koncentracije olova u vodi od sadržaja organskih materija i frakcije <63 μm u suspendovanim materijama je opisano linearnom jednačinom:  $Y = -2,792 x + 98,44$ ; gde je Y-koncentracija olova u vodenoj fazi, a x-sadržaj organskih materija i frakcije

<63  $\mu\text{m}$  u suspendovanim materijama. U slučaju olova nije ustanovljeno značajnije slaganje rezultata koncentracije olova u suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije <63 $\mu\text{m}$ .

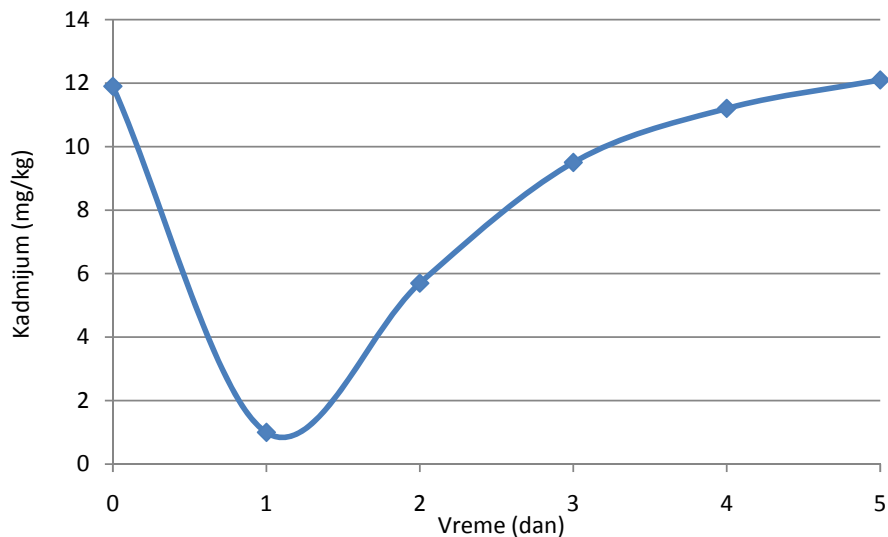


Slika 81. Sadržaj olova u suspendovanim materijama



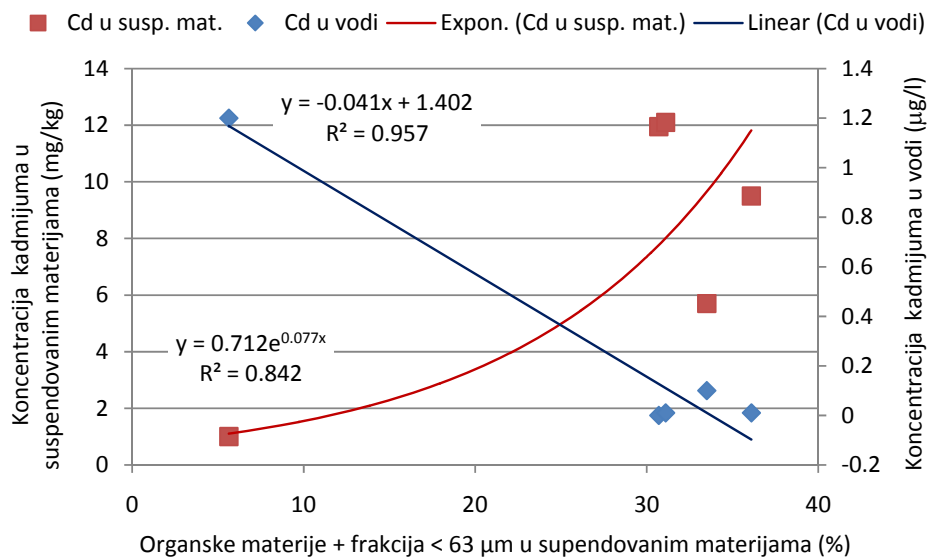
Slika 82. Zavisnost koncentracije olova u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$  u suspendovanim materijama

Promena sadržaja kadmijuma u suspendovanim materijama pre, u toku i nakon otvaranja ustave prikazana je na slici 83. Kao i u slučaju cinka sadržaj kadmijuma se smanjuje u suspendovanom sedimentu nakon prvog dana otvaranja ustave, a nakon toga raste do kraja ispitivanog perioda. U tom periodu raste sadržaj kadmijuma u vodi (slika 68). Kao i u slučaju većine metala predpostavlja se da u trenutku promene fizičko-hemijskih uslova u sedimentu i delom njegove resuspenzije iz suspendovanih materija, kao i iz sedimenta dolazi do rastvaranja kadmijuma u vodi.



Slika 83. Sadržaj kadmijuma u suspendovanim materijama

Na slici 84 prikazana je zavisnost koncentracije kadmijuma u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$  u suspendovanim materijama.

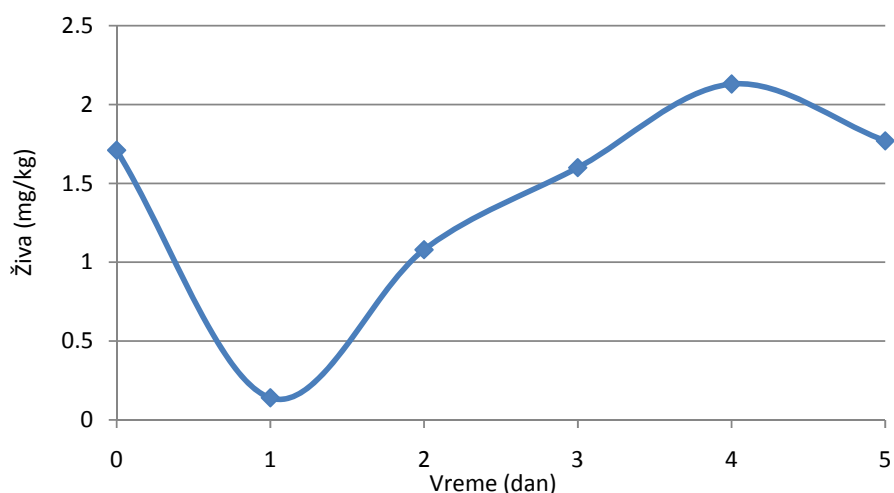


Slika 84. Zavisnost koncentracije kadmijuma u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$  u suspendovanim materijama

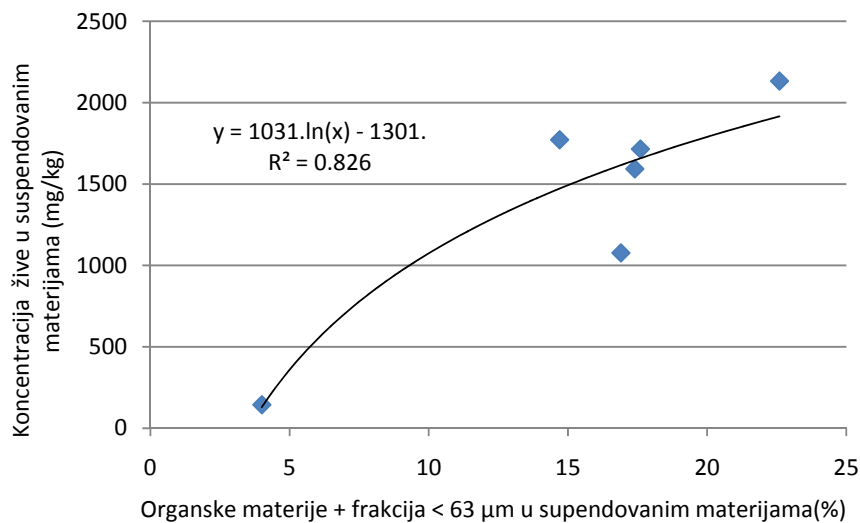
Kao i u slučaju nikla, cinka i olova najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,96$ ) koncentracije kadmijuma u vodi od sadržaja organskih materija i frakcije <math>< 63 \mu\text{m}</math> u suspendovanim materijama je opisano linearnom jednačinom:  $Y = -0,041x + 1,402$ ; gde je Y-koncentracija kadmijuma u vodenoj fazi, a x-sadržaj organskih materija i frakcije <math>< 63 \mu\text{m}</math>

$\mu\text{m}$  u suspendovanim materijama. U slučaju kadmijuma, najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,84$ ) sadržaja kadmijuma u suspendovanim materijama od sadržaja navedenih frakcija se može opisati eksponencijalnom funkcijom:  $Y=0,712e^{0,077x}$ ; gde je Y-koncentracija kadmijuma u suspendovanim materijama, a x-sadržaj organskih materija i frakcije  $<63 \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama.

Promena sadržaja žive u suspendovanim materijama pre, u toku i nakon otvaranja ustave prikazana je na slici 85. Sadržaj žive u suspendovanim materijama se slično ponaša kao kadmijum i cink. Međutim u vodenoj fazi nije detektovana živa tj. njena koncentracija je bila ispod granice detekcije  $<0,1 \mu\text{g/l}$ . Na slici 86 prikazana je zavisnost koncentracije žive u suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do  $63 \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama. U vodi nije detektovana živa, tj. njena koncentracija je bila  $<0,1 \mu\text{g/l}$ .



Slika 85. Sadržaj žive u suspendovanim materijama



Slika 86. Zavisnost koncentracije žive u suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do  $63 \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama

Kod suspendovane faze najbolje slaganje rezultata ( $R^2=0,83$ ) koncentracije žive u suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije  $<63 \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama je opisano logaritamskom funkcijom:  $Y=1031\ln(x)+1301$ ; gde je Y-koncentracija žive u suspendovanim materijama, a x-sadržaj organskih materija i frakcije  $<63 \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama.

Na osnovu napred navedenih rezultata konstatovano je da se u slučaju resuspenzije sedimenta u sistemu sediment/voda može, za određene metale, definisati zavisnost između koncentracije metala u suspendovanim materijama i vodi od sadržaja određenih frakcija u suspendovanim materijama u ovom slučaju to je sadržaj organskih materija i frakcije do  $63 \mu\text{m}$ .

Konstatovano je da se za nikel, cink, olovo i kadmijum može upotrebiti sledeća jednačina za izračunavanje sadržaja metala u vodenoj fazi u slučaju resuspenzije sedimenta:

$$Y = -ax+b$$

gde je: Y - koncentracija metala u vodenoj fazi;

x - sadržaj organskih materija i frakcije  $<63 \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama;

a i b – konstante sistema

Za slučaj suspendovanih materija koje su nastale resuspenzijom sedimenta koji sadrži metale konstatovana je zavisnost između pojedinih frakcija sedimenta i sadržaja ovih metala u suspendovanim materijama. Ova zavisnost je definisana sledećim jednačinama:

a) Za slučaj nikla, cinka, bakra i žive:

$$Y = a \ln(x) - b$$

b) Za slučaj kadmijuma

$$Y = a e^{bx}$$

gde je: Y - koncentracija metala u suspendovanim materijama;

x - sadržaj organskih materija i frakcije  $<63 \mu\text{m}$  u suspendovanim materijama;

a i b – konstante sistema

Pored rizika rastvaranja i prelaska metala u vodenu fazu postoji i rizik koji može da izazove taloženje suspendovanih materija duž korita reke. Ovaj rizik se može definisati na osnovu sadržaja metala u suspendovanim materijama koristeći holandsku i kanadsku klasifikaciju sedimenta i koncentracije suspendovanih materija u vodenoj fazi. Prema tome posmatrajući pojedinačno za svaki metal konstatovano je:

- Sadržaj olova u suspendovanim materijama je u svim ispitivanim uzorcima bio iznad kanadske empirijski verovatne vrednosti uticaja ( $91,3 \text{ mg/kg}$ ). Prema holandskoj metodologiji, svi uzorci su u pogledu sadržaja olova klasifikovani kao neznatno zagađeni (klasa 1).
- Kada se primeni holandska metodologija svi uzorci se u pogledu sadržaja nikla klasifikuju kao zagađeni i izuzetno zagađeni i svrstavaju se u klasu 3 i 4.
- Sadržaj hroma u suspendovanim materijama je bio iznad teorijski moguće vrednosti uticaja, a izuzev suspendovanih materija koje su nastale prvog dana dizanja ustave i iznad kanadske empirijski verovatne vrednosti uticaja, čime je ukazano na

potencijalni negativni ekotoksični efekat. Prema holandskoj metodologiji suspendovane materije na početku i na kraju ispitivanog perioda (četvrti i peti dan) se svrstavaju u klasu 4 kao izuzetno zagađene, dok se suspendovane materije prvog, drugog i trećeg dana definišu kao neznatno zagađene (klasa 1).

- Prema sadržaju cinka u suspendovanim materijama, ispoljavanje negativnih ekotoksičnih efekata moguće je u svim uzorcima jer je prekoračena kanadska empirijska verovatna vrednost uticaja. Kada se primeni holandska metodologija, suspendovane materije se u svim uzorcima svrstavaju u klasu 4 i 4+ i definišu se kao izuzetno zagađene.
- Sadržaj bakra u suspendovanim materijama nakon prvog dana podizanja ustave prekoračuje kanadsko empirijsku verovatnu vrednost uticaja, dok je u svim uzorcima prekoračena kanadski teorijska moguća vrednost uticaja. Prema holandskoj metodologiji, suspendovane materije se na svim lokacijama svrstavaju u klasu 4 i definišu kao izuzetno zagađene, izuzev suspendovanih materija nakon prvog dana otvaranja ustave koje se svrstavaju u klasu 3 kao zagađene.
- Sadržaj žive u suspendovanim materijama osim prvog dana gde je vrednost žive niža i od kanadski teorijske moguće vrednosti uticaja, prekoračuje empirijski verovatnu vrednost uticaja. Prema holandskoj metodologiji, suspendovane materije se svrstavaju u klasu 3, izuzev suspendovanih materija drugog dana koje pripadaju klasi 2 i suspendovanih materija koje su nastale prvog dana koje su po koncentraciji na nivou prirodnog fona (klasa 0).

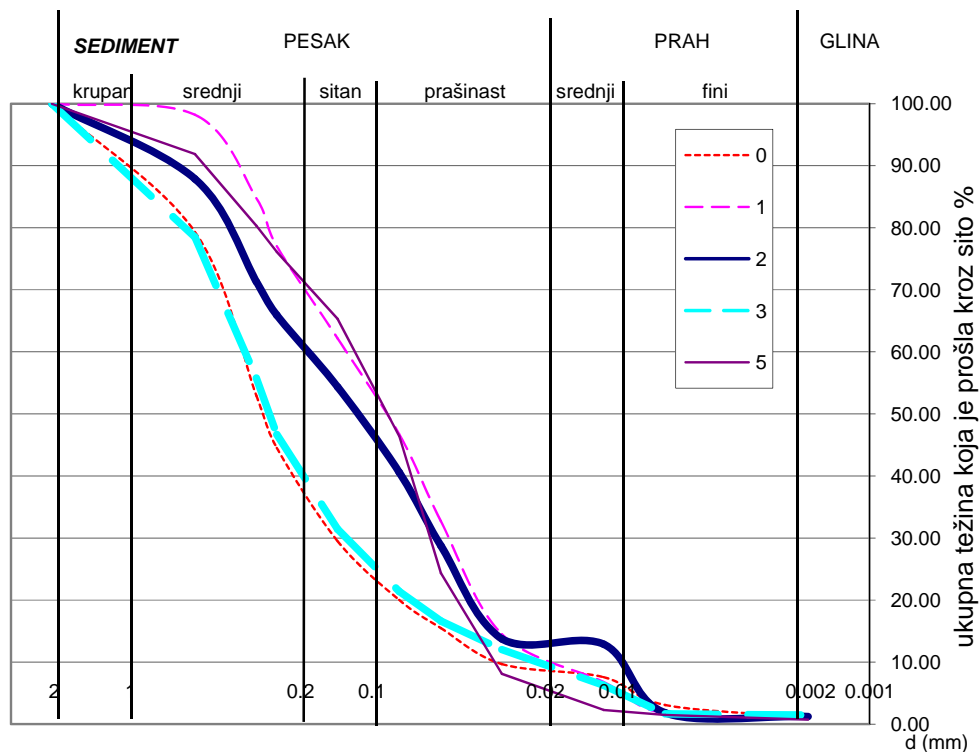
#### 4.2.2.3. Sadržaj metala u sedimentu Begeja nakon otvaranja ustave

Kao u slučaju suspendovanih materija raspodela i migracija metala u vodenom sistemu kontroliše se prvenstveno karakterom sedimenta i fizičko-hemijskim osobinama vode. Intezitet dospevanja metala iz sedimenta zavisi od fizičke strukture i hemijske prirode sedimenta, jer upravo oni opredeljuju silu vezivanja metala za sediment. Da bi se definisala struktura sedimenta na slici 87 grafički su predstavljeni rezultati određivanja granulometrijskog sastava sedimenta. Mineralni deo frakcije manje od 2  $\mu\text{m}$  se kreće od 0,7 – 1,5 % suve mase sedimenta, a frakcije 2–63  $\mu\text{m}$  od 6,6-13,3% suve mase sedimenta. Generalno, sediment je dominantno u frakciji peska i to za nijansu više u obliku srednjeg peska (0,2-1,0 mm).

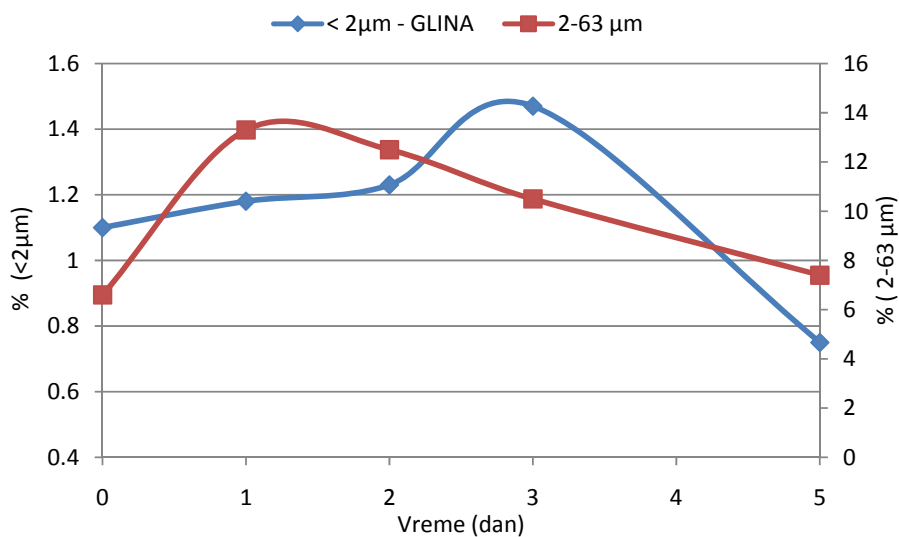
Kao u slučaju suspendovanih materija da bi se ukazalo na moguću povezanost sadržaja metala i granulometrijskog sastava sedimenta, na slici 88 prikazana je procentualna promena frakcije <2  $\mu\text{m}$  i frakcije od 2-63  $\mu\text{m}$ . Na slici 89 prikazan je procentualni sadržaj organskih materija, a na slici 90 procentualni udeo prašinstog, srednjeg i krupnog peska i čestica veličine praha u sedimentu pre, u toku i nakon otvaranja ustave.

Promena sadržaja metala u sedimentu pre, u toku i nakon otvaranja ustave prikazana je na slikama od 91 do 97. Za razliku od suspendovanih materija kod sedimenta nije pronađena značajna zavisnost između koncentracije metala u sedimentu i sadržaja organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$  u sedimentu. Na ovo ukazuje koeficijent determinacije ( $R^2$ ) koji je iznosi od 0,1 (za Cr) do 0,54 (za Ni). Najverovatnije je razlog mešanje sedimenta ispred i iza ustave, što je onemogućilo uzimanje neporemećnog sedimenta, gde se uspostavila ravnoteža između čvrste faze i vode. Zatim promena oksido-redukcionog potencijala, što je uticalo na promenu odnosa karbonatne, oksidovane i sulfidne frakcije sedimenta. Međutim, postoji određeno slaganje trećeg dana ispitivanja. Naime, trećeg dana u sedimentu je detektovan najveći sadržaj frakcije

od 2-63  $\mu\text{m}$  i suspendovane organske frakcije, kada je u sedimentu detektovana i najveća koncentracija Ni, Zn, Pb i Cd u odnosu na sadržaj metala u sedimentu prvog i drugog dana. Sadržaj Hg u sedimentu je bio najveći drugog dana, kao i sadržaj frakcije "prah".

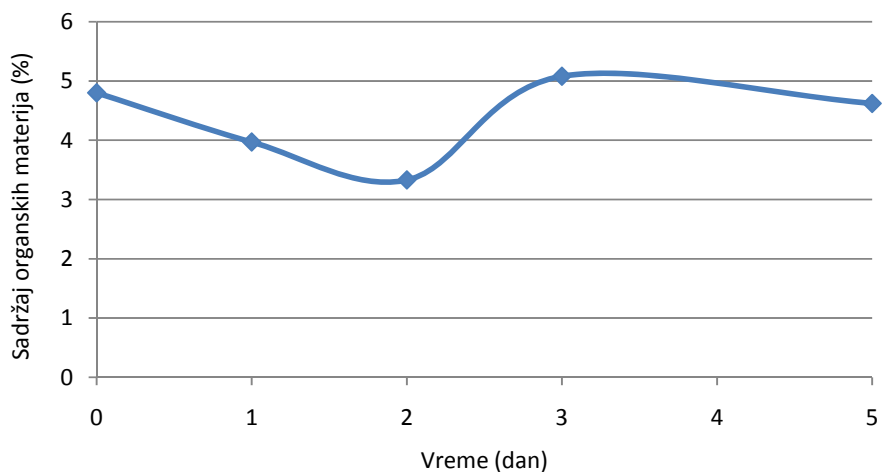


Slika 87. Granulometrijski sastav sedimenta

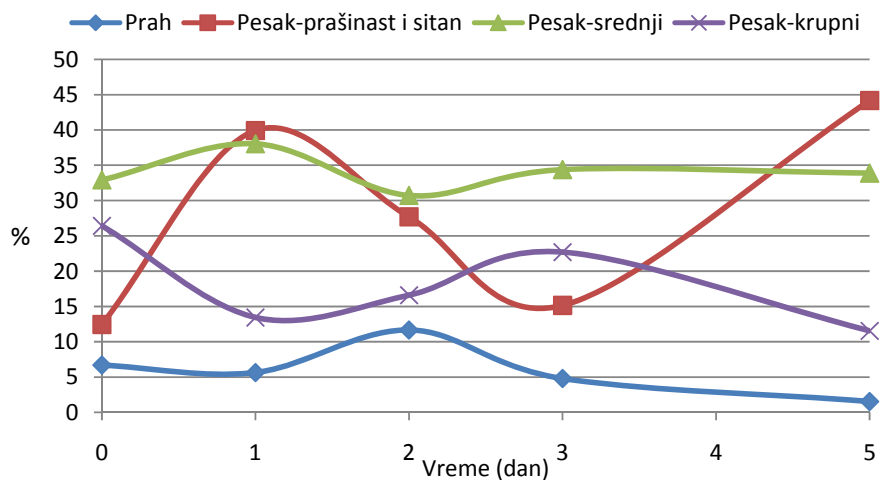


Slika 88. Promena sadržaja čestica (gline i frakcije od 2-63  $\mu\text{m}$ ) u sedimentu

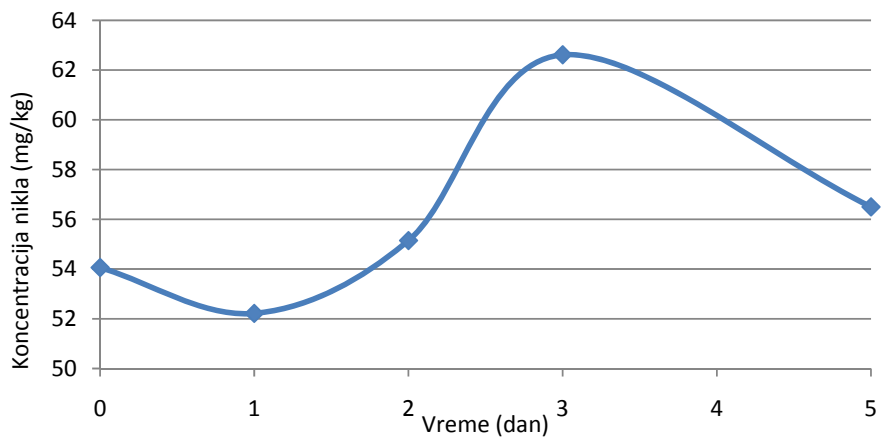




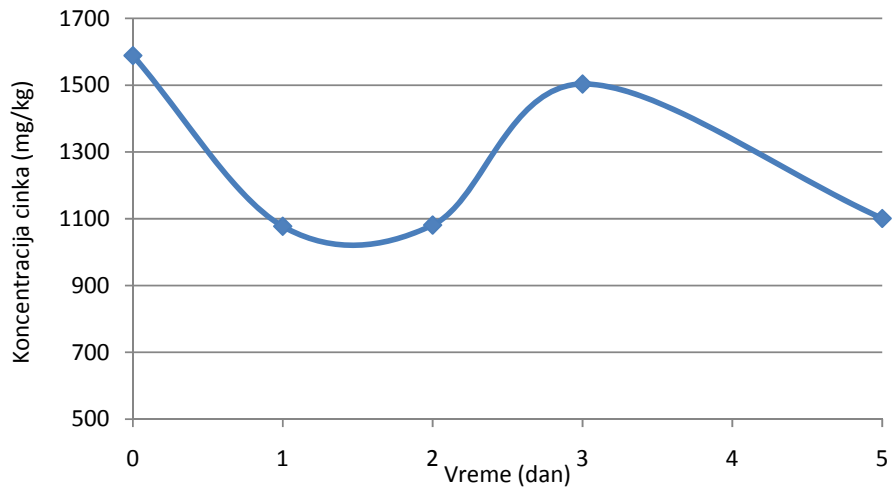
Slika 89. Promena sadržaja organskih materija u sedimentu



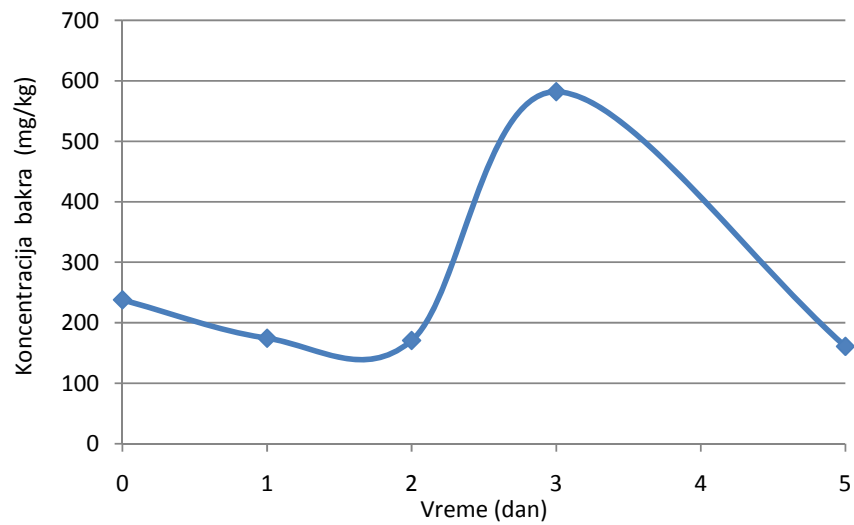
Slika 90. Promena sadržaja odgovarajućih frakcija u sedimentu



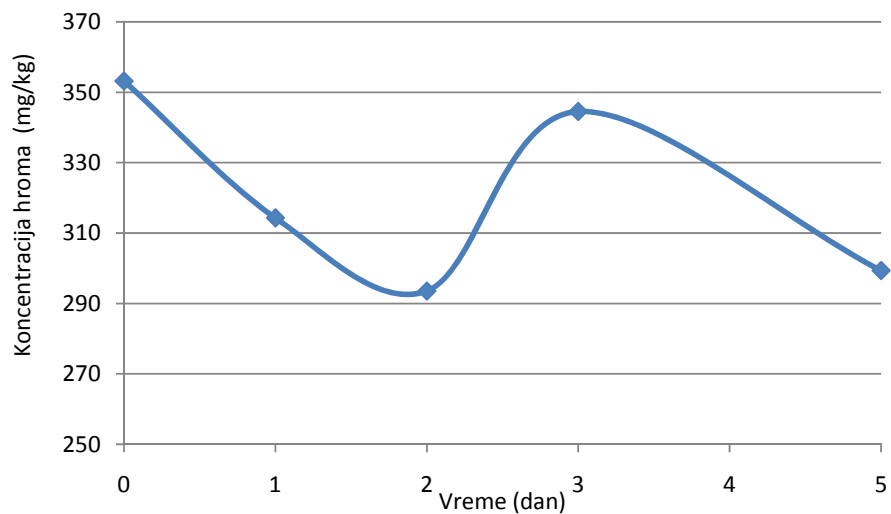
Slika 91. Sadržaj nikla u sedimentu



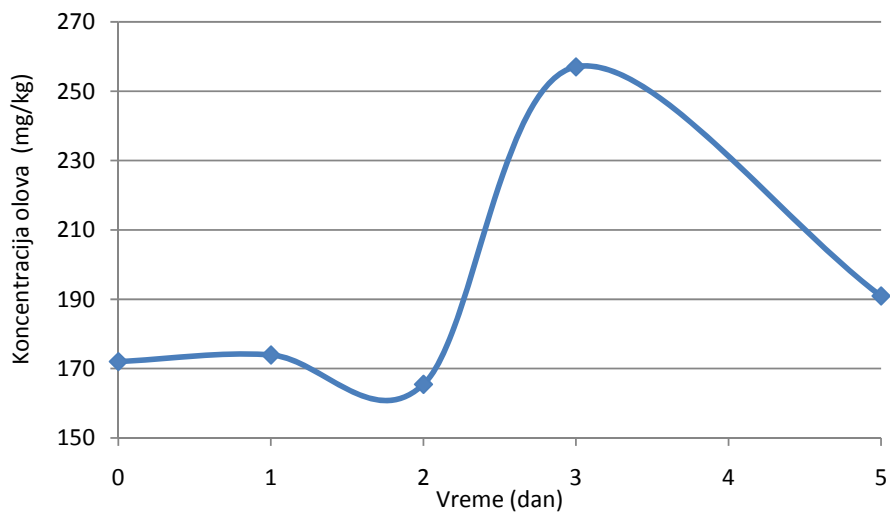
Slika 92. Sadržaj cinka u sedimentu



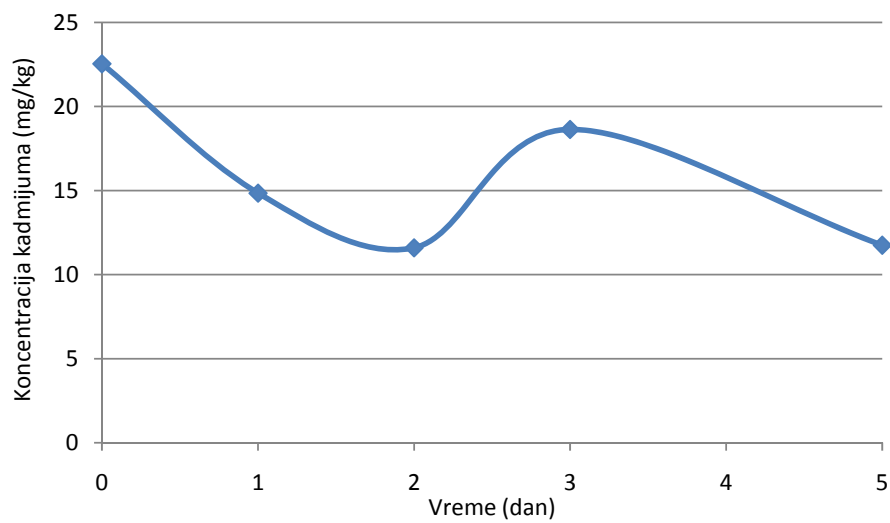
Slika 93. Sadržaj bakra u sedimentu



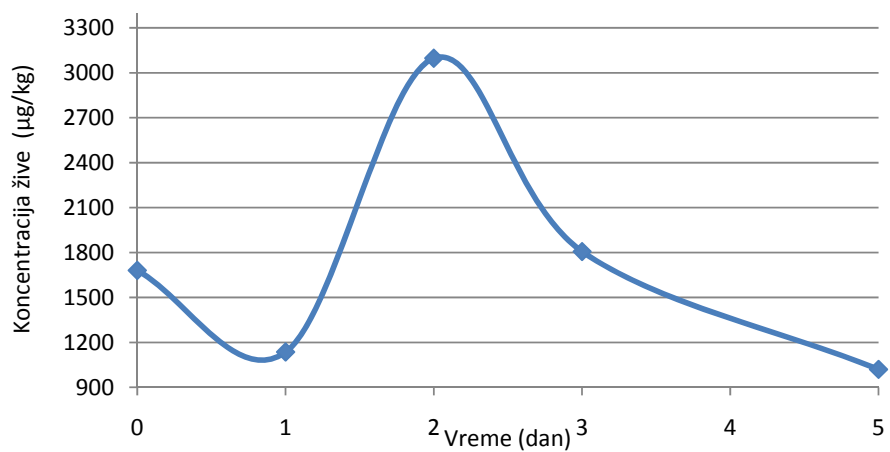
Slika 94. Sadržaj hroma u sedimentu



Slika 95. Sadržaj olova u sedimentu



Slika 96. Sadržaj kadmijuma u sedimentu



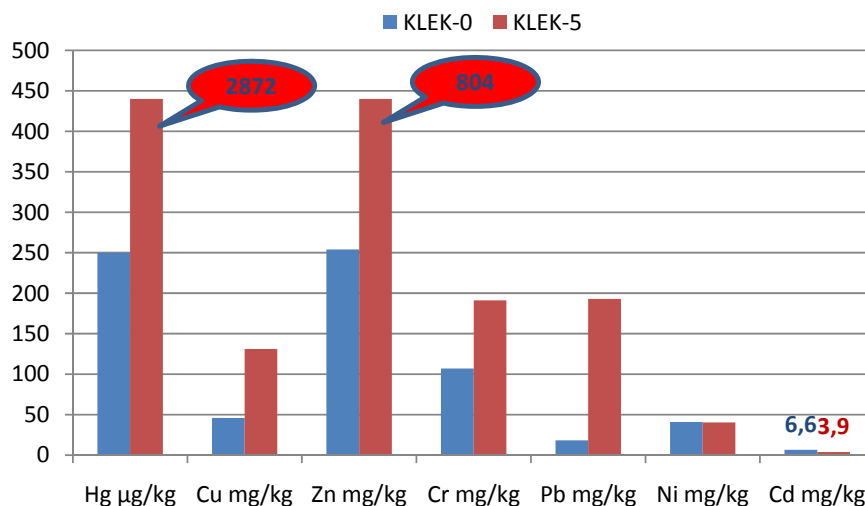
Slika 97. Sadržaj žive u sedimentu

Za procenu rizika na osnovu sadržaja metala u sedimentu primenjeni su holandski i kanadski standardi za sediment. Na osnovu ovih standarda zaključeno je:

- Sadržaj nikla u sedimentu se kretao od 52,2 mg/kg do 62,6 mg/kg. Koncentracija nikla u sedimentu je nakon prvog dana porasla i nakon petog dana bila je veća nego u početnom uzorku. Kada se primeni holandska metodologija svi uzorci se klasifikuju kao zagađeni sedimenti i svrstavaju se u klasu 3.
- Sadržaj cinka u sedimentu se kretao u opsegu od 1077 mg/kg do 1589 mg/kg. Nakon otvaranja ustave u sedimentu je došlo do neznatnog smanjenja sadržaja cinka. Potencijal za ispoljavanje negativnih ekotoksičnih efekata u sedimentu ispoljen je u svim uzorcima jer je prekoračena kanadska empirijska verovatna vrednost uticaja osim kod sedimenta pre otvaranja ustave, gde je prekoračena teorijski moguća vrednost uticaja. Kada se primeni holandska metodologija, u svim uzorcima sediment se svrstava u klasu 4 i 4+ i definiše kao izuzetno zagađen.
- Sadržaj bakra u sedimentu se kretao od 161 mg/kg do 582 mg/kg. Trećeg dana, sadržaj bakra je bio povišen u odnosu na ostale dane kada je ta vrednost bila približno ujednačena. U uzorcima prvog, drugog i petog dana prekoračena je kanadski teorijska moguća vrednost uticaja dok je kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja prekoračena u sedimentu pre otvaranja i trećeg dana nakon otvaranja ustave. Prema holandskoj metodologiji, sediment se svrstava u klasu 4 i 4+ i definiše kao izuzetno zagađen.
- Sadržaj hroma u sedimentu se kretao u opsegu od 293 mg/kg do 353 mg/kg. Kao i kod cinka detektovan je sličan trend u promeni koncentracije, nakon otvaranja ustave u sedimentu je došlo do neznatnog smanjenja sadržaja hroma. U svim ispitivanim uzorcima sadržaj hroma je bio iznad kanadske empirijski verovatne vrednosti uticaja. Prema holandskoj metodologiji, svi uzorci sedimenta se svrstavaju u klasu 4 kao izuzetno zagađeni.
- Sadržaj olova u sedimentu se kretao u opsegu od 165 mg/kg do 257 mg/kg. Sadržaj olova je porastao nakon trećeg i petog dana kada je ta koncentracija bila veća od vrednosti pre otvaranja ustave. Slična promene detektovana je i kod sadržaja nikla. Sadržaj olova je u svim ispitivanim uzorcima bio iznad kanadske empirijski verovatne vrednosti uticaja (91.3 mg/kg). Prema holandskoj metodologiji svi uzorci su u pogledu sadržaja olova klasifikovani kao neznatno zagađeni (klasa 1).
- Sadržaj kadmijuma u sedimentu se kretao u opsegu od 11,6 mg/kg do 22,5 mg/kg. Nakon otvaranja ustave u sedimentu je došlo do neznatnog smanjenja sadržaja kadmijuma kao i kod sadržaja cinka i hroma. Koncentracija kadmijuma je generalno povišena u svim ispitivanim uzorcima što pokazuje prekoračenje kanadske empirijski verovatne vrednosti uticaja i može se zaključiti da postoji opasnost za ispoljavanje negativnih ekotoksičnih efekata na ispitivanim lokacijama. Klasifikacija prema holandskoj metodologiji pokazuje da je sediment ozbiljno zagađen kadmijumom (klasa 4 i 4+).
- Sadržaj žive u sedimentu se kretao u opsegu od 1,0 mg/kg pa do 3,10. Do porasta sadržaja žive dolazi drugog dana, a nakon toga dolazi do pada i petog dana detektovan je najmanji sadržaj žive u sedimentu. Sadržaj žive u sedimentu prekoračuje empirijski verovatnu vrednost uticaja. Prema holandskoj metodologiji, sediment se svrstava u klasu 3 izuzev uzorka sedimenta nakon petog dana otvaranja ustave kada pripada klasi 2.

Pokretanje sedimenta kod ustave Itebej je uticalo na njegovo taloženje nizvodno. Za ispitivanja ovog uticaja odabrana je lokacija uzvodno od ustave Klek. U sedimentu

ispred ustave Klek, ispitana je promena sadržaja metala u toku navedenog ispitivanog perioda. Koristeći podatak RHMZ o proticaju Begeja na ispitivanoj deonici u vreme otvaranja ustave (oko 25 m<sup>3</sup>/s) i podataka o dužini ispitivane deonice i dimenziji kanala, proračunato je da materije koje se transportuju (npr. metali na suspendovanim materijama) putuju minimum 24h. To znači, da je period od pet dana dovoljan da bi se ispitaio uticaj transportovanog sedimenta na ovoj lokaciji. Sadržaj metala u sedimentu kod ustave Klek pre otvaranja ustave Itebej i nakon pet dana prikazan je na slici 98.



Slika 98. Sadržaj metala u sedimentu kod ustave Klek

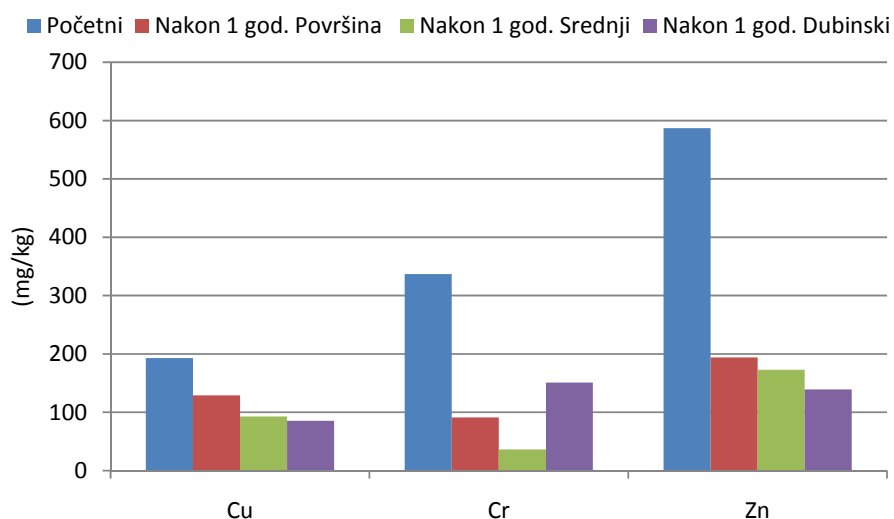
Sadržaj kadmijuma se smanjio nakon podizanja ustave, ali u oba slučaja prekoračuje kanadske empirijski verovatne vrednosti uticaja zbog čega postoji opasnost za ispoljavanje negativnih ekotoksičnih efekata ovog metala. Prema holandskoj metodologiji na osnovu sadržaja kadmijuma sediment nakon petog dana otvaranja ustave spada u klasu 2 (klasa 3 pre podizanja ustave), čime se definiše kao neznatno zagađen. Nikal je metal čija se koncentracija neznatno smanjila nakon otvaranja ustave i prema holandskoj metodologiji sediment se svrstava u klasu 3 (zagađen sediment). Sadržaj olova nakon pet dana se povećao (sa 18 mg/kg do 193 mg/kg) i prema holandskoj metodologiji se definiše kao neznatno zagađen (klasa 1). Pre podizanja ustave detektovana je vrednost niža i od kanadske teorijske vrednosti uticaja, a prema holandskoj klasifikaciji sediment je definisan kao nezagađen (klasa 0). Hrom je detektovan u većem sadržaju nakon otvaranja ustave, ali je u oba slučaja sediment isto definisan: prema holandskoj metodologiji kao neznatno zagađen (klasa 1), a prema kanadskom zakonodavstvu sediment je bio iznad kanadske empirijski verovatne vrednosti uticaja čime je ukazano na potencijalni negativni ekotoksični efekat. Cink je metal koji je detektovan u najvećoj koncentraciji kao i kod sedimenta sa lokacije kod ustave Itebej (vidi sliku 92). Nakon otvaranja ustave došlo je do povećanja koncentracije pa se sediment svrstava u klasu 4 i definiše kao izuzetno zagađen sediment dok je pre toga definisan u klasu 1, kao neznatno zagađen sediment. I sadržaj bakra porastao je nakon pet dana od otvaranja ustave. Kanadski teorijska moguća vrednost uticaja prekoračena je u oba uzorka, a prema holandskoj metodologiji, sediment se nakon pet dana svrstava u klasu 4 i definiše kao izuzetno zagađen, dok je pre toga definisan kao klasa 2 (neznatno zagađen sediment). Sadržaj žive nakon

otvaranja ustave je porastao i prekoračuje empirijski verovatnu vrednost uticaja, dok je vrednost pre toga bila iznad kanadski teorijske moguće vrednosti uticaja. Prema holandskoj metodologiji, sediment se nakon pet dana od otvaranja ustave svrstava u klasu 3, dok je pre toga pripadao klasi 2, zbog čega je došlo do pogoršanja kvaliteta sedimenta i veće mogućnosti ispoljavanja negativnih ekotoksičnih efekata ovog metala.

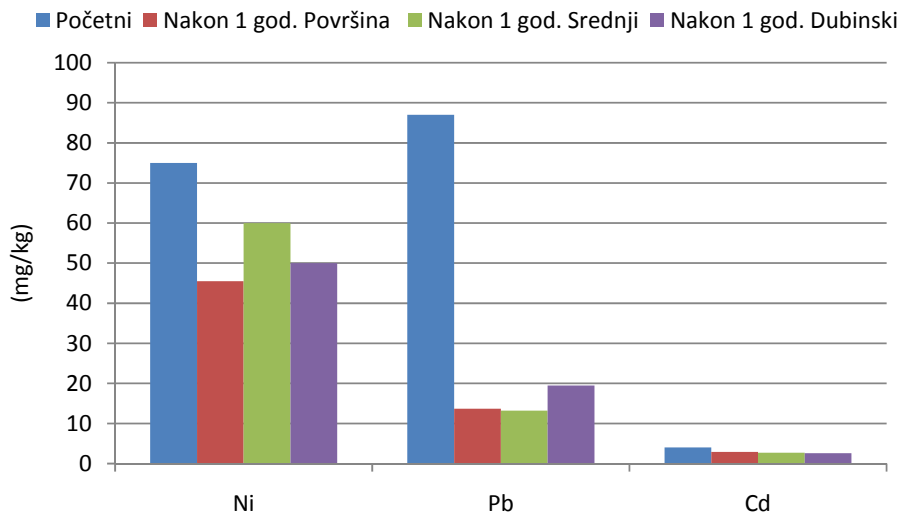
Generalno, sadržaj metala u sedimentu raste nakon pet dana, sem nikla i kadmijuma. Kod sadržaja cinka, bakra i žive taj porast uticao je i na promenu u klasifikaciji sedimenta, pa se nakon pet dana ovaj sediment po pitanju ovih metala od nezagađenog definiše kao zagađen i izuzetno zagađen, sa mogućnošću ispoljavanja negativnih efekata po vodeni ekosistem.

#### 4.2.3. Ispitivanje mobilnosti metala u deponovanom sedimentu

Sediment iz Velikog Bačkog kanala koji predstavlja rizik jer sadrži visok sadržaj metala (vidi tabelu 14), izmuljen je iz kanala i odložen u deponiju, kako bi se ispitao uticaj odlaganja sedimenta na ovakav način, na promenu sadržaja metala u sedimentu. Deponija nije bila izolovana i bila je podložna površinskoj oksidaciji i atmosferskim padavinama. Na slikama 99 i 100 prikazan je sadržaj metala u početnom izmuljenom sedimentu kao i u sedimentu sa deponije nakon godinu dana stajanja. Sediment nakon godinu dana uzorkovan je po dubini kako bi se dobila vertikalna raspodela metala u deponovanom sedimentu.

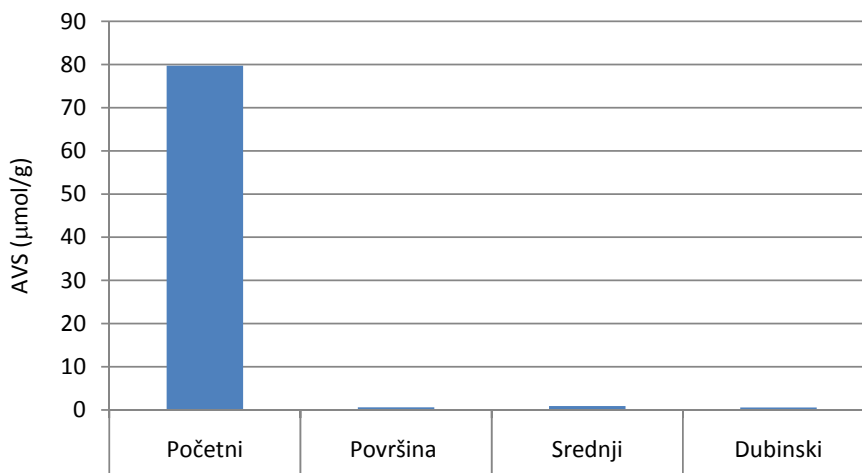


Slika 99. Sadržaj Cu, Cr i Zn u deponovanom sedimentu



Slika 100. Sadržaj Ni, Pb i Cd u deponovanom sedimentu

Na osnovu holandske klasifikacije početni sediment se definiše kao izuzetno zagađen klasa 4 (na osnovu sadržaja Cu, Zn i Cr, dok je Ni klasa 3, Cd klasa 2 i Pb klasa 1). Nakon godinu dana deponovanja sadržaj svih metala se smanjio u deponovanom sedimentu za: Pb od 78-85%, Cr od 55-89%, Zn od 67-76%, Cu od 33-56%, Cd od 35-37% i Ni od 20-39%. Razlog smanjenja sadržaja metala u deponovanom sedimentu je najverovatnije njihovo rastvaranje i spiranje putem atmosferskih padavina u zemlju i podzemne vode. Do rastvaranja dolazi najverovatnije usled promene fizičko-hemijske strukture sedimenta i promene u načinu vezivanja metala za sediment. Kako je ranije rečeno, jedna od najvažnijih komponenti sedimenta odgovornih za vezivanje metala jeste AVS i njihova promena prikazana je na slici 101.



Slika 101. Sadržaj AVS u deponovanom sedimentu



Visok sadržaj AVS u početnom sedimentu (79,7  $\mu\text{mol/g}$ ) ukazuje na izrazito anaerobnu sredinu i na visok kapacitet vezivanja metala. Nakon godinu dana sadržaj AVS se smanjio po celoj dubini i gotovo da nije detektovan ( $< 1 \mu\text{mol/g}$ ). Ovo dokazuje da je sediment, iako je bio čuvan u deponiji i bio izložen površinskoj oksidaciji, oksidovan po celoj dubini. Najverovatnije su za to odgovorne površinske padavine koje prodiranjem kroz slojeve deponovanog sedimenta vrše transport rastvorenog kiseonika. Kao posledica smanjenja sadržaja AVS i mogućnosti vezivanja metala za slabo rastvorne sulfide, došlo je do spiranja metala i smanjenja njihovog sadržaja.

Na osnovu ovih rezultata, može se zaključiti da je kada se radi o visoko kontaminiranom sedimentu metalima (klasa 4 prema holandskoj klasifikaciji), neophodno njihovo čuvanje u strogo izolovanim deponijama kako bi se onemogućilo spiranje metala i kontaminacija podzemnih voda. Kao drugo ili dodatno rešenje je svakako primena neke od remedijacionih metoda.

#### **4.2.4. Zaključna razmatranja**

Rezultati ispitivanja resuspenzije i rastvaranja polutanata iz sedimenta ukazali su na sledeće:

- Na osnovu laboratorijskog istraživanja zaključuje se da neće doći do značajnijih promena u sadržaju metala u sedimentu tokom 24h aeracije i mešanja, jer je procenat izluživanja relativno nizak ( $< 1,5\%$ ). Međutim zbog visokog sadržaja metala u sedimentu dolazi do rastvaranja metala i znatnog povećanja koncentracije metala u vodenoj fazi kao posledica resuspenzije sedimenta.
- Na osnovu podataka dobijenih pilot ispitivanjem resuspenzije sedimenta i transporta sedimenta u Plovnom Begeju pri otvaranju ustave duž njegovog toka, zaključeno je da:
  - ✓ Dolazi do promena fizičko-hemijskih uslova u sedimentu koji sadrži metale, i kao posledica toga resuspenzije i rastvaranja zagađujućih materija koji su sorbovani ili koprecipitirani u sedimentu. Resuspenzija dela sedimenta izaziva povećanje koncentracije metala u vodenoj fazi, bilo da se metali nalaze u suspendovanom, koloidnom ili rastvorenom obliku. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u laboratorijskim uslovima pri mešenju i aeraciji sedimenta.
  - ✓ Takođe, u slučaju resuspenzije sedimenta u sistemu sediment/voda definisana je zavisnost između koncentracije metala u suspendovanim materijama i vodi od sadržaja određenih frakcija u suspendovanim materijama, u ovom slučaju to je sadržaj organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$ . Generalno se može zaključiti, da je sadržaj metala u suspendovanim materijama veći ukoliko je sadržaj organskih materija i frakcija do 63  $\mu\text{m}$  veći u suspendovanim materijama, dok je sadržaj metala u vodi u obrnutoj zavisnosti.
- Pored rizika rastvaranja i prelaska metala u vodenu fazu postoji i rizik koji može da izazove taloženje suspendovanih materija duž korita reke. Na lokaciji Itebej nisu detektovane značajnije promene u kvalitetu sedimenta usled otvaranja ustave, resuspenzije i transporta sedimenta. Sa druge strane, na lokaciji kod ustave Klek sadržaj metala u sedimentu (izuzev nikla i kadmijuma) raste nakon pet dana od otvaranja ustave Itebej. Kod sadržaja cinka, bakra i žive taj porast uticao je i na promenu u klasifikaciji sedimenta, pa se nakon pet dana ovaj sediment od

nezagađenog definiše kao zagađen i izuzetno zagađen, sa mogućnošću ispoljavanja negativnih efekata po vodeni ekosistem.

- Na osnovu ispitivanja mobilnosti metala u deponovanom sedimentu, zaključeno je da se sadržaj svih metala smanjio nakon godinu dana stajanja u deponiji. Takva promena je najverovatnije posledica njihovog rastvaranja i spiranja u zemlju i podzemne vode putem atmosferskih padavina.

Na osnovu ovako dobijenih rezultata može se zaključiti da svako pomeranje sedimenta koji je kontaminiran metalima, uzrokuje resuspenziju sedimenta, transport sedimenta i promenu fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment voda. O tome posebno treba voditi računa tokom operacija izmuljivanja, podizanja ustava i odlaganja takvog sedimenta, jer se usled tih migracija povećava i dostupnost metala pa dolazi do povećanja njihove koncentracije u vodenoj fazi čime se znatno povećava rizik i mogućnost ispoljavanja negativnih efekata na akvatični ekosistem. Kada se radi o sedimentu kontaminiranom metalima (klasa 4 prema holandskoj klasifikaciji), neophodno je njihovo čuvanje u strogo izolovanim deponijama kako bi se onemogućilo spiranje metala i kontaminacija podzemnih voda. Kao drugo ili dodatno rešenje je svakako primena neke od remedijacionih metoda.

### 4.3. Primena *in-situ* i *ex-situ* remedijacije metala u sedimentu

Na osnovu predhodnih podataka odabrana su dva lokaliteta kao značajno zagađena sa metalima (sediment iz Velikog Bačkog kanala i Begeja) i ispitana je mogućnost imobilizacije metala u sedimentu. Ispitivanja su rađena *in-situ* primenom aeracije (na oba sedimenta) i *ex-situ* metodama solidifikacije/stabilizacije (na sedimentu Velikog Bačkog kanala).

#### 4.3.1. *In-situ* remedijacija sedimenta primenom aeracije vodenog sloja

Za ispitivanje su odabrana dva sedimenta sa različitim nivoima ukupnog sadržaja metala. Osnovne karakteristike sedimenta sa višim ukupnim sadržajem metala (sediment iz Velikog Bačkog kanala) su date u tabeli 18, a sa nižim ukupnim sadržajem metala (sediment iz Begeja) u tabeli 19.

Tabela 18. Kvalitet sedimenta iz Velikog Bačkog kanala

Metal	Koncentracija metala u sedimentu (mg/kg)	Kategorizacija sedimenta		
		Kanadski standard kvaliteta		Holandska kategorizacija (klasa)
		Referentna vrednost	Interventna vrednost	
Kadmijum (Cd)	48,0	0.8	12	4+
Hrom (Cr)	567	100	380	4
Bakar (Cu)	1139	36	190	4+
Olovo (Pb)	1790	85	530	4+
Nikal (Ni)	897	35	210	4+
Cink (Zn)	4378	140	720	4+
Sadržaj suve materije %	Sadržaj org. materije %	pH	Redoks-potencijal mV	AVS $\mu\text{mol/g}$
27,4	20,4	7,10	-230,2	85,8
Frakcija < 2 $\mu\text{m}$ (%): 3,5		Organska materija (%): 20,4		

Sediment Velikog Bačkog kanala (tabela 18) karakteriše visok sadržaj organske materije, a negativan redoks potencijal ukazuje na izrazito anaerobne uslove u sedimentu, što potvrđuje i visok sadržaj kiselo-isparljivih sulfida (AVS).

Tabela 19. Kvalitet sedimenta iz Begeja

Metal	Koncentracija metala u sedimentu (mg/kg)	Kategorizacija sedimenta		
		Kanadski standard kvaliteta		Holandska kategorizacija (klasa)
		Referentna vrednost	Interventna vrednost	
Kadmijum (Cd)	47	0.8	12	4+
Hrom (Cr)	571	100	380	4+
Bakar (Cu)	280	36	190	4+
Olovo (Pb)	328	85	530	1
Nikal (Ni)	159	35	210	4
Cink (Zn)	755	140	720	4
Sadržaj suve materije %	Sadržaj org. materije %	pH	Redoks-potencijal mV	AVS $\mu\text{mol/g}$
45	10,8	7,15	-280,2	56
Frakcija < 2 um (%): 3,80		Organska materija (%): 10,8		

Velika koncentracija organskih materija je uobičajena za anoksični sediment, zbog činjenice da je mikrobiološka aktivnost smanjena u sredini sa siromašnom koncentracijom kiseonika (*Caille i dr., 2003*). Rezultati ukazuju na izuzetno visok sadržaj metala u sedimentu. Na osnovu primene holandske klasifikacije, po svim metalima sediment se klasifikuje kao izuzetno zagađen za koji je obavezna remedijacija (klasa 4, 4+).

Podaci o kvalitetu sedimenta iz kanala Begej (tabela 19) ukazuju da se takođe radi o izrazito anaerobnom sedimentu na šta ukazuje niska vrednost redoks-potencijala i visok sadržaj sulfida u sedimentu. Međutim, sadržaj sulfida je za 35% niži u odnosu na sediment iz Velikog Bačkog kanala. Na osnovu rezultata ukupnog sadržaja metala utvrđeno je da svi metali izuzev olova karakterišu sediment u klasu 4 i 4+, po holandskoj metodoljiji karakterizacije sedimenta.

Početni sadržaj metala u vodi, koja je dodata u reaktor gde je ispitivana remedijacija sedimenta prođuvavanjem vodenog sloja sa vazduhom, prikazan je u tabeli 20). U vodi oba ispitivana kanala nije detektovan sadržaj kadmijuma i nikla (kod Begeja nije detektovan ni hrom), dok je sadržaj ostalih metala bio veoma mali.

Tabela 20. Početna koncentracija metala u vodi

Poreklo vode	Koncentracija metala u vodi ( $\mu\text{g/l}$ )					
	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn	Cr
Veliki Bački kanal	<1,0	2,1	<1,0	6,4	14,6	3,8
Begej	<1,0	1,4	<1,0	2,5	19,5	<1,0

Sadržaj kiselo isparljivih sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM) u sedimentu tokom istraživanja in-situ remedijacije sedimenta prođuvavanjem vodenog sloja sa vazduhom prikazani su u tabeli 21 za sediment iz Velikog Bačkog kanala, a u tabeli 22 za sediment iz Begeja.

Tabela 21. Sadržaj SEM, AVS i parametara koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala

Vreme (dan)	Simultano ekstrahovani metali (SEM) $\mu\text{mol/g}$					$\Sigma$ [SEM]	[AVS]	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$
	Ni	Zn	Cu	Pb	Cd						
0	12,8	46,2	12,9	7,5	0,33	79,73	85,8	0,93	<0	2,32	0,04
1	13,8	39,6	10,0	8,3	0,38	72,08	62,6	1,15	9,48	3,88	0,07
7	13,7	44,8	12,5	8,1	0,38	79,48	27,8	2,86	51,68	11,9	0,19
14	13,6	44,2	12,3	7,6	0,33	78,03	16,6	4,70	61,43	29,3	0,48
21	13,4	48,4	12,1	7,4	0,37	81,67	9,6	8,51	72,07	62,8	1,0
28	13,2	49,6	12,1	7,0	0,38	82,28	8,7	9,46	73,58	38,6	0,79
56	11,8	45,7	9,6	6,8	0,33	74,23	4,0	18,56	70,23	70,0	1,3

[AVS] ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ );  $\Sigma[\text{SEM}] = \text{SEM}(\text{Cd}) + \text{SEM}(\text{Cu}) + \text{SEM}(\text{Ni}) + \text{SEM}(\text{Pb}) + \text{SEM}(\text{Zn})$  ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ );  $R_1 = \Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ ;  $R_2 = \Sigma[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$ ;  $R_3 = [\text{Fe}]/[\text{AVS}]$  i  $R_4 = [\text{Mn}]/[\text{AVS}]$

Tabela 22. Sadržaj SEM, AVS i parametara koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu Begeja

Vreme (dan)	Simultano ekstrahovani metali (SEM) $\mu\text{mol/g}$					$\Sigma$ [SEM]	[AVS]	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$
	Ni	Zn	Cu	Pb	Cd						
0	2,7	8,0	3,7	1,25	0,26	15,91	56,3	0,28	<0	17,2	0,15
2h	2,2	8,2	2,7	1,5	0,21	14,81	21,6	0,69	<0	45,8	0,37
1	2,1	8,5	3,6	1,2	0,24	15,64	21,9	0,71	<0	47,0	0,39
2	2,4	8,3	2,4	1,6	0,24	14,94	8,7	1,7	6,24	130	1,1
5	2,6	8,7	3,1	1,5	0,28	15,98	7,4	2,2	8,58	158	1,3
7	2,5	9,1	3,9	1,3	0,28	17,08	2,5	6,8	10,28	480	3,5

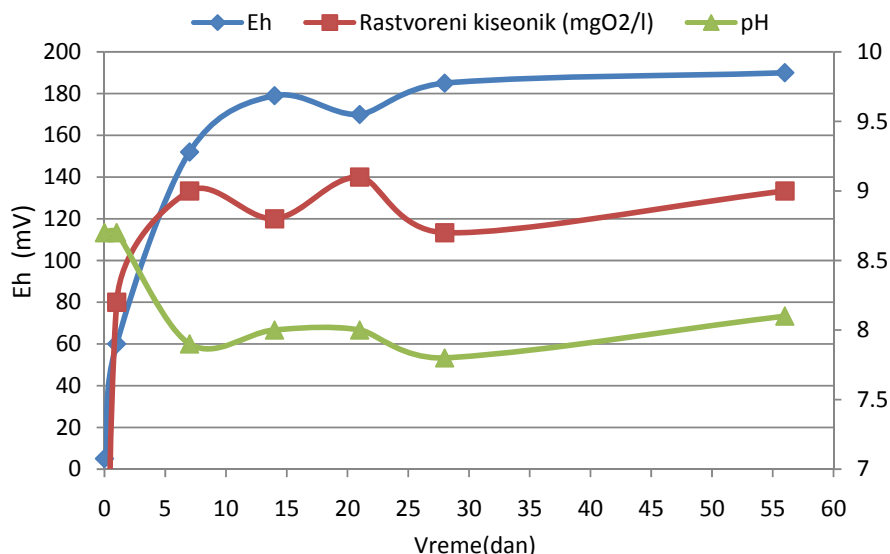
[AVS] ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ );  $\Sigma[\text{SEM}] = \text{SEM}(\text{Cd}) + \text{SEM}(\text{Cu}) + \text{SEM}(\text{Ni}) + \text{SEM}(\text{Pb}) + \text{SEM}(\text{Zn})$  ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ );  $R_1 = \Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ ;  $R_2 = \Sigma[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$ ;  $R_3 = [\text{Fe}]/[\text{AVS}]$  i  $R_4 = [\text{Mn}]/[\text{AVS}]$

U sedimentu Velikog Bačkog kanala detektovan je visok sadržaj sulfida (85,8  $\mu\text{mol/g}$ ), što ukazuje na izrazito anoksičnu sredinu. Ovakav sadržaj sulfida, na osnovu odnosa  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$  u neporemećenom sedimentu (pre početka eksperimenta) predstavlja prirodnu imobilizaciju metala jer se metali javljaju u obliku teško rastvorenih sulfida. Na taj način, iako je u sedimentu detektovan visok sadržaj metala (tabela 18), rezervoar sulfida je dovoljan da svi metali budu nedostupni tj. da ne mogu biti oslobođeni u intersticijalnu vodu i pokazati svoju potencijalnu toksičnost.

U sedimentu iz Begeja sadržaj sulfida u početnom nativnom sedimentu je bio visok (56,3  $\mu\text{mol/g}$ ) i ukazao takođe na izrazito anaerobnu sredinu sedimenta. Kao u predhodnom slučaju iako u sedimentu imamo visok sadržaj metala (tabela 19), zahvaljujući visokom sadržaju sulfida suma molarnih koncentracija SEM ne premašuje koncentraciju AVS i samim tim se smatra da u nativnom sedimentu metali neće biti oslobođeni u količinama koje uzrokuju toksičnost sedimenta.

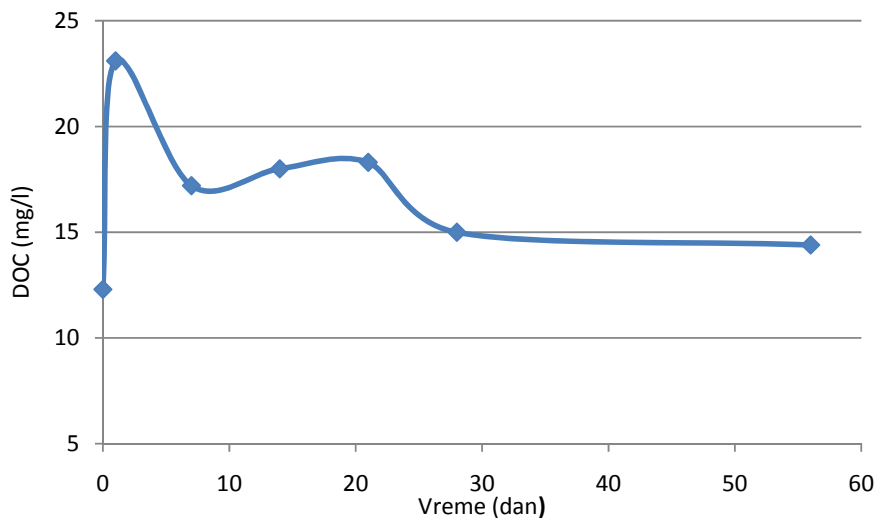
#### 4.3.1.1. *In-situ* remedijacija sedimenta sa višim sadržajem metala primenom aeracije vodenog sloja

U sedimentu Velikog Bačkog kanala, kako je ranije konstatovano u početnom sedimentu se nalazilo 85,8  $\mu\text{mol/g}$  AVS, a redoks-potencijal je bio -280,2 mV što ukazuje na izrazito anoksičnu sredinu (tabela 18). U toku aeracije vodenog sloja menjaju se fizičko-hemijski uslovi u sedimentu. Raste redoks-potencijal i sadržaj rastvorenog kiseonika, a neznatno opada pH nastale suspenzije (slika 102).



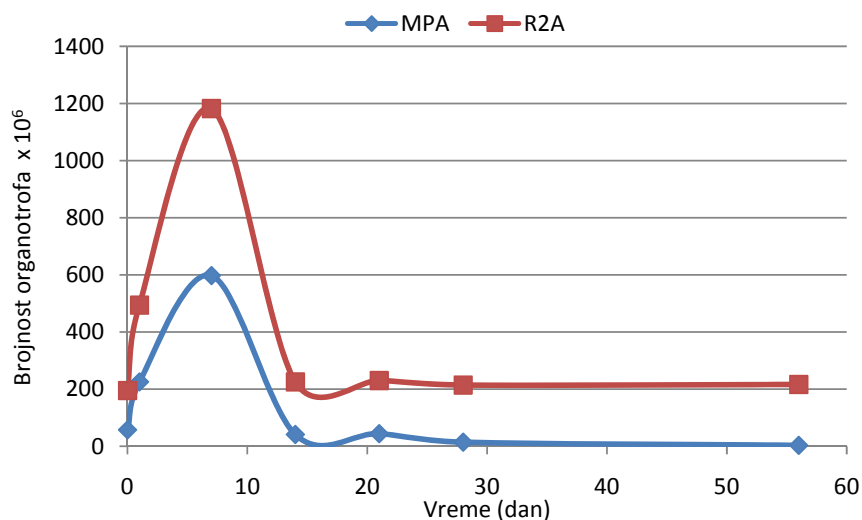
Slika 102. Promena redoks-potencijala, koncentracije rastvorenog kiseonika i pH za vreme *in-situ* remedijacije sedimenta iz Velikog Bačkog kanala

U toku aeracije vodenog sloja raste sadržaj rastvorenog organskog ugljenika (DOC) u vodenoj fazi (slika 103).



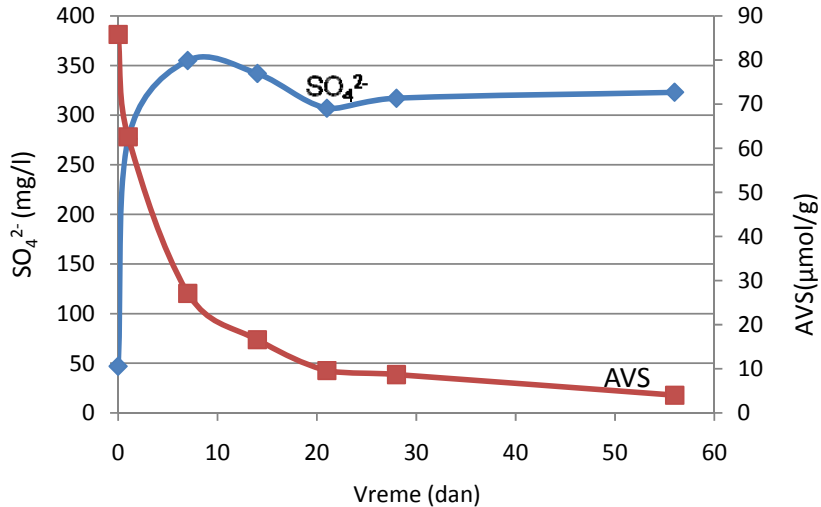
Slika 103. Sadržaj DOC u vodenoj fazi u toku *in-situ* remedijacije sedimenta iz Velikog Bačkog kanala

Najveća koncentracija je dostignuta nakon prvog dana aeracije. Nakon toga sadržaj DOC opada u vodi, ali je u toku eksperimenta uvek bio viši u odnosu na vodenu fazu pre početka aeracije. Za vreme aeracije, organske materije su se desorbivale iz sedimenta, bilo pod uticajem promene bioloških (mikrobioloških) ili fizičko-hemijskih uslova. Na ovo ukazuje i promena brojnosti organotrofa u suspenziji (slika 104). Pošto je u pitanju rastvoreni organski ugljenik pored desorpcije organskih materija sa čvrste faze sedimenta, porast koncentracije u vodenoj fazi je i posledica hidrolize makromolekula pod uticajem mikroorganizama. Snižavanje sadržaja DOC nakon 21 dana *in-situ* remedijacije je uticalo i na opadanje brojnosti mikroorganizama u suspenziji. Za ispitivanje brojnosti organotrofa se pokazala bolja podloga R2A u odnosu na MPA.



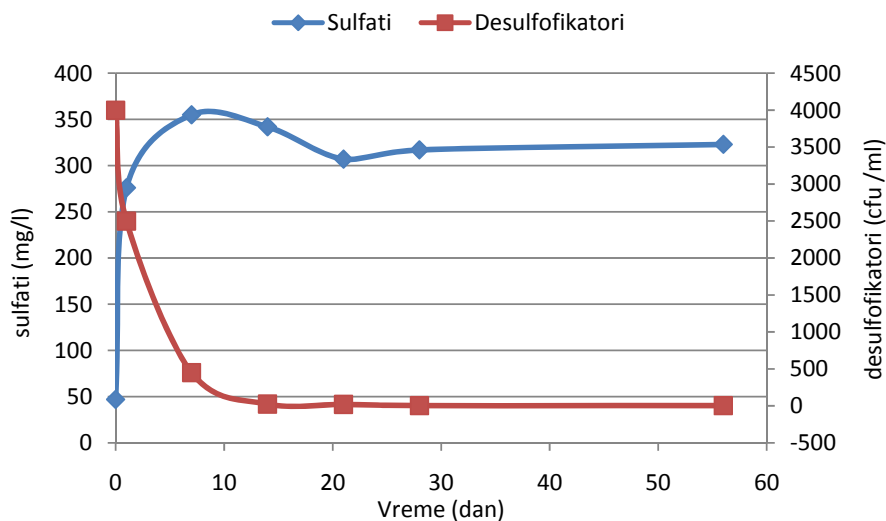
Slika 104. Promena brojnosti organotrofa u toku remedijacije sedimenta aeracijom vodenog sloja

Tokom aeracije vodenog sloja opada vrednost AVS, a odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  raste, kao i sadržaj sulfata (slika 105).



Slika 105. Sadržaj sulfata i AVS u vodi za vreme in-situ remedijacije sedimenta iz Velikog Bačkog kanala

Ovo je posledica oksidacije sulfida u sulfate usled aeracije sedimenta i mikrobiološke aktivnosti (slika 106). Nakon 7-12 dana se dostiže maksimalna koncentracija sulfata i maksimalna vrednost redoks-potencijala (slika 102). Nakon 7 dana AVS su se smanjili za 68%, nakon 14 dana preko 80%, a nakon toga se neznatno povećava procenat smanjenja AVS. Brojnost desulfifikatora opada u toku aeracije usled stvaranja aerobnih uslova, usled čega dolazi do opadanja sadržaja sulfida (na slici 105 su izraženi preko sadržaja AVS) koji se oksiduju u sulfate.



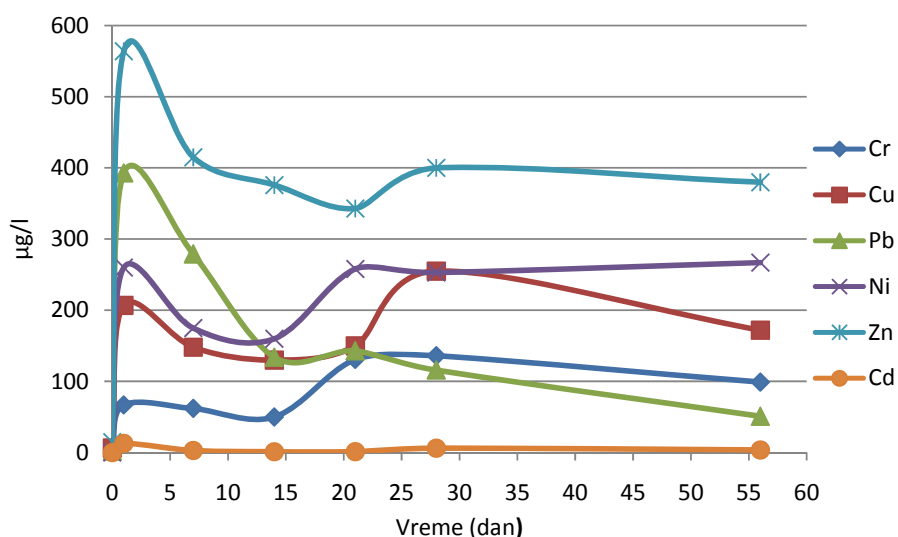
Slika 106. Promena brojnosti desulfifikatora i koncentracije sulfata u toku remedijacije sedimenta aeracijom vodenog sloja

Nakon prvog dana aeracije vodenog sloja, odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  postaje veći od 1, a  $\Sigma[\text{SEM}]-[\text{AVS}]=9,48$  što ukazuje da dolazi do povećanja dostupnosti metala i mogućnosti verovatnog ispoljavanja negativnih efekata. Sa produženjem aeracije dolazi do još izraženije razlike u odnosu  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  i  $\Sigma[\text{SEM}]-[\text{AVS}]$ , i nakon 56 dana iznosi  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]=18,56$  i  $\Sigma[\text{SEM}]-[\text{AVS}]=70,23$ . Kao što je poznato, ne pokazuju svi uzorci sa odnosom  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  povećanu toksičnost jer postoji niz drugih faza u sedimentu za koje se vezuju metali kao što su različiti oblici Fe i Mn (Chapman i dr., 1998). U tabeli 21 prikazani su odnosi Fe/AVS kao i Mn/AVS i ukazuju da odnos  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  možda precenjuje dostupnost metala (Fang i dr., 2005). Odnos Fe/AVS (koji je od početnih 2,32 rastao do 73,58) je viši čak i od  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  i ukazuje na mogućnost vezivanja oslobođenih metala iz sulfida pre svega za Fe oksihidrokside zbog čega postaje značajan sa aspekta potencijalne biodostupnosti i toksičnosti metala.

Usled aeracije sedimenta narušava se fizičko-hemijska ravnoteža u sistemu sediment/voda, pa je nakon 1 dana aeracije uočen značajan porast svih metala u vodi (slika 107). Nakon početnog porasta kod svih metala dolazi do blagog opadanja koncentracije što ukazuje da dolazi do delimične resorpcije početno oslobođenih metala. Porast mobilnosti metala rezultat je oksidacije sulfida (do sulfata) i organske materije, oslobađanja metala vezanih za oksidujuću fazu i prelaska u lakše dostupne faze sedimenta iz kojih se mogu lako osloboditi u vodenu sredinu. Ovo je i skladu sa rezultatima analize SEM/AVS kao i rezultatima sekvencijalne ekstrakcije.

Iako su nakon aeracije detektovane povećane koncentracije metala u vodenoj fazi, procenat izluženih metala iz sedimenta u vodenu fazu je zanemarljiv. Metali se izlužuju od 0,01% (Pb) do 0,14 (Ni)%. Ovako niska vrednost izluženih metala ukazuje na mogućnost primene aeracije kao remedijacione metode.

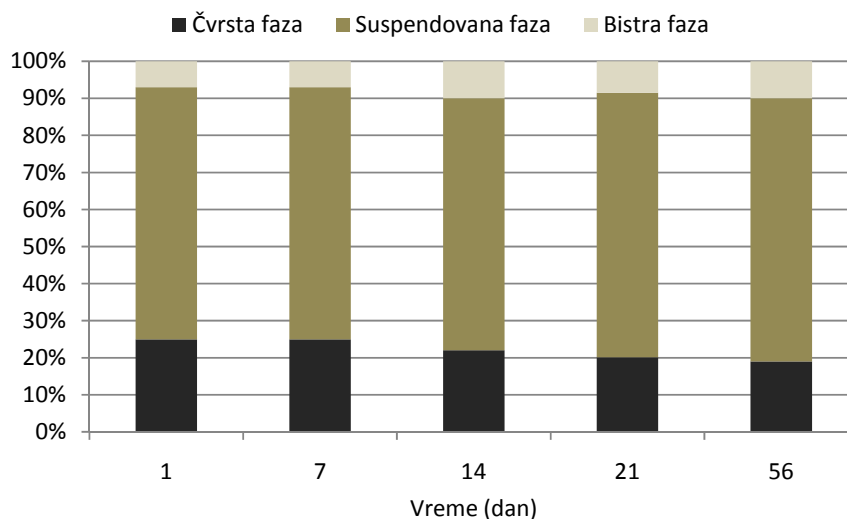
Uočeno je da je pri najvećoj koncentraciji metala u vodenoj fazi bila i najveća koncentracija DOC (vidi sliku 103).



Slika 107. Sadržaj metala u vodi u toku remedijacije sedimenta aeracijom vodenog sloja



Pored mineralizacije organskih materija u sedimentu, svrha in-situ remedijacije aeracijom vazduhom je i smanjenje zapremine mulja kako bi troškovi izmuljivanja bili manji. Na slici 108 prikazana je promena zapremine mulja u toku aeracije. U toku aeracije smanjuje se zapremina čvrste faze u sedimentu, istovremeno se neznatno povećava zapremina suspendovane faze. Jedan od problema pri ovakvoj vrsti remedijacije je povećavanje mobilnosti metala. Slične primene aeracije u remedijaciji sedimenta zabaležene su u Đenovi (<http://www.glf.dfo-mpo.gc.ca/e0006215>) i Veneciji (Bonardi i dr., 2007). Rezultati istraživanja na East Twin jezeru u USA, demonstriraju kontinualan pad nivoa sedimenta u jezeru i smanjenje organske materije. Nakon dve i po godine, nivo sedimenta se smanjio za 0,6 m (<http://www.canadianpond.ca/East-Twin-Aeration-Project.pdf>).



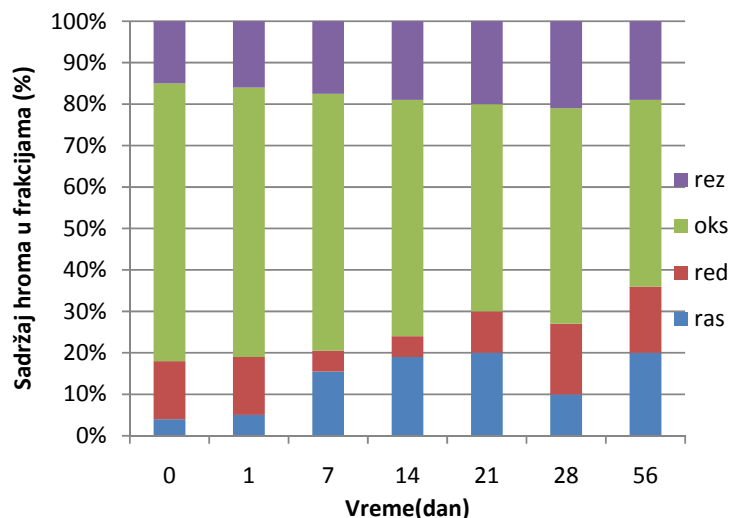
Slika 108. Promena zapremine čvrste faze mulja u toku in-situ remedijacije aeracijom vodenog sloja

Da bi se sigurnije procenio rizik mobilnosti metala u sedimentu pri remedijaciji sedimenta aeracijom vodenog sloja, urađena je karakterizacija sedimenta u toku aeracije metodom sekvencijalne ekstrakcije. Podaci su prikazani na slikama 109-114.

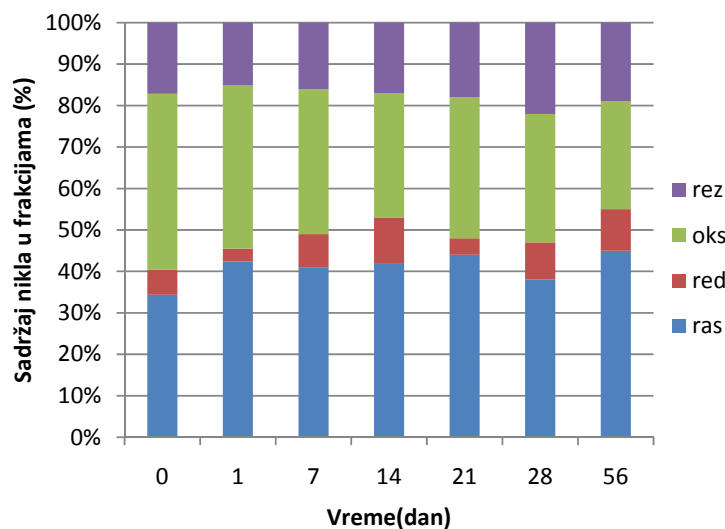
Najveći udeo hroma u sedimentu pre tretmana je u oksidovanoj fazi (67%) (slika 109). U rastvornoj frakciji sadržaj hroma je 4% i na osnovu koda procene rizika (KPR) postoji nizak rizik od ispoljavanja po akvatične sisteme. Nakon sedam dana mešanja i aeracije sadržaj hroma u ovoj fazi porastao je na 15,5%, a nakon 56 dana na 20% i ukazao je na umereno visok rizik. Istovremeno kako se povećavo sadržaj metala u prvoj fazi, dolazilo je do smanjenja hroma u trećoj oksidovanoj fazi (sa 67% do 45% nakon 56 dana). U rastvornoj fazi sadržaj hroma je bio najveći nakon 21 dana aeracije što je možda i uticalo da je u tom periodu sadržaj hroma bio i najveći u vodenoj fazi (slika 107).

Nikal je metal koji je u početnom sedimentu detektovan u visokom udelu u rastvorenoj fazi (34%), zbog čega postoji visok rizik da će preći iz čvrste faze u vodenu fazu i ispoljiti potencijalno negativne efekte pri remedijaciji sedimenta aeracijom vodenog sloja (slika 110). Udeo nikla u rastvornoj fazi tokom tretmana se

umereno povećavao i nakon 56 dana iznosio je 45% zadržavajući potencijalno visok rizik po akvatičnu sredinu. Slično rastu udela u najmobilnijoj fazi, kao i kod hroma dolazi do umerenog smanjenja nikla u fazi vezanoj za sulfide i organske materije (sa početnih 42% do 26%). Visok sadržaj nikla u rastvornoj fazi je verovatno uticao na njegovu relativno visoku koncentraciju u vodi (slika 107).



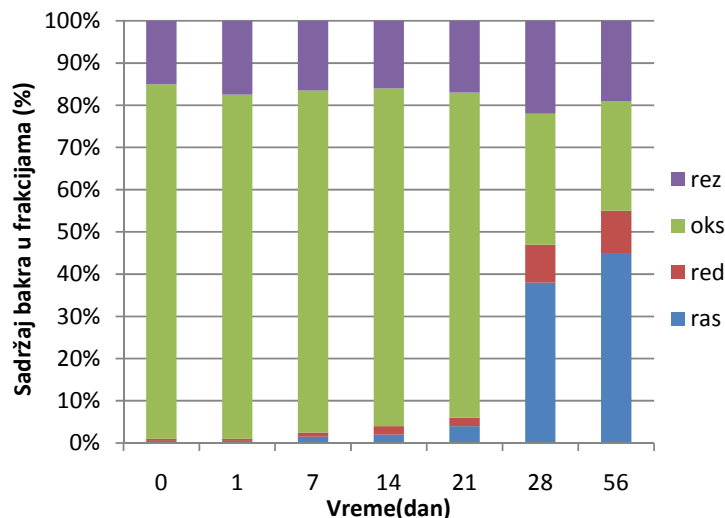
Slika 109. Sadržaj hroma u različitim frakcijama sedimenta u toku remedijacije sedimenta aeracijom



Slika 110. Sadržaj nikla u različitim frakcijama sedimenta u toku remedijacije sedimenta aeracijom

Bakar je dominantno vezan za oksidovanu fazu (84%) u obliku teško rastvorljivog sulfida što je i u skladu sa visokim sadržajem AVS u početnom sedimentu (slika 111). U početnom sedimentu bakar gotovo da nije ni detektovan u prve dve faze (0,5%), zbog čega se na osnovu KPR smatra ne rizičnim po akvatične sisteme. Tokom tretmana, tek nakon 28 dana dolazi do značajnije promene u raspodeli

bakra po fazama sedimenta. Dolazi do porasta udela u redukcionoj fazi (9% i 10% za 28 i 56 dan), a naročito u fazi vezanoj za karbonate u kojoj su metali najdostupniji i najmobilniji (38% i 45% za 28 i 56 dan). Zbog ovakve promene sediment postaje visoko rizičan u pogledu sadržaja bakra.

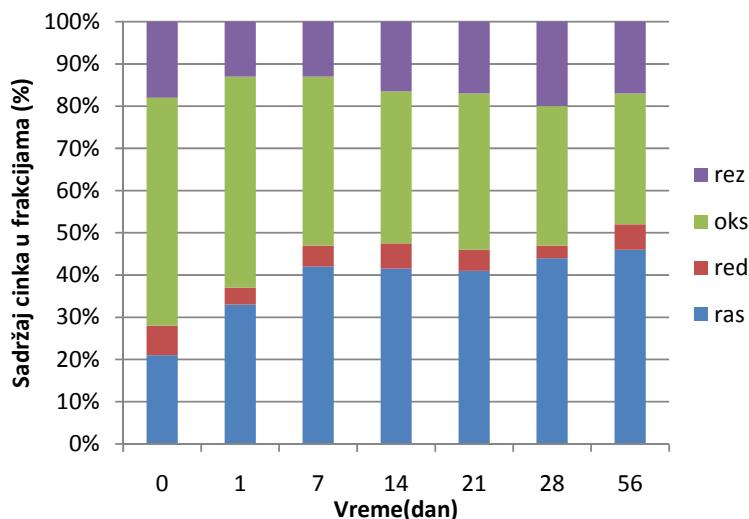


Slika 111. Sadržaj bakra u različitim frakcijama sedimenta u toku remedijacije sedimenta aeracijom

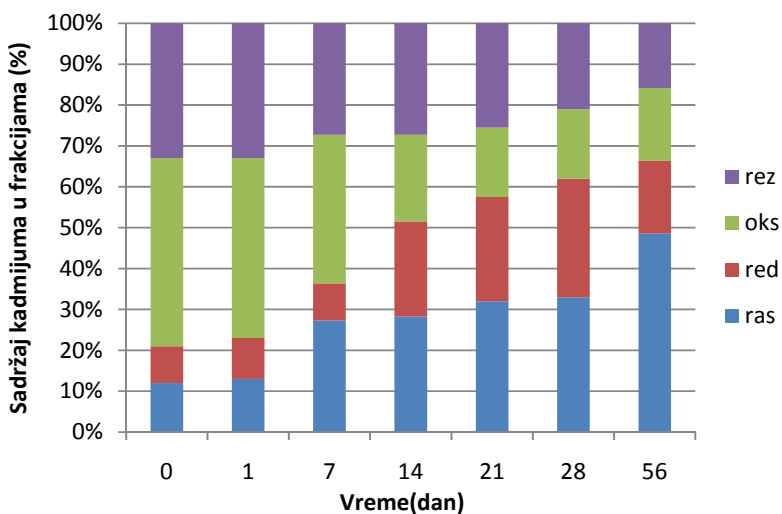
Cink je metal koji je posle nikla, vezan za karbonatnu frakciju početnog sedimenta u najvećem udelu (21%), zbog čega i pre disturbacije i oksidacije sedimenta predstavlja umereno visok rizik po akvatičnu sredinu (slika 112). Očekivano, cink je dominantno zastupljen u oksidovanoj fazi (54%) vezan za organsku materiju i sulfide u sedimentu. Tokom tretmana pod oksidacionim uslovima dolazi do mobilizacije metala iz oksidovane faze u lakše dostupniju rastvornu fazu, pre svega kao posledica oksidacije sulfida. Nakon 56 dana eksperimenta sadržaj metala u oksidovanoj fazi iznosi 31%, a u rastvorenoj fazi 46% i na taj način sediment postaje visoko rizičan. Sadržaj cinka u preostale dve faze nije se bitnije menjao, u rezidualnoj frakciji kretao se od 13% do 20%, a u redukovanoj fazi od 4% do 7%. Ovako visok sadržaj cinka u oksidacionoj i rastvornoj fazi je uticao da se u toku remedijacije on najviše izluživao (slika 107).

Najveća zastupljenost kadmijuma u početnom sedimentu je u oksidovanoj fazi (46%), nešto manja u rezidualnoj (33%), a najmanja u redukovanoj (9%) (slika 113).

U rastvorenoj fazi udeo kadmijuma je 12% i klasifikovan je kao sediment sa umereno visokim rizikom u pogledu negativnih efekata koje može da ispolji kadmijum. Uznemiravanjem sedimenta mešanjem i aeracijom dolazi do postepenog smanjenja sadržaja kadmijuma u oksidovanoj fazi (sa 46% na 18%) i prelaska metala u dostupniju rastvornu fazu, kao i u redukovanu fazu gde se metali vezuju najverovatnije u obliku novonastalih gvožđe oksida. U redukovanoj fazi udeo kadmijuma povećava se sa početnih 9% na 29% kod 28 dana tj. 18% za 56 dan. U rastvornoj karbonatnoj frakciji kadmijum je nakon tretmana zastupljen u udelu od 49%, što ukazuje na njegovu znatno uvećanu mobilnost kao posledica smanjenja rezervoara sulfida na šta ukazuju rezultati sadržaja AVS. Međutim, ovako nepovoljan odnos nije značajno uticao na njegovo izluživanje (slika 107).



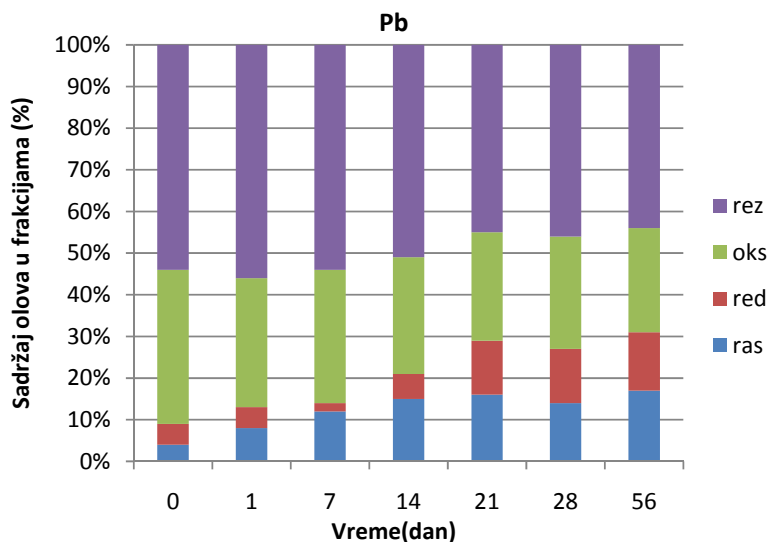
Slika 112. Sadržaj cinka u različitim frakcijama sedimenta u toku remedijacije sedimenta aeracijom



Slika 113. Sadržaj kadmijuma u različitim frakcijama sedimenta u toku remedijacije sedimenta aeracijom

Olovo je dominantno prisutan u rezidualnoj frakciji (54%), vezan u obliku minerala koji su najmanje interesantni sa aspekta njihove mobilnosti i potencijalne toksičnosti, jer je mala verovatnoća da će iz ove stabilne forme biti oslobođeni u vodenu sredinu (slika 114). Značajan udeo olova je i u oksidovanoj fazi (37%), dok je u redukovanoj i rastvornoj fazi udeo olova nizak (5% i 4%). Na taj način u početnom sedimentu postoji nizak rizik u pogledu olova po akvatični ekosistem. Tokom tretmana, dolazi do mobilnosti olova iz manje dostupnih frakcija sedimenta u redukovanu i rastvornu fazu. Sadržaj olova povećava se u redukovanoj fazi na 14%, a u rastvornoj 17% zbog čega sediment sada postaje umereno rizičan. Međutim, kao i u

slučaju kadmijuma, iako je na kraju tretmana bio najviši sadržaj olova u rastvorenoj fazi, njegova koncentracija u vodenoj fazi je bila najniža (slika 107). Ovo ukazuje da i drugi mehanizmi utiču na rastvaranje ovog metala i prelazak u vodenu fazu. Isto tako treba napomenuti da se olovo od svih metala nalazilo u najvećem procentu u rezidualnoj fazi.



Slika 114. Sadržaj olova u različitim frakcijama sedimenta u toku remedijacije sedimenta aeracijom

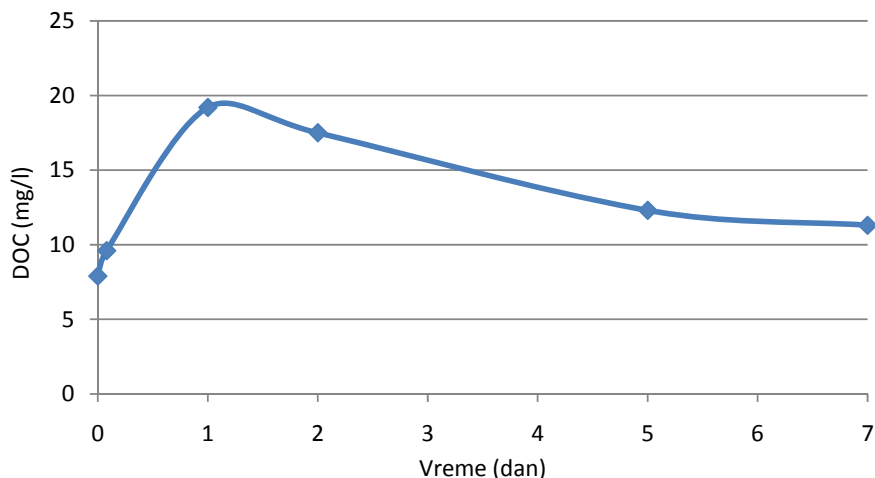
#### 4.3.1.2. In-situ remedijacija sedimenta sa nižim sadržajem metala primenom aeracije vodenog sloja

Kao i u predhodnom slučaju aeracijom suspenzije sedimenta i vode povećava se sadržaj DOC u vodenoj fazi (slika 115). Najveći rast DOC u vodi je bio nakon 1 dana. Nakon toga sadržaj DOC opada. Na slici 116 prikazan je sadržaj organotrofa u aerisanoj suspenziji i fosfatna aktivnost. Kao u predhodnom slučaju broj organotrofa raste sa porastom DOC, a nakon toga opada kako se smanjuje sadržaj DOC u vodi.

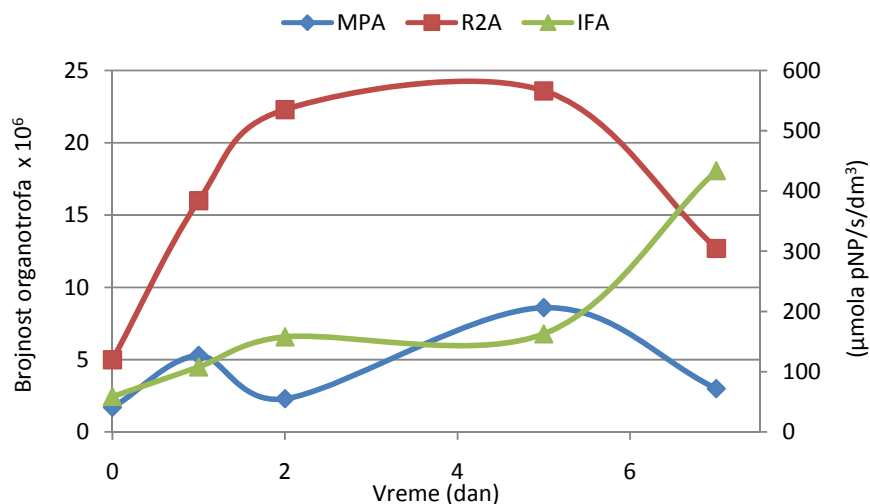
U tabeli 23 prikazan je ukupan broj organotrofa i desulfifikatora u sedimentu na početku i na kraju eksperimenta, kao i fosfatna aktivnost.

Tabela 23. Brojnost mikroorganizama u sedimentu

Sediment	Organotrofi (broj/ml) x 10 <sup>6</sup>		Desulfifikatori (broj/ml)	IFA (μmola pNP/s/dm <sup>3</sup> )
	MPA podloga	R2A podloga		
Početni (0 dan)	1,7	2,5	150	227
Na kraju (7 dan)	21,3	120,6	95	348



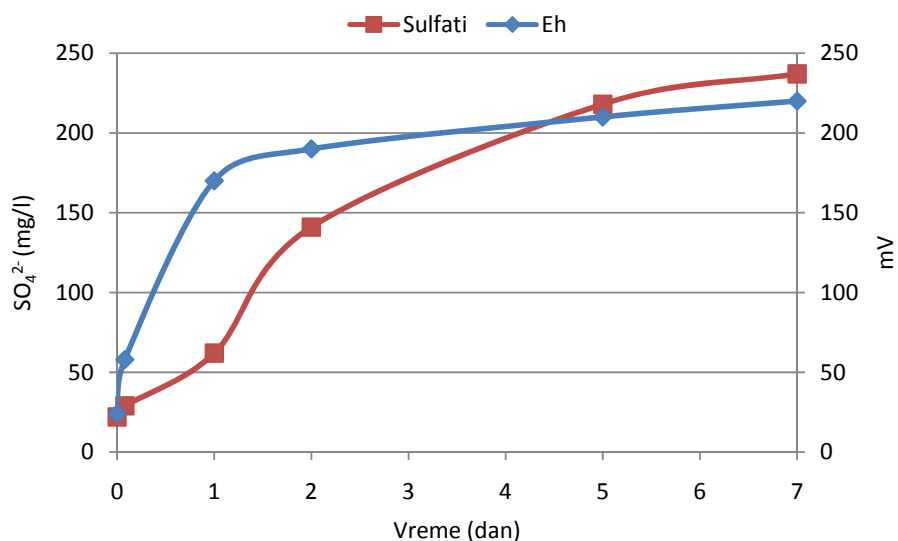
Slika 115. Promena sadržaja DOC u vodenoj fazi pri aeraciji suspenzije sedimenta



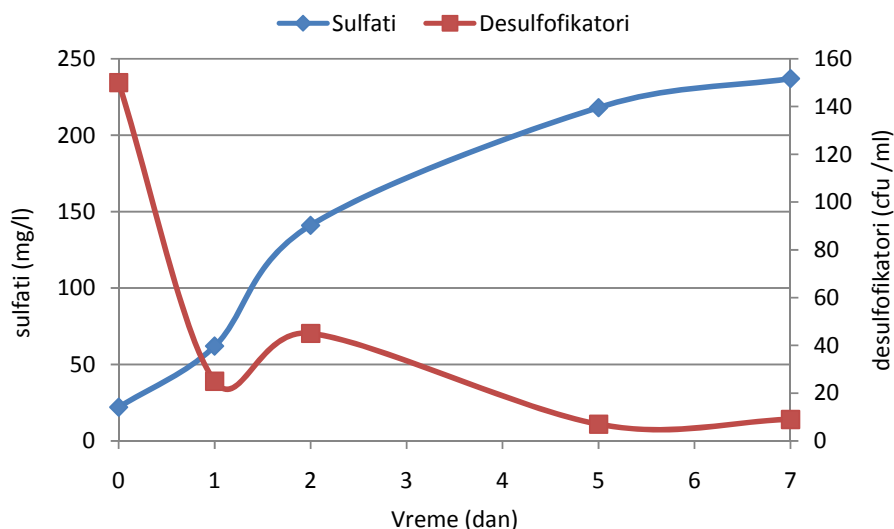
Slika 116. Promena brojnosti organotrofa u toku aeracije suspenzije sedimenta i vode

Kao i u predhodnom slučaju remedijacije sedimenta, uz aeraciju vodenog sloja dolazi do oksidacije sulfida što uzrokuje smanjenje kapaciteta vezivanja metala. Pri tome, dolazi do povećanja odnosa  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$  (tabela 22) čime se stvaraju uslovi za oslobađanje metala u vodenu sredinu. Odnos  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$  u sedimentu nakon jednog dana aeracije je  $<1$  što znači da će u početnom periodu oksidacije i pored smanjenja sadržaja AVS metali biti vezani u obliku sulfida. Nakon dva dana aeracije i oksidacije odnos  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$  postaje  $>1$  i povećava se sa vremenom, čime se mogućnost oslobađanja metala iz sedimenta i ispoljavanje toksičnih efekata u vodenoj fazi povećava. Nakon 5 dana eksperimenta, sadržaj sulfida se smanjio ( $7,4 \mu\text{mol/g}$ ), pri čemu je i sam odnos  $\text{SEM} [\text{Zn}] / \text{AVS} > 1$ . Na kraju eksperimenta, dolazi do još većeg smanjenja sadržaja AVS, odnos  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} = 6,8$ ;  $\text{SEM}-\text{AVS} = 10,28$  čime je i ispoljavanje negativnih uticaja verovatnije.

Usled oksidacije sulfida (porast Eh) dolazi do smanjenja sadržaja AVS i porasta sadržaja sulfata u vodi (slika 117). Na početku eksperimenta dolazi do većeg porasta sulfata što je u saglasnosti sa rezultatima AVS analize kao i sa literaturnim podacima (Audry i dr., 2005). Kao i u predhodnom eksperimentu tokom eksperimenta opada broj desulfifikatora kako opada i sadržaj AVS i raste sadržaj sulfata (slika 118).



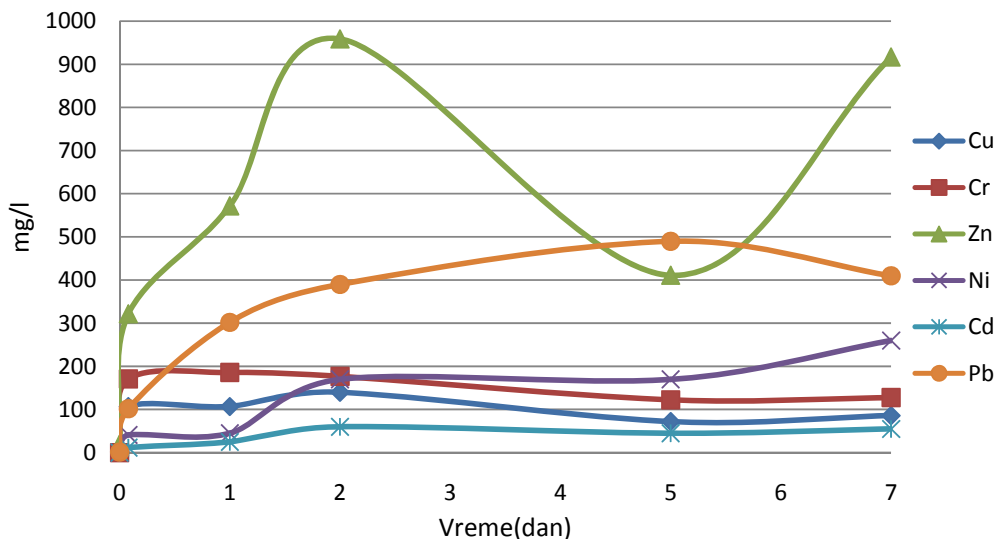
Slika 117. Promena sadržaja sulfata i redoks-potencijala u toku aeracije



Slika 118. Promena brojnosti desulfifikatora i koncentracije sulfata

Smanjenje sadržaja sulfida utiče i na povećanu koncentraciju rastvorenih metala u vodi. Takođe, usled mešanja i aeracije sistema sediment-voda, dolazi do promene

redoks-gradijenta u suspenziji tj. dolazi do povećanja redoks potencijala čime se stvaraju aerobni uslovi koji pogoduju oslobađanju metala u vodenu sredinu (slika 119).



Slika 119. Sadržaj metala u vodi za vreme eksperimenta

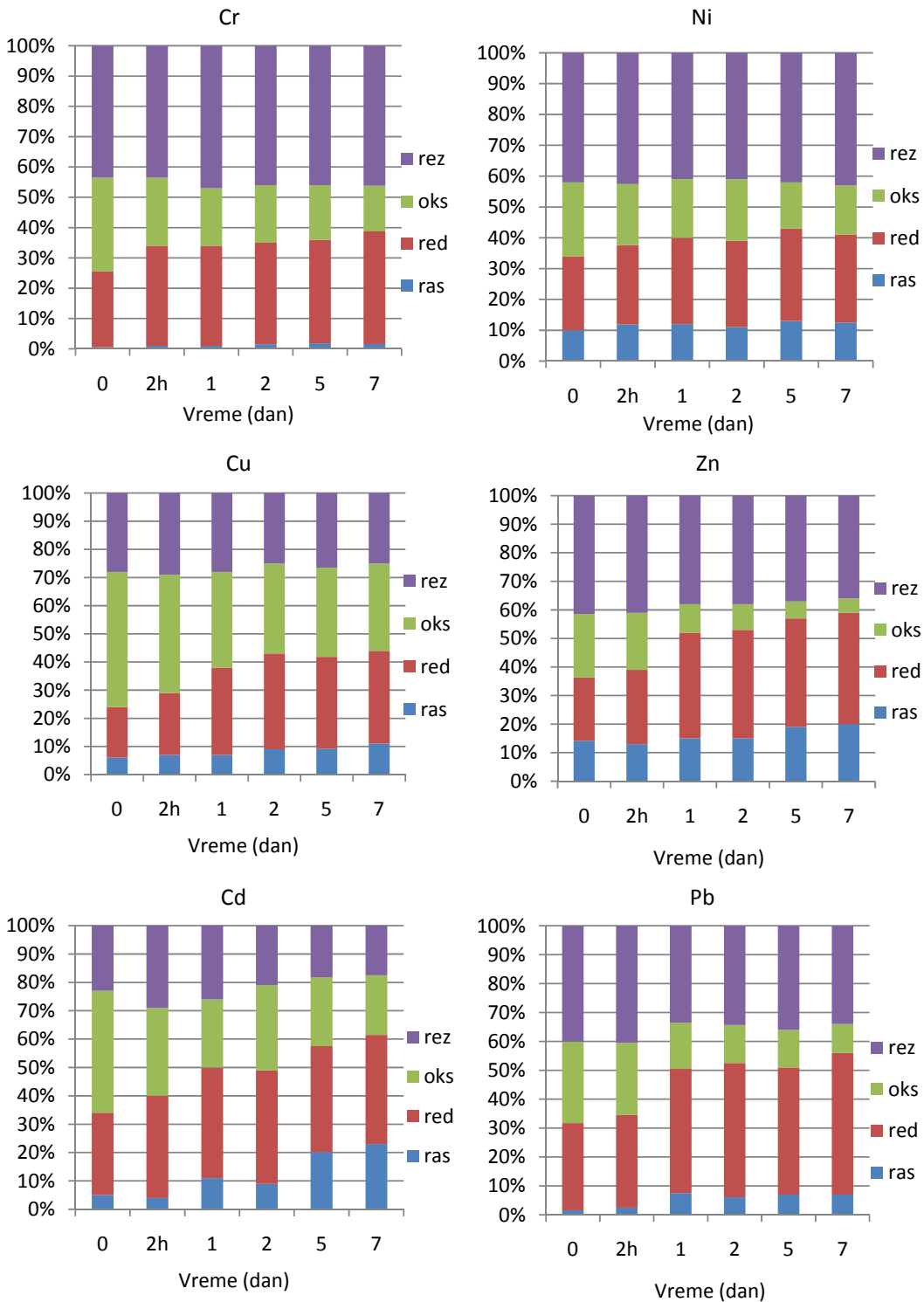
Kao što je prikazano u tabeli 20 sadržaj metala u vodi pre početka eksperimenta bio je nizak (kadmijum, nikel i hrom nisu ni detektovani). Već na početku mešanja (nakon 2h) dolazi do povećanja koncentracije svih analiziranih metala. Ovo povećanje posledica je promene redoks uslova u sistemu sediment/voda koje kao rezultat ima i oksidaciju sulfida u sedimentu.

Sadržaj rastvorenih metala se povećava i za većinu metala (Cu, Zn, Ni i Cd) nakon 2 dana dostiže se maksimalna koncentracija. Nakon početnog povećanja koje se može objasniti oslobađanjem metala iz rastvorne faze kasnije povećanje odvija se i zbog smanjenja sadržaja metala u oksidovanoj fazi i njihove transformacije u lakše dostupne faze. Za pojedine metale (bakar i hrom) dolazi i do neznatnog opadanja koncentracije petog i sedmog dana. Evidentno je da jedan deo oslobođenih metala biva ponovo readsorbovan u rastvornu fazu putem koprecipitacije sa karbonatima, ali pre svega u redukcionu fazu u obliku oksida gvožđa i mangana na šta ukazuju i rezultati sekvencijalne analize. Poredeći vrednosti sadržaja metala u vodi sa vrednostima iz Pravilnika o opasnim materijama u vodama (Sl. glasnik RS, br. 31/82), zaključuje se da je sadržaj metala u vodi odgovara III/IV klasi ili čak prelazi i ove vrednosti već nakon 2h što ukazuje na negativan efekat remećenja ravnoteže sediment/voda, odnosno same oksidacije sedimenta.

Kao i u predhodnom eksperimentu i pored povećanja koncentracije metala u vodenoj fazi nakon aeracije, procenat izluženih metala iz sedimenta u vodenu fazu je nizak od 0,11% (Cr) do 0,82 (Ni)%. Ove vrednosti su nešto veće od vrednosti dobijenih za izluživanje metala iz sedimenta Velikog Bačkog kanala, ali i dalje ukazuju na mogućnost primene aeracije kao remedijacione metode.

Kao i u predhodnom slučaju mobilnost metala u sedimentu procenjena je na osnovu modifikovane BCR sekvencijalne procedure. Rezultati dobijeni ovom procedurom za sediment prikazani su na slici 120.





Slika 120. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u sedimentu za ispitivane metale za vreme eksperimenta

Najveći udeo hroma u nativnom sedimentu pre početka mešanja je u rezidualnoj fazi (43%). U ovoj fazi hrom je vezan za aluminosilikatne minerale i zbog toga se smatra da je vrlo mala verovatnoća da će iz ove faze on biti oslobođen u vodenu fazu. Značajan udeo hroma nalazi se i u oksidovanoj fazi (31%) gde je on vezan za organsku materiju i sulfide koji su kako je utvrđeno prisutni u visokoj koncentraciji. U prvoj rastvornoj frakciji sadržaj hroma je manji od 1% pa prema kodu procene rizika nema rizika za akvatične sisteme. Usled mešanja i aeracije sadržaj hroma u oksidovanoj fazi se smanjuje kao posledica oksidacije sulfida i nakon sedmog dana iznosi 15%. Istovremeno sadržaj u rezidualnoj fazi i rastvornoj ostaje približno jednak. Iako se očekuje da dođe do porasta sadržaja hroma u rastvornoj fazi, do toga ne dolazi, najverovatnije zbog toga što dolazi do oksidacije sedimenta i stvaranja gvožđeoksidihidroksida koji veže hrom koji se oslobađa iz sulfida. Na ovu pojavu ukazuje i povećanje sadržaja hroma u redukovanoj fazi (sa 25% na početku do 37% nakon sedam dana).

Sličan trend promene detektovan je i kod sadržaja nikla. Udeo nikla u rastvornoj frakciji u početnom sedimentu bio je 10%, a na kraju taj procenat neznatno raste do 13% i prema kodu procene rizika definiše sediment nakon mešanja sa umereno visokim rizikom. Za razliku od hroma porast sadržaja nikla u drugoj redukovanoj fazi može se objasniti i koprecipitacijom za mangan oksid koji nastaje usled oksidacije sedimenta.

Zbog visokog afiniteta vezivanja za organsku materiju i sulfide bakar se u nativnom sedimentu dominantno nalazi u oksidovanoj fazi (48%). Usled oksidacije sulfida tokom eksperimenta dolazi do smanjenja udela bakra u ovoj frakciji (na 31% nakon sedmog dana) i do povećanja sadržaja bakra u redukovanoj fazi (sa 18% početnih na 33% nakon sedmog dana) i rastvornoj fazi (sa 6% na 11% nakon sedam dana). Na osnovu procene rizika sediment nakon mešanja postaje sediment sa umereno visokim rizikom sa aspekta dostupnosti i toksičnosti bakra.

U nativnom sedimentu najveći udeo cinka je u rezidualnoj fazi (41%). Takođe, cink je od svih metala pokazao najveći udeo u rastvornoj fazi (14%) u početnom sedimentu i klasifikuje se kao sediment sa umereno visokim rizikom. Relativno visok udeo u prvoj fazi može da ukaže i na posledicu zagađenja sedimenta koje se nedavno dogodilo na ovom lokalitetu. Tokom mešanja i resuspenzije sedimenta, sadržaj cinka se smanjuje u oksidovanoj fazi (sa 22% na početku, do 10% nakon prvog dana i 5% nakon sedam dana), a povećava se u redukovanoj fazi i rastvornoj (20% na kraju eksperimenta). Cink koji je vezan u drugoj frakciji javlja se kao koprecipitat i gvožđe i mangan oksida.

Kod kadmijuma najveći udeo detektovan je u trećoj oksidovanoj fazi (43%). Tokom tretmana, kao posledica oksidacije sulfida, dolazi do smanjenja udela kadmijuma u ovoj fazi (do 21%) i istovremenog povećanja udela u redukovanoj fazi (sa 29% do 38%). Kod kadmijuma je detektovan i najveći porast u rastvornoj fazi tokom mešanja i oksidacije. Udeo ovog metala u početnom sedimentu bio je svega 5% da bi postepenim povećanjem ovaj udeo dostigao 23% i ukazao na potencijalni rizik usled oslobađanja metala u vodenu sredinu.

Najveći udeo olova u nativnom sedimentu pre početka mešanja je u rezidualnoj fazi (40%). Tokom tretmana dolazi do postepenog smanjenja udela olova u trećoj fazi (sa 28% do 10%) kao posledica oksidacije sulfida. Istovremeno dolazi i do povećanja udela u redukovanoj fazi i rastvornoj fazi. Udeo olova u rastvornoj fazi sa početnih 1,6% povećava se do 6,5% što nije neko znatno povećanje i sediment i dalje važi za sediment sa niskim rizikom po okolinu po pitanju sadržaja olova.

Generalno, na osnovu sekvencijalne ekstrakcije metala u sedimentu može se zaključiti da usled mešanja i oksidacije dolazi do smanjenja udela metala u oksidovanoj fazi gde su oni vezani za organske materije i sulfide i povećanja sadržaja metala u fazama kojima su metali mobilniji i dostupniji. Kako je analiza AVS pokazala da tokom mešanja dolazi do oksidacije sulfida, za ostatak metala koji je u oksidovanoj fazi smatra se da su vezani za organsku materiju. Tokom tretmana dolazi do znatnog povećanja udela metala u redukovanoj fazi kao posledica vezivanja za gvožđe i mangan okside. Do povećanja dolazi i u rastvornoj karbonatnoj fazi pa se sediment svrstava u sediment sa umereno visokim rizikom kada je u pitanju nikl, bakar, cink i kadmijum, dok je samo za cink početni sediment imao takvu klasifikaciju. Na kraju sadržaj metala u rezidualnoj fazi nije se bitnije menjao tokom tretmana, što je i očekivano sa obzirom da se radi o čvrstoj formi vezivanja teških metala.

#### 4.3.1.3. *Mogućnost primene remedijacije sedimenta aeracijom vodenog sloja*

Na osnovu laboratorijskog istraživanja in-situ remedijacije sedimenta zaključeno je sledeće:

- u oba sedimenta su prisutne visoke koncentracije metala koje karakterišu sediment kao izuzetno zagađen klasa 4 i 4+ prema holandskoj metodologiji. Sadržaj kadmijuma i hroma je podjednak u oba sedimenta dok je sadržaj ostalih metala znatno veći kod sedimenta Velikog Bačkog kanala.
- u vodi pre in-situ remedijacije sedimenta, metali ili nisu detektovani (Cd, Ni i Cr) ili su detektovani u niskim koncentracijama (Zn, Pb i Cu),
- i pored visokih koncentracija metala u nativnom sedimentu, zahvaljujući visokom sadržaju sulfida (85,8 i 56,3  $\mu\text{mol/g}$ ), suma molarnih koncentracija SEM ne premašuje koncentraciju AVS i samim tim smatra se da u nativnom sedimentu metali neće biti oslobođeni u količinama koje uzrokuju toksičnost sedimenta,
- tokom eksperimenta, usled mešanja i resuspenzije sedimenta, dolazi do oksidacije sulfida zbog čega sadržaj SEM premašuje sadržaj AVS i smatra se da je moguće ispoljavanje negativnih uticaja metala. Kod eksperimenta sa sedimentom Velikog Bačkog kanala iako je veći sadržaj AVS, zbog većeg sadržaja metala do prekoračenja kapaciteta rezervoara sulfida dolazi već nakon 24h ( $\Sigma\text{SEM-AVS}=9,48$ ). U drugom eksperimentu do prekoračenja kapaciteta rezervoara sulfida dolazi nakon 48h ( $\Sigma\text{SEM-AVS}=6,24$ ).
- kao posledica aeracije dolazi do oksidacije sulfida u sulfate, pri čemu u oba eksperimenta opada broj desulfifikatora sa opadanjem sadržaja AVS i porastom sadržaja sulfata. Nakon 7-12 dana dostiže se maksimalna koncentracija sulfata i maksimalna vrednost redoks-potencijala kod uzorka Velikog Bačkog kanala, dok je kod Begeja maksimum zabeležen sedmog dana.
- u oba eksperimenta na osnovu sekvencijalne ekstrakcije metala u sedimentu može se generalno zaključiti da usled mešanja i oksidacije dolazi do smanjenja udela metala u oksidovanoj fazi gde su metali vezani za organske materije i sulfide. Tokom tretmana dolazi do znatnog povećanja udela metala u redukovanoj fazi kao posledica vezivanja za gvožđe i mangan okside i do povećanja u rastvornoj karbonatnoj fazi pa se sediment definiše većim rizikom nego što je bio na početku eksperimenta.

- u oba eksperimenta usled aeracije sedimenta narušava se fizičko-hemijska ravnoteža u sistemu sediment/voda, pa dolazi do povećanja koncentracija svih metala u vodi. Kod eksperimenta sa uzorkom Velikog Bačkog kanala nakon 24h aeracije uočen je značajan porast svih metala u vodi nakon čega kod svih metala dolazi do blagog opadanja koncentracije. Kod eksperimenta sa uzorkom Begeja sadržaj metala u vodi se povećava već nakon 2h, a maksimum koncentracija za većinu metala postiže se nakon 48h.
- i pored povećanja koncentracije metala u vodi, kod oba eksperimenta, procenat izluženih metala iz sedimenta u vodu je nizak (< 1%) i ukazuje na mogućnost primene aeracije kao in-situ remedijacione tehnologije.
- pored mineralizacije organskih materija u sedimentu, svrha in-situ remedijacije aeracijom vazduhom je i smanjenje zapremine mulja kako bi troškovi izmuljivanja bili manji. U toku aeracije smanjuje se zapremina čvrste faze u sedimentu, istovremeno se neznatno povećava zapremina suspendovane faze.
- činjenica da jedan deo oslobođenih metala biva ponovo readsorbovan u rastvornu fazu putem koprecipitacije sa karbonatima, ali pre svega u redukcionu fazu u obliku oksida gvožđa i mangana na šta ukazuju i rezultati sekvencijalne analize, omogućuje primenu aeracije kao in-situ remedijacione tehnologije. Međutim zbog mogućnosti transporta oslobođenih metala u vodenoj fazi i potencijalnog negativnog efekta po akvatični ekosistem primena ove remedijacione tehnologije je povoljnija pod uslovom da nema tečenja vode tj. najpogodnija je za jezera.

#### ***4.3.2. Remedijacija sedimenta metodom solidifikacije/stabilizacije***

Jedno od mogućih trajnih rešenja problema sedimenta zagađenog metalima jeste tretman solidifikacije/stabilizacije. U tretmanu otpada solidifikacijom /stabilizacijom često se koristi glina i njeni modifikati, naročito kod otpada sa visokim sadržajem vode kao što je sediment. Glina vezuje vodu i stvara čvrst oblik, zbog čega fizičke karakteristike otpada postaju pogodnije za kompaktno odlaganje i maksimalno iskorišćenje prostora na deponiji (*USEPA, 2005*). Takođe, glina lako inkorporira otpad usled čega smanjuje rastvorljivost mnogih neorganskih jedinjenja kao i hazardnih metala, što je pored ekonomičnosti čini povoljnim kao agens za tretman sedimenta kontaminiranog metalima.

Iz ovih razloga ispitana je mogućnost imobilizacije teških metala iz kontaminiranog sedimenta solidifikacijom korišćenjem gline kao solidifikacionog agensa i primenom termičkog tretmana sedimenta u smeši sa glinom.

Sadržaj metala u uzorku sedimenta korišćenog za tretman upoređen je sa holandskom regulativom (*Ministry of Transport and Public Works, 1994; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000*) i prikazan je u tabeli 24. Rezultati ukazuju na visok sadržaj metala, sediment pripada klasi 4 prema holandskoj regulativi i definiše se kao izuzetno zagađen sediment za koji je obavezna remedijacija.

Nakon 28 dana od pravljenja smeša u različitim odnosima gline i sedimenta, za svaku smešu (uzorak) određen je pseudo-ukupni sadržaj metala (tabela 25).

Tabela 24. Kvalitet sedimenta koji je korišten u eksperimentu solidifikacije/stabilizacije

Metal	Koncentracija metala u sedimentu (mg/kg)	Kategorizacija sedimenta		
		Kanadski standard kvaliteta		Holandska kategorizacija (klasa)
		Referentna vrednost	Interventna vrednost	
Kadmijum (Cd)	25,5	0.8	12	4
Hrom (Cr)	1199	100	380	4
Bakar (Cu)	478	36	190	4
Olovo (Pb)	2047	85	530	4
Nikal (Ni)	725	35	210	4
Cink (Zn)	2282	140	720	4

Tabela 25. Početne koncentracije teških metala u uzorcima

Uzorak	mg/kg					
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
<b>M5</b>	240,2	349,3	346,2	879,1	30,61	961,5
<b>M10</b>	191,3	273,2	262,9	682,1	25,90	755,1
<b>M20</b>	165,3	258,2	243,3	627,9	24,33	682,9
<b>M50</b>	110,0	183,7	166,4	416,8	20,41	458,4
<b>M80</b>	67,59	122,4	93,41	214,3	16,48	240,2
<b>M90</b>	48,71	74,57	47,88	85,56	14,12	101,3
<b>D5</b>	296,3	265,3	259,0	612,2	23,55	354,8
<b>D10</b>	258,3	219,0	211,9	526,7	22,76	273,9
<b>D20</b>	264,9	250,4	226,1	560,4	25,12	276,3
<b>D50</b>	202,9	202,5	150,7	391,7	20,41	163,3
<b>D80</b>	101,8	112,2	63,58	152,3	16,48	128,7
<b>D90</b>	84,91	102,0	56,51	113,8	14,91	124,8

#### 4.3.2.1. Kumulativna izlužena frakcija

Izluživanje metala iz tretiranih smeša je izuzetno kompleksno jer mnogi faktori (hemija elemenata, pH, redoks potencijal, kompleksiranje, odnos čvrsto-tečno, vreme kontakta, itd.) mogu da utiču na njihovo oslobađanje tokom određenog vremena (*van der Sloot i dr., 1996*).

Efikasnost tretmana glinom u imobilizaciji metala u kontaminiranom sedimentu često se određuje korišćenjem testa American Nuclear Society (ANS) 16.1 test (*ANS, 1986*). Ovom metodom se može odrediti kumulativna količina metala koja se izlužuje iz solidifikovanih smeša u toku određenog vremena.

Kumulativni procenti izluženih metala nakon S/S tretmana sa glinom prikazani su na slici 121. kao funkcija vremena izluživanja i kretali su se od:

- 0,14% (smeša sedimenta sa 5% gline – uzorak M5) do 0,40% (smeša sedimenta sa 90% gline – uzorak M90) za **hrom**,
- 0,15% (smeša sedimenta sa 90% gline – uzorak M90) do 0,77% (smeša sedimenta sa 10% gline – M10) za **nikal**,

- 0,09% (smeša sedimenta sa 90% gline – uzorak M90) do 0,44% (smeša sedimenta sa 20% gline – uzorak M20) za **bakar**,
- 0,05% (smeša sedimenta sa 80% gline – uzorak M80) do 0,44% (smeša sedimenta sa 20% gline – uzorak M10) za **cink**,
- 0,08% (smeša sedimenta sa 90% gline – uzorak M90) do 0,19% (smeša sedimenta sa 5% gline – uzorak M20) za **kadmijum**,
- 0,01% (smeša sedimenta sa 90% gline – uzorak M90) do 0,14% (smeša sedimenta sa 10% gline – uzorak M10) za **olovo**.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat kumulativno izluženih metala iz S/S smeše sa glinom onda je ovaj tretman najefikasniji za olovo (procenat za sve smeše izuzev M20 manji od 0.08%) i cink (procenat za smeše sa većim udelom gline M50, M80, M90 manji od 0.07%). Porastom udela gline prilikom S/S tretmana procenat izluženih metala iz S/S smeša se smanjivao, odnosno u smeši sa 90% gline postignuti su najbolji rezultati za Ni, Cu, Cd i Pb. Izuzetak je hrom jer se kod njega sa najmanjim sadržajem gline smanjivao procenat izluženih metala iz S/S smeše.

Ukoliko se kumulativne izlužene koncentracije metala porede sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), zaključuje se da smeše sedimenta sa većim udelom gline 80% i 90%, predstavljaju inertan otpad dok ostale smeše mogu da se klasifikuju kao neopasan otpad jer nijedan metal nije premašio vrednost maksimalno dozvoljenih koncentracija za neopasan otpad koje propisuje EU (2003/33/EC).

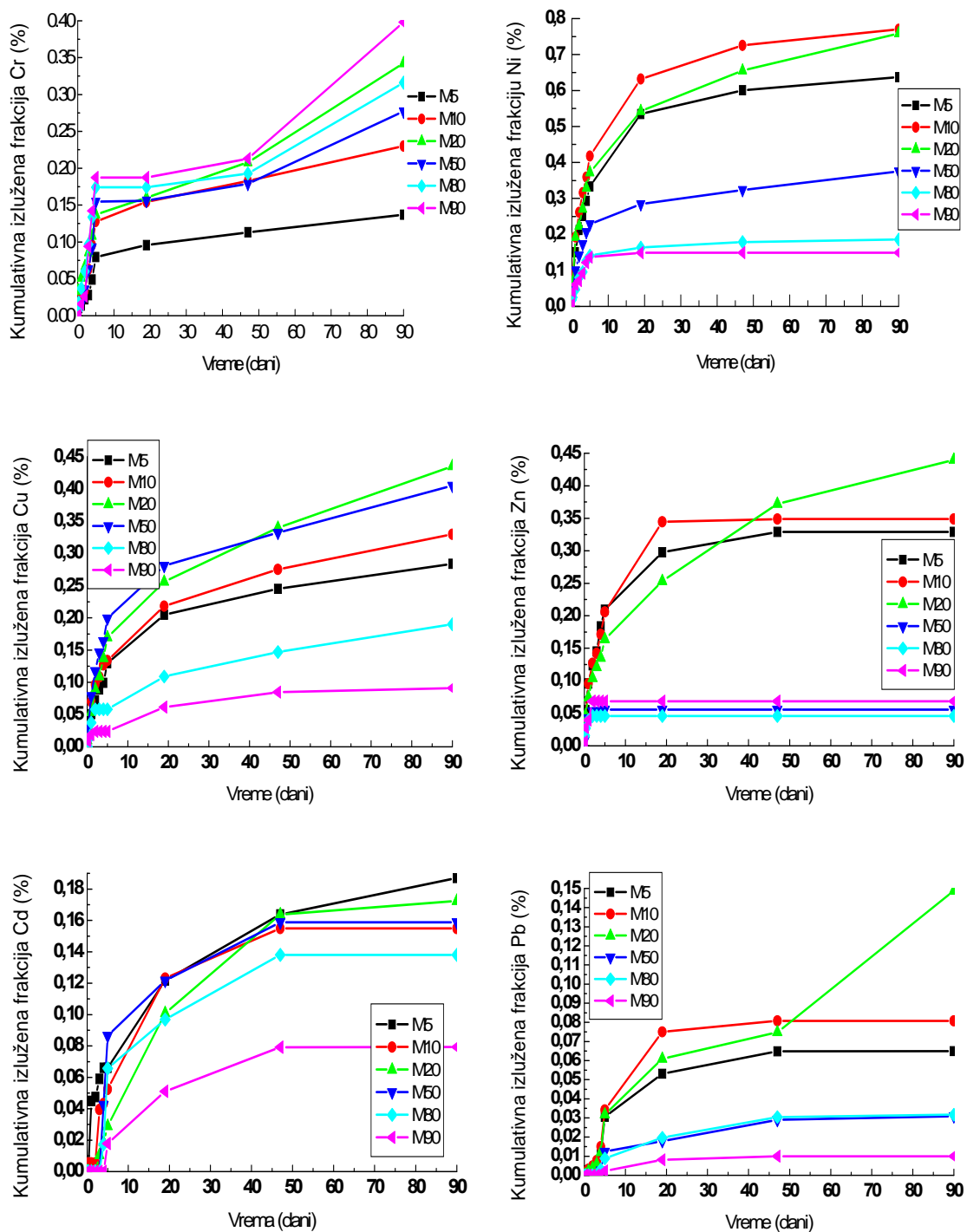
Procenti kumulativno izluženih metala (slika 122) iz smeše sedimenta i gline nakon termičkog tretmana kretali su se od:

- 1,0% (smeša sedimenta sa 90% gline – uzorak D90) do 4,5% (smeša sedimenta i 10% gline – uzorak D10) za **hrom**,
- 0% (smeša sedimenta sa 20% gline – uzorak D20) do 0,05% (smeša sedimenta i 90% gline – uzorak D90) za **nikal**,
- 0,002% (smeša sedimenta sa 20% gline – uzorak D20) do 0,01% (smeša sedimenta i 90% gline – uzorak D90) za **bakar**,
- 0,009% (smeša sedimenta sa 5% gline – uzorak D5) do 0,09% (smeša sedimenta i 50% gline – uzorak D50) za **cink**,
- 0,06% (smeša sedimenta sa 90% gline – uzorak D90) do 0,13% (smeša sedimenta i 20% gline – uzorak D20) za **kadmijum**,
- 0% (smeša sedimenta sa 10,20,80% gline – uzorak D10, D20, D80) do 0,003% (smeša sedimenta i 50% gline – uzorak D50) za **olovo**

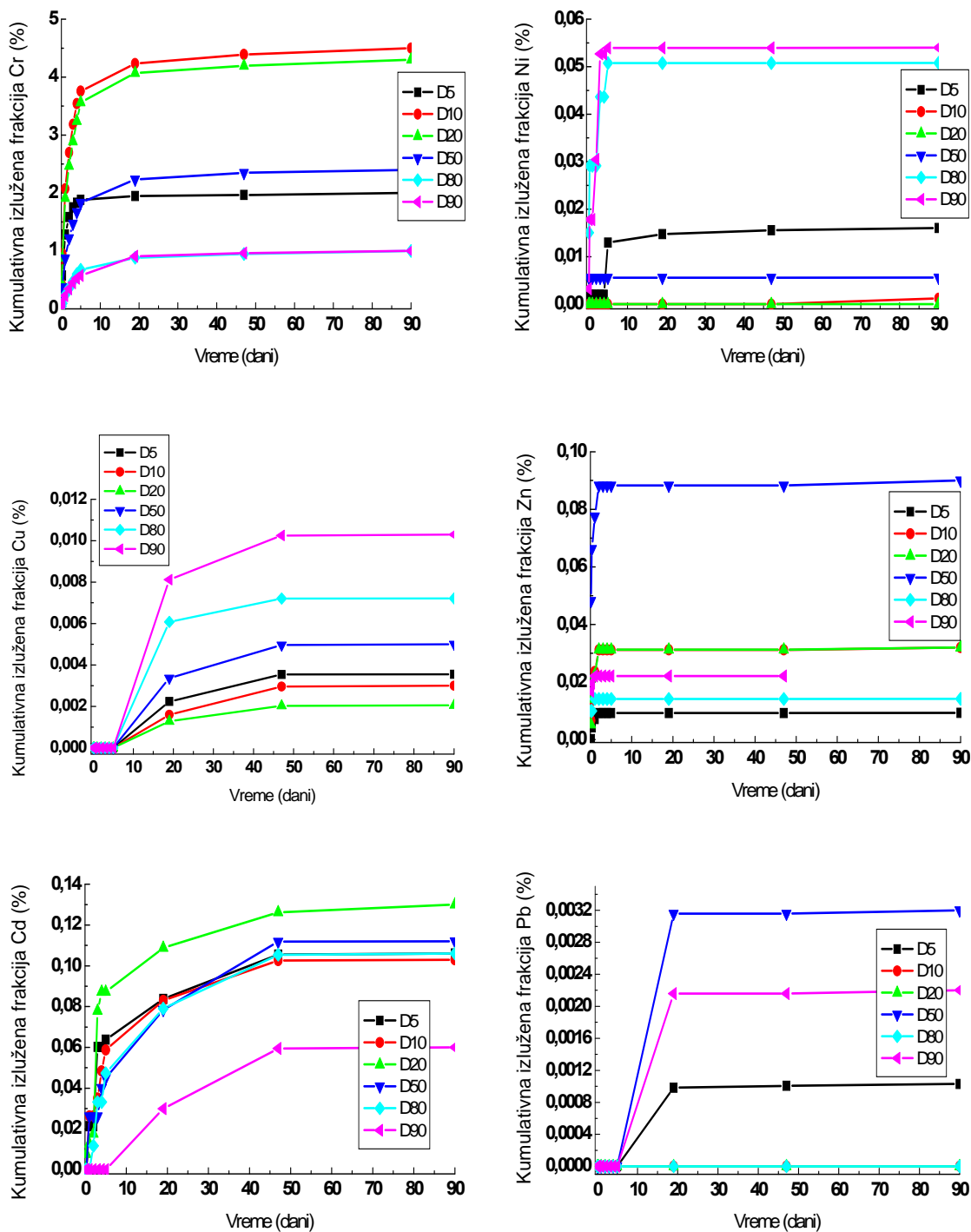
Sadržaj gline je različito uticao na izluženu količinu metala, a najveću izluženu koncentraciju pokazao je hrom (do 5%). Intenzivnije izluživanje za sve metale počinje nakon 20 dana, što se najjasnije može videti na primeru olova. Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je termički tretman sa glinom najefikasniji za olovo, nikel i bakar.

Za razliku od S/S tretmana gde su smeše sa 80% i 90% gline klasifikovane kao inertan otpad, zbog povećane koncentracije hroma sve smeše nakon termičkog tretmana predstavljaju neopasan otpad i kao takav može se bezbedno deponovati. Prema kumulativnom procentu izluženih metala može se zaključiti da je S/S tretman sa glinom i termički tretman sa glinom efikasan u imobilizaciji metala i da je izuzev

za hrom, termički tretman mnogo efikasniji jer se mnogo manji procenat metala izlužuje, što znači da su metali dobro vezani u solidifikatu.



Slika 121. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) iz S/S smeša sa glinom



Slika 122. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) iz termički tretiranih smeša sa glinom

ANS 16.1 model izluživanja koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije koja može da omogući procenu efikasnosti S/S tretmana (ANS, 1986;



Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) na osnovu određivanja koeficijenata difuzije ( $De$ ) i indeksa izlužljivosti ( $LX$ ). Srednje vrednosti koeficijenata difuzije ( $\overline{De}$ ) (definisana jednačinom 1) izračunate su i prikazane u tabeli 26.

Tabela 26. Srednje vrednosti koeficijenta difuzije

Uzorak	$De_{sr}$					
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
<b>M5</b>	2,26E-13	6,37E-12	1,06E-12	1,91E-12	4,74E-13	7,43E-14
<b>M10</b>	6,98E-13	1,10E-11	1,58E-12	2,54E-12	5,00E-13	1,36E-13
<b>M20</b>	8,87E-13	8,82E-12	2,37E-12	2,84E-12	5,51E-13	2,71E-13
<b>M50</b>	7,34E-13	2,40E-12	2,54E-12	7,08E-14	5,79E-13	1,93E-14
<b>M80</b>	6,66E-13	5,72E-13	3,87E-13	3,76E-14	3,42E-13	1,66E-14
<b>M90</b>	7,53E-13	3,69E-13	1,19E-13	7,76E-14	1,04E-13	1,65E-15
<b>D5</b>	1,05E-10	6,60E-15	3,42E-16	2,31E-15	3,04E-13	2,76E-17
<b>D10</b>	5,26E-10	5,68E-16	2,39E-16	2,65E-14	2,87E-13	3,63E-16
<b>D20</b>	4,79E-10	4,35E-16	1,12E-16	2,66E-14	4,34E-13	3,57E-16
<b>D50</b>	1,50E-10	8,42E-16	6,72E-16	2,12E-13	3,41E-13	2,72E-16
<b>D80</b>	2,45E-11	7,02E-14	1,42E-15	5,44E-15	3,03E-13	1,64E-15
<b>D90</b>	2,52E-11	7,93E-14	2,86E-15	1,33E-14	9,64E-14	1,27E-16

Na osnovu vrednosti koeficijenata difuzije, S/S tretman sa glinom je najefikasniji za metale prema sledećem redosledu:

- Smeša sedimenta sa 5% gline (uzorak M5): Pb > Cr > Cd > Cu > Zn > Ni
- Smeša sedimenta sa 10% gline (uzorak M10): Pb > Cd > Cr > Cu > Zn > Ni
- Smeša sedimenta sa 20% gline (uzorak M20): Pb > Cd > Cr > Cu > Zn > Ni
- Smeša sedimenta sa 50% gline (uzorak M50): Pb > Zn > Cd > Cr > Ni > Cu
- Smeša sedimenta sa 80% gline (uzorak M80): Pb > Zn > Cd > Cu > Ni > Cr
- Smeša sedimenta sa 90% gline (uzorak M90): Pb > Zn > Cd > Cu > Ni > Cr

Najbolja efikasnost S/S tretmana sa glinom je za olovo jer je u svim smešama koeficijent difuzije za ovaj metal najmanji u poredjenju sa koeficijentom difuzije drugih metala. Smeše sa manjim procentom gline su efikasnije za imobilizaciju kadmijuma i hroma dok su smeše sa većim procentom gline efikasnije za imobilizaciju cinka.

Na osnovu vrednosti koeficijenta difuzije, termički tretman sa glinom je najefikasniji za metale prema sledećem redosledu:

- Smeša sedimenta sa 5% gline (uzorak D5): Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Cr
- Smeša sedimenta sa 10% gline (uzorak D10): Cu > Pb > Ni > Zn > Cd > Cr
- Smeša sedimenta sa 20% gline (uzorak D20): Cu > Pb > Ni > Zn > Cd > Cr
- Smeša sedimenta sa 50% gline (uzorak D50): Pb > Cu > Ni > Zn > Cd > Cr

- Smeša sedimenta sa 80% gline (uzorak D80): Cu > Pb > Zn > Ni > Cd > Cr
- Smeša sedimenta sa 90% gline (uzorak D90): Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Cr

Najbolja efikasnost termičkog tretmana sa glinom je za olovo i bakar jer je koeficijent difuzije za ova dva metala najmanji, a najmanju efikasnost tretmana pokazao je hrom jer je u svim smešama koeficijent difuzije za ovaj metal najveći u poređenju na koeficijente difuzije drugih metala.

Prema *Nathwaniju i Phillipsu (1980)*, koeficijenti difuzije metala iz S/S smeša se generalno kreću od vrednosti za veoma mobilne metale, (oko  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) do  $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (praktično imobilisani metali u S/S smešama). Na osnovu toga se može zaključiti da metali u S/S smešama imaju malu mobilnost (koeficijent difuzije  $10^{-11,12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), a praktično su imobilisani u smešama se većim procentom gline (koeficijent difuzije oko  $10^{-13,14,15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ). Kod termičkog tretmana metali su imobilisani (koeficijent difuzije oko  $10^{-13,14,15,16,17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) čak i pri malim procentima gline sa izuzetkom hroma koji je pokazao umerenu mobilnost (koeficijent difuzije oko  $10^{-10,11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ).

Prema Kanadskoj agenciji za zaštitu životne sredine (*Environment Canada, 1991*) LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada. Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i tretiran otpad adekvatan za "kontrolisanu upotrebu", na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, kao osnova za puteve. Za LX vrednosti između 8 i 9, tretiran otpad može se odlagati u sanitarne deponije. Otpad sa vrednostima manjim od 8 smatra se neadekvatnim za odlaganje (*Environment Canada, 1991; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Srednje vrednosti indeksa izluživanja za S/S smeše sedimenta i gline i termički tretirane smeše sedimenta i gline prikazane su na slici 123.

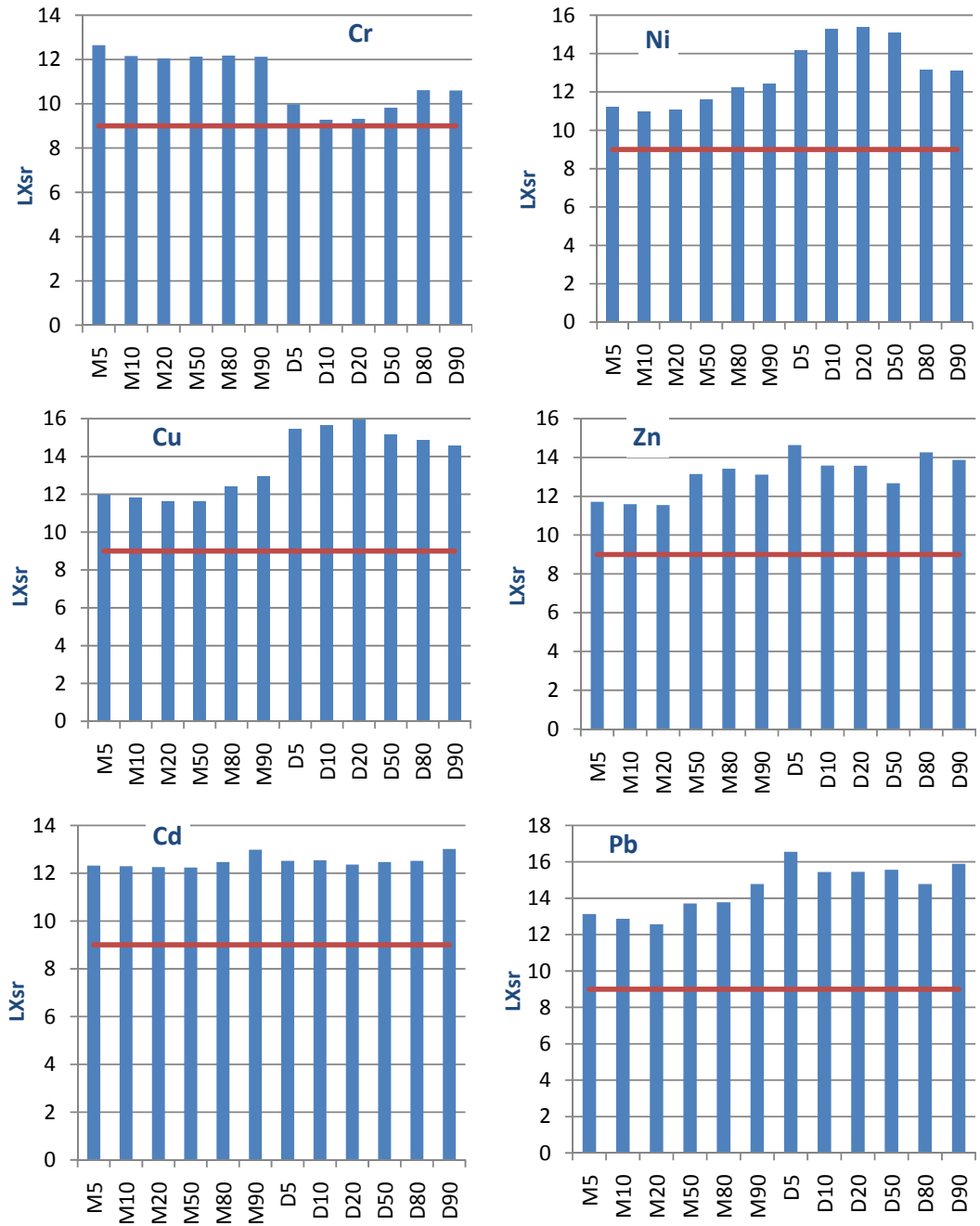
Ukoliko koristimo LX vrednosti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, oba tretmana se mogu smatrati efikasnim u slučaju svih smeša jer su srednje vrednosti indeksa izluživanja za ispitivane metale daleko iznad maksimalne vrednosti i svi ispitivani uzorci mogu se kontrolisano koristiti.

#### 4.3.2.2. TCLP test izluživanja

TCLP test se primenjuje za procenu da li je odgovarajući proces efikasan za tretiranje otpada u smislu smanjenja mobilnosti i toksičnosti kontaminanata. S jedne strane, rezultati TCLP testa koriste se za kategorizaciju otpada u pogledu njegovih hazardnih karakteristika, a sem toga na osnovu dobijenih rezultata procenjuje se da li je otpad pogodan za deponovanje poređenjem sa graničnim vrednostima prema LDR (Land Disposal Restriction) programu.

Rezultati TCLP testa za sve smeše u oba tretmana prikazani su u tabeli 27.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je S/S tretman sa glinom efikasniji u imobilizaciji hroma i bakra, dok su pri termičkom tretmanu bolje imobilisani Ni, Zn, Cd i Pb. Generalno, oba tretmana su efikasna i zadovoljavaju sve kriterijume u pogledu koncentracije izluženih metala, jer su koncentracije svih metala ispod graničnih vrednosti propisanih na osnovu TCLP testa (*SW-846, 1984; USEPA, 1996a*)



Slika 123. Srednje vrednosti indeksa izluživanja

Tabela 27. Koncentracije metala u TCLP ekstraktu solidifikovanih uzoraka (mg/l)

Uzo- rak	Metal (mg/l)					
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
<b>M5</b>	0,019±0,06*	4,05±0,05	0,10±0,02	12,81±0,05	0,18±0,03	0,37±0,05
<b>M10</b>	0,020±0,02	3,28±0,10	0,086±0,05	11,60±0,10	0,11±0,02	0,21±0,04
<b>M20</b>	0,026±0,03	3,12±0,02	0,057±0,05	11,44±0,06	0,091±0,05	0,26±0,10
<b>M50</b>	0,016±0,05	2,09±0,04	0,042±0,002	8,23±0,10	0,071±0,02	0,19±0,03
<b>M80</b>	0,014±0,002	1,47±0,03	0,049±0,06	5,93±0,02	0,047±0,03	0,21±0,02
<b>M90</b>	0,013±0,05	0,58±0,002	0,020±0,06	1,80±0,04	0,018±0,06	0,080±0,10
<b>D5</b>	0,17±0,02	0,11±0,10	0,25±0,02	4,23±0,06	0,010±0,03	0,31±0,06
<b>D10</b>	0,26±0,06	0,12±0,02	0,37±0,03	6,96±0,02	0,006±0,06	0,29±0,04
<b>D20</b>	0,34±0,05	0,10±0,002	0,36±0,04	7,41±0,06	0,009±0,06	0,19±0,05
<b>D50</b>	0,17±0,04	0,079±0,06	0,16±0,06	3,25±0,10	0,007±0,06	0,032±0,06
<b>D80</b>	0,090±0,03	0,035±0,002	0,088±0,10	1,28±0,04	0,002±0,05	0,014±0,06
<b>D90</b>	0,063±0,05	0,052±0,04	0,094±0,02	0,31±0,05	0,006±0,02	0,018±0,04

\*- Podaci dobijeni iz tri merenja, ± standardna devijacija

#### 4.3.2.3. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)

Rezultati standardnog nemačkog testa izluživanja DIN 38414-4 prikazani su u tabeli 28.

Materijali u kojima su koncentracije metala iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*Länderarbeitsgemeinschaft Abfal, LAGA*), ne mogu se koristiti već moraju biti na odgovarajući način deponovani ili podvrgnuti dodatnom tretmanu kako bi se smanjilo oslobađanje polutanata.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da materijal nakon tretmana sedimenta solidifikacijom/stabilizacijom i termičkom remedijacijom zadovoljava LAGA kriterijume za primenu u građevinskom materijalu jer koncentracije metala ne prelaze LAGA Z2 vrednost. Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska unija (2003/33/EC), vrednosti koncentracije metala za sve uzorake i sve metale, manje su od maksimalno dozvoljenih koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog.

Na osnovu izvedenih testova izluživanja možemo zaključiti da tehnika solidifikacije i stabilizacije sedimenta sa glinom i termičke remedijacije, daju odlične rezultate. Dobijeni rezultati omogućavaju primenu ovih tretmana u pogledu rešavanja problema sedimenta koji je zagadjen metalima, bilo u pogledu sigurnog odlaganja na deponiju ili u smislu njegove upotrebe kao dodatka pri proizvodnji građevinskog materijala (opeke), osnove za puteve, uređenje obale (nasipa) itd.

Remedijacione tehnike često su ekonomski neprihvatljive zbog velike zapremine zagađenog sedimenta. Pored efikasnosti u imobilizaciji kontaminanata, primena tehnika kao što su solidifikacija/stabilizacija sa glinom i termička remedijacija dobijaju još više na značaju, jer osim samog deponovanja pružaju mogućnost i primene tretiranog sedimenta. Na taj način mogu se znatno umanjiti

troškovi izmuljivanja i manipulacije kontaminiranog sedimenta, a sama remedijacija učiniti mnogo prihvatljivijom.

Tabela 28. Količina metala koja se izlučuje iz stabilizovanih uzoraka

Uzorak	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
M5	9,2	0,001	0,028	0,021	0,044	0,002	<0,001
M10	9,5	0,019	0,022	0,019	0,033	0,002	<0,001
M20	9,3	0,005	0,021	0,014	0,029	0,002	<0,001
M50	8,9	0,006	0,008	0,010	0,016	0,001	<0,001
M80	9,0	0,006	0,004	0,010	0,005	<0,001	<0,001
M90	9,3	0,008	0,002	0,008	0,004	<0,001	<0,001
D5	8,5	0,066	<0,001	0,001	0,004	<0,001	<0,001
D10	8,8	0,083	<0,001	0,002	0,007	<0,001	<0,001
D20	9,1	0,10	<0,001	0,003	0,009	<0,001	<0,001
D50	9,3	0,049	<0,001	0,001	0,008	<0,001	<0,001
D80	9,5	0,026	<0,001	0,001	0,004	<0,001	<0,001
D90	9,4	0,019	<0,001	0,001	0,002	<0,001	<0,001
A*(mg/kg)		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*(mg/kg)	≥6	10	10	50	50	1	10
Vrednosti LAGA Z2*; (mg/kg)	7,0-12,5	1	1	2	4	0,05	1

\*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)



## 5. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana distribucija metala u sistemu sediment/voda na najugroženijim vodotocima u AP Vojvodini. Na osnovu dobivenih podataka urađena je procena rizika na osnovu analize porne vode, kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala i sekvencijalne ekstrakcione procedure. Procena mobilnosti metala u sistemu sediment/voda određena je promenom fizičko-hemijskih uslova u realnom sistemu (vodotok) i u laboratorijskim uslovima. Ispitana je efikasnost in-situ (aeracijom sistema sediment/voda) i ex-situ remedijacije sedimenta metodama termičkog tretmana i solidifikacije/stabilizacije.

Na osnovu dobijenih podataka o distribuciji metala u sistemu sediment/voda utvrđeno je da je sadržaj metala u vodi relativno nizak u odnosu na sadržaj u sedimentu. Utvrđeno je da se u većini slučajeva za ispitivane metale, voda klasifikuje u I/II klasu prema Pravilniku o opasnim materijama u vodi (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Samo u slučaju Cd, kvalitet vode se karakteriše najčešće kao III/IV klasa. Slični podaci se dobijaju i prema metodologiji i preporuci ICPDR-a.

Upoređujući sadržaj metala u vodi i sedimentu, može se zaključiti da su metali dominantno prisutni u sedimentu. Posmatrano sa aspekta ispitivanja u periodu od 2008-2009. godine, u svakom vodotoku i zaštićenoj zoni postoji lokacija u kojoj je sediment barem po jednom metalu klasifikovan (holandski sistem klasifikacije sedimenta) kao zagađen (klasa 3) ili izuzetno zagađen sediment (klasa 4). Generalno, kvalitet sedimenata manjih vodotokova (Krivaja, Nadela, Kudoš, Veliki bački kanal i Begej) je lošiji u odnosu na ostale ispitivane vodotokove, jer su oni u većoj meri pod direktnim ili indirektnim uticajem otpadnih voda, a imaju manji potencijal za samoprečišćavanje. Visok sadržaj toksičnih metala posledica su ispuštanja neprečišćenih ili delimično prečišćenih industrijskih i komunalnih otpadnih voda, ali i korozije metalnih struktura i konstrukcija, uticaja otpadnih voda sa farmi (Cu, Zn), uticaja difuznih izvora, pre svega poljoprivrede (Cd), kao i saobraćaja (Pb).

Za ispitivanje procene dostupnosti metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala (kao jednog od najzagađenijeg vodotoka), odabrana je deonica od trianglera (ušće kanala DTD „Vrbas-Bezdan“ u kanal DTD „Bečej-Bogojevo“) do 6 rečnog kilometra (ustava Vrbas).

Na osnovu odnosa  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ , može se zaključiti da samo dubinski sediment na profilu 2+000 km i površinski sediment na profilu 4+000 km pripadaju grupi, sa verovatnim negativnim efektom na akvatični život (*USEPA, 2004a*) jer je kod njih  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ . Na osnovu ocene potencijalne toksičnosti metala iz razlike  $\Sigma[\text{SEM}]-[\text{AVS}]$  utvrđeno je da površinski sediment na profilu 4+000 km pripada grupi 1 (moguć negativan efekat na akvatični život), dubinski sediment na profilu 2+000 km pripada grupi 2 (verovatan negativan efekat na akvatični život), dok svi ostali uzorci pripadaju grupi 3 (bez negativnog efekta).

Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure, prema kodu procene rizika, zaključeno je da na ispitivanim lokacijama sadržaj cinka i nikla procentualno predstavlja najveći rizik po akvatični ekosistem, jer se ovi metali

definišu kao najmobilniji (65 % uzoraka za oba metala definišu se kao visoko rizični, a za Zn dva uzorka definišu se kao veoma visoko rizični). Sledeći u nizu ispoljavanja potencijalnog rizika su: Cd (53 % uzoraka definišu se kao umereno rizični), Cr (47 % uzoraka definišu se kao umereno rizični), Cu (23 % uzoraka definišu se kao umereno rizični), dok je prema sadržaju Pb sediment na ispitivanoj lokaciji gotovo nerizičan (24 % uzoraka definišu se kao nisko rizični, a 76% kao bez rizika). Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure, takođe je zaključeno da na lokaciji 4+000 p postoji najveći rizik od ispoljavanja negativnih efekata u pogledu svih metala, jer se oni u najvećem udelu nalaze u najmobilnijoj fazi sedimenta.

Generalno, sediment Velikog Bačkog kanala predstavlja problem na osnovu pseudo-ukupnog sadržaja metala, jer na osnovu primenjenih klasifikacija na svakom profilu vrednost barem jednog metala ukazuje na mogućnost ispoljavanja negativnog efekta po vodeni ekosistem. Prema holandskoj regulativi, u 70% uzoraka sadržaj bakra je bio iznad interventne vrednosti i definiše sediment kao 4 klasu, dok je u 41% uzoraka to slučaj za nikel, bakar i hrom. U svim uzorcima sadržaj kadmijuma i olova bio je ispod vrednosti koje bi sediment klasifikovali kao zagađen, pa ovi metali prema holandskoj regulativi ne predstavljaju problem po okolinu. Poređenjem sa kanadskim preporukama za kvalitet sedimenta i zaštitu akvatičnog života, sadržaj metala je bio iznad nivoa verovatnog efekta (PEL) u 88% uzoraka za hrom, 65% za bakar, 53% za cink, 47% za olovo i 41% za kadmijum. Prema našem propisu MDK za zemljište prekoračen je u 100% uzoraka za bakar, 82% uzoraka za hrom, 59% za nikel, 53% za cink, 47% za kadmijum i 41% za olovo.

Sadržaj metala u pornoj vodi sedimenta Velikog Bačkog kanala smanjuje se prema sledećem redosledu: Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd što je identično sa sadržajem metala u sedimentu. Može se zaključiti da je uočen povećan sadržaj svih metala kod uzorka 4+000 p, što navodi na zaključak da je sa aspekta ispoljavanja negativnih efekata metala po akvatičnu sredinu ovaj profil najrizičniji.

Ako se odabere uslov da se radi sigurnosti odabere najnepovoljnija klasifikacija sedimenta po bilo kojem metalu koji pokazuje najveći rizik i predstavi to na osnovu odabranih boja, dobija se podatak koji se može nazvati "konačna procena rizika". Analizirajući ovako predstavljane podatke konstatovan je sledeći red kojim se može sigurno proceniti rizik uzimajući u obzir i remećenje strukture sedimenta: Kanadske preporuke > Holandski sistem klasifikacije > KPR (Sekvencijalna ekstrakcija) > [SEM]-[AVS].

Na osnovu napred navedenih podataka zaključeno je da na svakom profilu postoji minimum jedan metal i jedna metoda, koji definišu sediment Velikog Bačkog kanala kao visoko rizičan. Takođe se zaključuje da je sediment na delu od 2+000 do 4+900 km zagađeniji, jer postoji veći broj metala i metoda koji ga definišu kao visoko rizičnim. Ovako dobijeni rezultati ukazuju da nije dovoljan jednostavan i samo jedan pristup u oceni kvaliteta sedimenta i proceni rizika koji metali mogu da ispolje u akvatičnom ekosistemu.

Procena uticaja resuspenzije sedimenta na mobilnost metala ukazali su na sledeće:

- Na osnovu laboratorijskog istraživanja zaključeno je da neće doći do značajnijih promena u sadržaju metala u sedimentu tokom 24 h aeracije i mešanja, jer je procenat izluživanja relativno nizak (< 1,5%). Međutim, visok sadržaj metala u sedimentu može da utiče na znatnije povećanje koncentracije metala u vodenoj fazi.
- Na osnovu podataka dobijenih pilot ispitivanjem resuspenzije sedimenta i transporta sedimenta u Plovnom Begeju pri otvaranju ustave duž njegovog toka, zaključeno je da:



- ✓ Dolazi do promena fizičko-hemijskih uslova u sedimentu koji sadrži metale, i kao posledica toga resuspenzije i rastvaranja zagađujućih materija koji su sorbovani ili koprecipitirani u sedimentu. Resuspenzija dela sedimenta izaziva povećanje koncentracija metala u vodenoj fazi, bilo da se metali nalaze u suspendovanom, koloidnom ili rastvorenom obliku. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u laboratorijskim uslovima pri mešanju i aeraciji sedimenta.
- ✓ Takođe, u slučaju resuspenzije sedimenta u sistemu sediment/voda, pronađena je zavisnost između koncentracije metala u suspendovanim materijama i vodi od sadržaja određenih frakcija u suspendovanim materijama, u ovom slučaju to je sadržaj organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$ . Generalno se može zaključiti, da je sadržaj metala u suspendovanim materijama veći ukoliko je sadržaj organskih materija i frakcija do 63  $\mu\text{m}$  veći u suspendovanim materijama, dok je sadržaj metala u vodi u obrnutoj zavisnosti.
- ✓ Pored rizika rastvaranja i prelaska metala u vodenu fazu, postoji i rizik koji može da izazove taloženje suspendovanih materija duž korita reke. Na lokaciji Itebej nisu detektovane značajnije promene u kvalitetu sedimenta usled otvaranja ustave, resuspenzije i transporta sedimenta. Sa druge strane, na lokaciji kod ustave Klek, sadržaj metala u sedimentu (izuzev nikla i kadmijuma) raste nakon pet dana od otvaranja ustave Itebej. Kod sadržaja cinka, bakra i žive taj porast uticao je i na promenu u klasifikaciji sedimenta, pa se nakon pet dana ovaj sediment od nezagađenog definiše kao zagađen i izuzetno zagađen, sa mogućnošću ispoljavanja negativnih efekata po vodeni ekosistem.
- Na osnovu ispitivanja mobilnosti metala u deponovanom sedimentu, zaključeno je da se sadržaj svih metala smanjio u deponovanom sedimentu nakon godinu dana stajanja. Takva promena je najverovatnije posledica njihovog rastvaranja i spiranja u zemlju i podzemne vode putem atmosferskih padavina.

Na osnovu laboratorijskog istraživanja in-situ remedijacije sedimenta zaključeno je sledeće:

- Usled mešanja i resuspenzije sedimenta, dolazi do oksidacije sulfida zbog čega sadržaj SEM premašuje sadržaj AVS i smatra se da je moguće ispoljavanje negativnih uticaja metala. Kod eksperimenta sa sedimentom Velikog Bačkog kanala, iako je veći sadržaj AVS, zbog većeg sadržaja metala do prekoračenja kapaciteta rezervoara sulfida dolazi već nakon 24h ( $\Sigma\text{SEM-AVS}= 9,48$ ). U drugom eksperimentu do prekoračenja kapaciteta rezervoara sulfida dolazi nakon 48h ( $\Sigma\text{SEM-AVS}= 6,24$ ).
- Na osnovu sekvencijalne ekstrakcije metala u sedimentu utvrđeno je da usled mešanja i oksidacije dolazi do smanjenja udela metala u oksidovanoj fazi gde su metali vezani za organske materije i sulfide. Tokom tretmana dolazi do znatnog povećanja udela metala u redukovanoj fazi kao posledica vezivanja za gvožđe i mangan okside i do povećanja u rastvornoj karbonatnoj fazi pa se sediment karakteriše većim rizikom nego što je bio na početku eksperimenta.
- Usled aeracije sedimenta remeti se fizičko-hemijska ravnoteža u sistemu sediment/voda, pri čemu dolazi do desorpcije metala i povećanja njihovih koncentracija u vodi. I pored povećanja koncentracija metala u vodi, u oba eksperimenta, procenat izluženih metala iz sedimenta je nizak ( $< 1\%$ ) i ukazuje na mogućnost primene aeracije kao in-situ remedijacione tehnologije.
- Svrha in-situ remedijacije aeracijom vazduhom je i smanjenje zapremine mulja kako bi troškovi izmuljivanja bili manji. U toku aeracije sedimenta uočeno je

smanjenje zapremine čvrste faze u sedimentu, uz istovremeno neznatno povećanje zapremine suspendovane faze.

- Činjenica da jedan deo oslobođenih metala biva ponovo readsorbovan u rastvornu fazu putem koprecipitacije sa karbonatima, ali pre svega u redukcionu fazu u obliku oksida gvožđa i mangana na šta ukazuju i rezultati sekvencijalne analize, omogućuje primenu aeracije kao in-situ remedijacione tehnologije. Međutim zbog mogućnosti transporta oslobođenih metala u vodenoj fazi i potencijalnog negativnog efekta po akvatični ekosistem primena ove remedijacione tehnologije je povoljnija pod uslovom da nema tečenja vode tj. najpogodnija je za jezera.

Rezultati remedijacije sedimenta metodama solidifikacije/stabilizacije ukazali su da tehnika solidifikacije i stabilizacije sedimenta sa glinom i termičke remedijacije, daju odlične rezultate. Dobijeni rezultati izvedenih testova izluživanja ukazali su na moguću primenu ovih tretmana u pogledu rešavanja problema sedimenta koji je zagađen metalima, bilo u pogledu sigurnog odlaganja na deponiju ili u smislu njegove upotrebe kao dodatka pri proizvodnji građevinskog materijala (opeke), osnove za puteve, uređenje obale (nasipa) itd.

Remedijacione tehnike često su ekonomski neprihvatljive zbog velike zapremine zagađenog sedimenta. Pored efikasnosti u imobilizaciji kontaminanata, primena tehnika kao što su solidifikacija/stabilizacija sa glinom i termička remedijacija dobijaju još više na značaju, jer osim samog deponovanja pružaju mogućnost i primene tretiranog sedimenta. Na taj način mogu se znatno umanjiti troškovi izmuljivanja i manipulacije kontaminiranog sedimenta, a sama remedijacija učiniti mnogo prihvatljivijom.

Generalno se može zaključiti da je sadržaj metala u sedimentima na pojedinim deonicama vodotokova AP Vojvodine visok, zbog čega oni predstavljaju problem u životnoj sredini. Ukazano je da pomeranje sedimenta (npr. otvaranja ustave dovodi do resuspenzije i transporta sedimenta) dovodi do promene fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment/voda. Usled ovih promena povećava se dostupnost metala i dolazi do povećanja njihove koncentracije u vodenoj fazi čime se znatno povećava rizik i mogućnost ispoljavanja negativnih efekata na akvatični ekosistem. Iz ovih razloga, pri svakoj manipulaciji sa sedimentom (posebno ako su kontaminirani metalima) moraju se primeniti metode koje neće uticati na značajnu promenu fizičko-hemijskih uslova i time smanjiti rizik od povećavanja mobilnosti metala. Ukazano je da primena in-situ aeracije vodenog sloja, omogućava smanjenje količine sedimenta čime se smanjuju troškovi izmuljivanja i remedijacije sedimenta. Uspešna imobilizacija metala u sedimentu se može sprovesti primenom metode solidifikacije/stabilizacije sa glinom kao imobilizacionim agensom. U ovom slučaju primenjena je glina iz lokalnih izvora.

## 6. LITERATURA

1. Aboul-Kassim, T.A.T. i Simoneit, B.R.T., (2001) *The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant/Solid Phase Interactions Mechanism*, Chemistry and Modeling, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5(E).
2. Adenot, F., Maxoin, C., Tognazzi, C. (2001). Barrier performance of cements and concretes in nuclear waste repositories. EUR, 19780.
3. Akcay, H., Oguz, A and Karapire, C. (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menders and Gediz River sediments. *Water Reserach* 37 (17), 4086-4094.
4. Allen, H.E., Fu, G., Deng,B. (1993). Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 1441–53.
5. Algeo, T.J, Maynard, J.B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* 206 (34), 289-318.
6. Amina, L.R.S., Mandal, R., Nouri, M.H., Murimboh, J.C., Chakrabart, L., Back, M.H., Gregoire, D.C., Schroeder, W.H. (1999). Effect of metal/fulvic acid mole ratios on the binding of Ni (II), Pb (II), Cu (II), Cd (II), and Al (III) by two well-characterized fulvic acids in aqueous model solutions, *Anal.Chim.Acta* 402, 211-221.
7. Ankley, G. T., Di Toro, D. M., Hansen, D. J. i Berry, W. J. (1996). Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2056-2066.
8. Anon. (2002a), Water quality in the Danube River Basin, TNMN Yearbook 2002, ICPDR.
9. Anon (2001). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2003.
10. Anon (2002). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2003.
11. Anon (2003). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2003.
12. Anon (2003a). Rezultati fizičko-hemijske analize sedimenta Begeja u okviru projekta „Izrada studije izvodljivosti za rekonstrukciju i rehabilitaciju kanala Begej“, Republika Srbija, AP Vojvodina, Pokrajinski Sekretarijat za zaštitu životne sredine i održivi razvoj.
13. Anon (2004). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2004.
14. Anon (2005). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2005.
15. Anon (2006). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2003.

16. Anon (2007). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2003.
17. Anon (2008). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2003.
18. Anon (2009). Republički hidrometeorološki zavod Srbije, Sektor za kontrolu životne sredine, Hidrološki godišnjak, kvalitet voda 2003.
19. Anon (2009a). Pokrajinski sekretarijat za zaštitu životne sredine i održiv razvoj (PSZŽS) Studije o stanju životne sredine u AP Vojvodini - problemi i izazovi za element životne sredine: vode, Novi Sad.
20. ANS (American National Standard) ANSI/ANS-16.1. 1986. American National Standard for the Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Tests Procedure. ANSI/ANS-16.1. American National Standards Institute, New York, NY.
21. APHA-AWWA-WEF (1998). *Standard methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, Washington: American Public Health Association.
22. Arain, M.B., Kazi, T.G, Jamali, M.K., Afridi, H.I., Jalbani, N., Sarfaraz, R.A., Baig, J.A., Kandhro, G.A., Memon, M.A. (2008). The saving modied BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake, *J.Hazard.Mater.* 160, 235-239.
23. Argese, E., Bettiol, C. (2001). Heavy metal partitioning in sediments from the lagoon of Venice (Italy). *Toxicol. Environ. Chem.* 79 (3–4), 157–170.
24. Arnason, J. G. i Fletcher, B. A. (2003). A 40+ year record of Cd, Hg, Pb and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA. *Environmental Pollution*, **123**, 349-354.
25. Ashton, D., Hilton, M., Thomas, K.V. (2004) Investigating environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment* **333**(1-3), 167-184.
26. Atkins, M., Bennett, D.G. (1992). A thermodynamic model for blended cements. *Cement and Concrete Research* **22**, 497–502.
27. Audry, S., Blanc, G., Schafer, J. (2005). The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs in to the Lot Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 20, 919-931.
28. Averett, D.E., B.D. Perry, E.J. Torre, and J.A. Miller. (1990). Review of Removal, Containment, and Treatment Technologies for Remediation of Contaminated Sediments in the Great Lakes, Miscellaneous Paper EL-90-25. U.S. Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station, prepared for U.S. Environmental Protection Agency - Great Lakes National Program Office, Chicago, IL.
29. Bartram, J., Cotruovo, J., Exner, M., Fricker, C., Glasmacher, A. (2002). The Significance of Heterotrophic Plate Counts for Water Quality and Human Health, *HPC and Drinking-Water Safety*, Catalogue, IWA Publishing.
30. Berry W.J., Hansen D.J., Mahony J.D., Robson D.L., Di Toro D.M., Shipley B.P., Rogers B., Corbin J.M., Boothman W.S. (1996). Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, 2067–2079.
31. **Bettiol, C., Stievano, L., Bertelle, M., Delfino, M., Argese, E. (2008).** Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. *Applied Geochemistry* **23**(5), 1140-1151.
32. Bhattacharyya K.G. and Gupta, S.S (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* **140**, 114-131.
33. Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuil, M. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental Research* **95** (2), 184-197.

34. Blasco, J., Saenz, V., Gomez-Parra, A. (2000). Heavy-metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Science of the Total Environment* **247**, 189–199.
35. Bonardi, M., Ravagnan, G., Stirling, J.A.R., Morucchio, C., De Sanctis, S. (2007). Innovative treatment by bioremediation of contaminated sediments from the Venice Lagoon, Italy: the Arsenale Vecchio case study. *Journal of Coastal Research*, *50*, 895 – 899.
36. Bone, B.D., Barnard, L.H., Boardman, D.I., Carey, P.J., Hills, C.D., Jones, H.M., MacLeod, C.L. i Tryer, M. (2004). *Rewiew of scientific literature on the use of stabilisation/solidication for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges*, Science Report, Environment Agency, Bristol.
37. Bonen, D., Sarkar, S.L., (1995). The effects of simulated environmental attack on immobilisation of heavy metals doped in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* **40**, 321–335.
38. Bonnet, C., Babut, M., Ferard, J., Martel, L., Garric, L. (2000). Assessing the potential toxicity of resuspended sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* *19*(5), 1290-1296.
39. Bronwyn, L. L., Anne, S. P., Andrew, J. S., Ashley, T. T. (2008), A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning, *Analytica Chimica Acta* *608*, 147-157.
40. Burke, G., Singh, B., Theodore, L. (2005) *Handbook of Environmental Management and Technology*. John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada.
41. Burton, G.A., Jr. (1998). *Assessing Aquatic Ecosystems Using Pore Waters and Sediment Chemistry*. Institute for Environmental Quality, Wright State University Dayton, Ohio.
42. Buykx, S.E., Bleijenberg, M., van den Hoop, M.A.G.T., Gustav Loch, J.P. (2000). The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring* **2**, 23-27.
43. Caetano, M., Madureira, M-J, Vale, C. (2002). Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study. *Water, Air and Soil Pollution* **143** (1–4), 23–40.
44. Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L. (2003). Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Science of the Total Environment* **301**, 239–50.
45. Calmano, W., Hong, J., Förstner, U. (1993) Binding and mobilisation of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* **28** (8 – 9), 223– 35.
46. Campbell P. G. C., Lewis A. G., Chapman P. M., Crowder A. A., Fletcher N. K., Imber B., Luoma S. N., Stokes P. M. and Winfrey M. (1988) Biological available metals in sediments. In National Research Council of Canada, NRCC27694, Quebec, Canada, 298.
47. Cantwell, M.G., Burgess, R.M., King, J.W. (2008). Resuspension of contaminated field and formulated reference sediments PartI: Evaluation of metal release under controlled laboratory conditions. *Chemosphere* *73*, 1824-1831.
48. Caplat, C. Texier, H. Barillier, D. Lelievre, C. (2005). Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments, *Mar.Pollut.Bull.* *50*, 504-511.
49. Cappuyns,V., Swennen, R., Devivier, A., (2004). Influence of ripening on pH status leaching behavior of heavy metals from dredged sediments. *J. Environ. Monit.* *6*, 774-781.

50. Cappuyns, V., Swennen, R. (2005). Kinetics of element release during combined oxidation and pH leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry* 20 (6), 1169-79.
51. Cappuyns, V., Swennen, R. (2008). The application of pH<sub>stat</sub> leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158, 185–195.
52. Carlsson, E., Thunberg, J., Ohlander, B., Holmstrom, H. (2002). Sequential extraction of sulfide-rich tailings remediated by the application of till cover, Kristineberg mine, northern Sweden. *The Science of the Total Environment* 299, 207-226.
53. Carrasco, M., Lopez-Ramirez, J.A., Benavente, J., Lopez-Aguayo, F., Sales, D. (2003). Assesment of urban and industrial contamination levels in the bay of Cadiz, SW Spain. *Marine Pollution Bulletin* 46, 335-345.
54. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) (2001). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. Updated. In: *Canadian Environmental quality guidelines*, 1999, Canadian Councils of Ministers of Environment, Winnipeg.
55. Chale, F.M.M. (2002). Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissue from Lake Tanganyika. *The Science of the Total Environment* 299, 115-121.
56. Chapman, P.M., Wang, F.Y., Germano, J.D., Batley, G., (2002). Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin* 44, 359–366.
57. Chapman, P.M., Wang, F.Y., Janssen, C, Persoone, G, Allen, H.E. (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55, 2221–2243.
58. Chartier, M., Mercier, M., Blais, J.F. (2001). Partitioning of trace metals before and after biological removal of metals from sediments. *Water Research* 35 (6), 1435–1444.
59. Christensen, E.R. (1998). Metals, acid-volatile sulfides, organics, and particle distributions of contaminated sediments. *Water Science and Technology* 37 (6-7), 149-157.
60. Coggan, R.A., Smith, C.J., Atkinson, R.J.A., Papadopoulou, K-N., Stevenson, T.D.I., Moore, P.G., 2001. Comparison of rapid methodologies for quantifying environmental impacts of otter trawls. DG XIV Study Project No. 98/017.
61. Conner, J., (1990). *Chemical Fixation And Solidification Of Hazardous Wastes*, van Nostrand Reinhold, New York.
62. Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J., Franco, E.M., de Jager, A., Rulkens, W., 2002. Amorphous and condensed organic matter domains: The effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere* 48, 919-931.
63. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Đukić, M., Jović, B., Bečelić, M., Agbaba, J., Klašnja, M., Jevtić, O., Jovanović, D., Pešić, V. (2002) Referentni monitoring hemijskog kvaliteta površinskih voda i sedimenta Vojvodine kao podloga za projektovanje monitoringa za 2003 godinu. U saradnji sa Pokrajinskim Sekretarijatom za zaštitu i unapređenje životne sredine. Broj projekta: 04-01-141/1.
64. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Đukić, M., Jović, B., Bečelić, M., Agbaba, J., Klašnja, M., Jevtić, O., Jovanović, D., Pešić, V., Aleksić, A., Kuzmanović, S. (2003) Referentni monitoring hemijskog kvaliteta površinskih voda Vojvodine i interventni monitoring zaštićenih zona za 2003 godinu. U saradnji sa Pokrajinskim Sekretarijatom za zaštitu životne sredine i održivi razvoj. Broj projekta: 04-01-10/1.
65. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Đukić, M., Jović, B., Bečelić, M., Agbaba, J., Klašnja, M., Jevtić, O., Jovanović, D., Pešić, V., Aleksić, A., Kuzmanović, S. (2004). Referentni monitoring hemijskog kvaliteta

- površinskih voda Vojvodine za 2004 godinu. U saradnji sa Pokrajinskim Sekretarijatom za zaštitu životne sredine i održivi razvoj. Broj projekta: 04-01-103/1.
66. Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Prica, M., Jović, B., Bečelić, M., Agbaba, J., Klašnja, M., Kalabić, O., Jovanović, D., Pešić, V., Aleksić, A., Kuzmanović, S. (2005) Referentni monitoring hemijskog kvaliteta površinskih voda Vojvodine za 2005 godinu. U saradnji sa Pokrajinskim Sekretarijatom za zaštitu životne sredine i održivi razvoj.
  67. Dalmacija, B., Tričković J., Bečelić M., Krčmar D., Pešić V., Maletić S., Tubić A., Ugarčina S., Watson M., Rončević S., Agbaba J., Molnar J., Dalmacija M., Božović Lj., Ivančev-Tumbas I. (2008). Analiza fizičko-hemijskih parametara sedimenta i fizičko-hemijskih parametara vode AK „Stara Moravica“ kod Krivaje, Departman za hemiju PMF, Novi Sad.
  68. Dalmacija, B., Krčmar, D., Pešić, V., Bečelić, M., Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Rončević, S., (2009). Analiza otpadnih voda zagađivača u cilju identifikacije vodećih sila i značajnih pritisaka na HS DTD, U Agbaba, J., Tubić, A., Maletić, S. Dalmacija, M., Božović, Lj., Watson, M. Analiza otpadnih saradnji sa JVP "Vode Vojvodine".
  69. Davis, R., Cocke, D., Batchelor, B., Ortego, D., Baroetta, Y. (1990). Lead and chromium leaching from Portland cement. Physical and chemical aspects. *Journal of Hazardous Materials* **24** (2-3), 292.
  70. Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A.M. (1994). Evaluation of a sequentional extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* **291** (3), 277-286.
  71. Davidson, G.R., Bennett, S.J., Beard, W.C., Waldo, P. (2005). Trace elements in sediments of an aging reservoir in rural Mississippi potential for mobilization following dredging. *Water Air Soil Pollut*, 163, 281-292.
  72. Dauvalter, V., Rognerud, S. (2001). Heavy metal pollution in sediments of Pasvik River drainage. *Chemosphere* **42**, 9-18.
  73. de Groot, G.J., van der Sloot, H.A. (1992). Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification, in: Gilliam, T.M., Wiles C.C. (Eds.), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, ASTMSTP 1123, vol. 2, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 149–170.
  74. de Groote, J., Dumon, G., Vangheluwe, M., Jansen, C. (1998). Environmental monitoring of dredging operations in the Belgian nearshore zone. *Terra et Aqua* **70**, 21– 25.
  75. Delaune, R.D., Smith, C.J. (1985). Release of nutrients and metals following oxidation of freshwater and saline sediment. *Journal of Environmental Quality* **14** (2), 164– 169.
  76. Dermatas, D. i Meng, X. (2003). Utilisation of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, *Engineering Geology* **70**, 377-394.
  77. Dermatas, D., Moon, D.H., Menounou, N., Meng, X. i Hires, R. (2004). An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test, *Journal of Hazardous Materials* **B116**, 25-38.
  78. Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M., Redmond, M. S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid-volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**, 1487-1502.
  79. Di Toro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C. Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A. and Paguin P.R. (1991) Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **10**, 1541-1583.
  80. Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J. (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology* **26**, 96–101.

81. Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J. (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology* **26**, 96–101.
82. DIN 38414-4, (1984), *Teil 4: Schlamm und Sedimente, Gruppe S, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser S4*, Beuth Verlag, Berlin.
83. Eggleton, J., Thomas, K.V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* **30**, 973– 980.
84. Eimers, M.C., Evans, R.D. and Welbourn, P.M. (2002). Partitioning and bioaccumulation of cadmium in artificial sediment systems: application of a stable isotope tracer technique. *Chemosphere* **46**, 543-551.
85. EN 12457/1 (2002). Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
86. EN 12457/2 (2002). Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
87. EN 12457/3 (2002). Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with a high solid content and with a particle size below 4 mm (without or with size reduction).
88. Environment Canada (1991). Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/HA/9.
89. Evans, G., Howarth, R.J. and Nombela, M. A. (2003). Metals in the sediments of Ensenada de San Simon (inner Ria de Vigo), Galicia, NW Spain. *Applied Geochemistry* **18**, 973-996.
90. Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W. (2007). Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **68**, 145-227.
91. Fan, W., Wang, W-X., Chen, J., Li, X., Yen, Y-F. (2002). Cu, Ni and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 816– 32.
92. Fang, T., Li, X., Zhang, G. (2005). Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **61**, 420-431.
93. Förstner, U. (1993). Metal speciation: general concepts and applications. An account for the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**, 5-23.
94. Fytianos, K. and Lourantou, A. (2004). Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environment International* **30**, 11–17.
95. Gardner, K., Tsiatsios, C., Melton, J., Seager, T. (2007). Leaching behavior of estuarine sediment sand cement-stabilized sediments in upland management environments. *Waste Management* **27**, 1648-1654.
96. Geffard, O., Geffard, A., His, E., Budzinski, H. (2003). Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine Pollution Bulletin* **46** (4), 481-490.
97. Gijss, D.L., Marjan D., Bart V., Jörg R., Erik, M., Marc G.V., Filip M.G.T. (2009). Heavy metal mobility in intertidal sediments of the Scheldt estuary: Field monitoring, *Science of the Total Environment* **407**, 2919 – 2930.



98. Grabowski, L.A., Houpis, J.L.J., Woods, W.I. and Johnson, K.A. (2001). Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain. *Chemosphere* 45, 643-651.
99. Groengroeft, A., Jaehnig, U., Miehlich, G., Lueschow, R., Maass, V., Stachel, B. (1998). Distribution of metals in sediments of the elbe estuary in 1994. *Water Science and Technology* 37, 109-116.
100. Gruiz, K., Muranyi, A., Molnar, M. i Horvath, B. (1998). Risk assesment of heavy metal conatmination in Danube sediments from Hungary. *Water Science and Technology*, 273-283.
101. Hansen, D.J., Berry, W.J., Mahony, J.D., Boothman, W.S., Di Toro, D.M., Robson, D.L., Ankley, G.T., Ma, D., Pesch, C.E. (1996). Predicting the toxicity of metal contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 2080–2094.
102. Harkey, G. A., Landrum, P. F. i Klaine, S. J. (1994). Comparison of wholesediment, elutriate and pore-water exposures for use in assessing sediment-associated organic contaminants in bioassays. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, 1315–1330.
103. Harrington, J.M, Fendorf, S., Rosenzweig, R.F. (1998) Biotic generation of As (III) in metal(loid) contaminated fresh water lake sediments. *Environmental Science and Technology* 32(16), 2425-30.
104. Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F. i Szymczak, R., (2003) Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading, *Environment International* 1058, 1-11.
105. Hirner, W. (1992). Management issues and requirements for a long-term secure and economical water supply. *Water Supply* 10 (1), 55-66.
106. Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W., Stinngeder, G.J. (2004). Determination of trace elements bond to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry* 76 (2), 415–442.
107. Howard, D.E., Evans, R.D. (1993). Acid volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial changes in sediment AVS. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 1051-1057
108. <http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf>
109. <http://www.epa.gov/region5superfund/ecology/html/toxprofiles.htm#pb>
110. <http://www.canadianpond.ca/East-Twin-Aeration-Project.pdf>
111. <http://www.glf.dfo-mpo.gc.ca/e0006215>
112. <http://www.vodevojvodine.com/index.php?cid=15&scid=132&stid=305&lang=sr>
113. Ingersoll, C. G., Ankley, G. T., Burton, G. A., Dwyer, F.J., Hoke, R. A., Norberg-King, T.J. i Winger, P.V. (1994). Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates. EPA/600/R-94/024. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
114. ISO 11466 (1995). Soil quality - extraction of trace elements soluble in aqua regia.
115. ISO 11277 (2009). Soil quality - Determination of particle size distribution in mineral soil material - Method by sieving and sedimentation
116. Jain, C. K. (2004). Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India, *Water Research* 38, 569–578.
117. Jamali, M.K., Kazi, T.G., Arain, M.B., Afridi, H.I., Jalbani, N., Kandhro, G.A., Shah, A.Q., Baig, J.A. (2009). [Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure](#), *Journal of Hazardous Materials* 163(2-3), 1157-1164.
118. Jardo, C.P., Nickless, G. (1989). Chemical association of Zn, Cd, Pb and Cu in soils and sediments determined by the sequential extraction technique. *Environmental Technology Letters* 10, 743–52.
119. John, S.A., Challinor, S.L., Simpson, M., Burt, T.N., Spearman, J. (2000). Scoping the assessmant of sediment plumes from dredging. CIRIA Publikation, London, C547.

120. Kelderman, P., Osman, A.A. (2007). Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water Research* 41, 4251–4261.
121. Kersten, M., Förstner, U. (1991). Geochemical characterization of the potential trace metal mobility in cohesive sediments. *Geo-Marine Letters* 11, 184-187.
122. Klich, I., Batchelor, B., Wilding, L.P., Drees, L.R. (1990). Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes. *Cement and Concrete Research* 29, 1433–1440.
123. Koelmans, A.A. (1994). *Sorption of Micropollutants to Natural Aquatic Particles*. CIP-GEGEVENS Koninklijke Bibliotheek, Den Hag.
124. Koelmans, A.A., Radovanovic, H. (1998). Prediction of *In Situ* Trace Metal Distribution Coefficients for Suspended Solids in Natural Waters *Environmental Science & Technology*, 32 (6), 753-759.
125. Kosson, D., van der Sloot, H., Sanchez, F., Garrabrants, A. (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* 19 (3), 159–204.
126. Krmar, M., Bikit, I., Vesković, M., Todorović, N., Mrđa, D., Šoti, G., Jovančević, N. (2008). Radioaktivnost rečnog sedimenta. *Kvalitet voda*, 6, 64-67.
127. Krčmar, D. (2006). *Ispitivanje uticaja otpadnih voda industrijskog basena Vrbaš-Kula-Crvenka na Veliki bački kanal*. Magistarska teza. Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad.
128. Kuang-Chung, Y., Li-Jyur, T., Shih-Hsiung, C., Shien-Tsang, H. (2001). Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Research* 35 (17), 4086-4094.
129. Kundu, S., Gupta, A.K. (2008). Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. *Journal of Hazardous Materials* 153, 434–443.
130. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management* 28 (1), 215–225.
131. Landis, W.G., Yu, M.H. (2004). *Introduction to environmental ecotoxicology: impact of chemicals upon ecological systems*, 3<sup>rd</sup> edition, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, SAD.
132. Langton, C.A., (2001), *Chemical Fixation and Stabilization*, in: Oh, Chang H., *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press.
133. Lara-Martín, P.A., Gómez-Parra, A., González-Mazo, E. (2008). Sources, transport and reactivity of anionic and non-ionic surfactants in several aquatic ecosystems in SW Spain: A comparative study. *Environmental Pollution* 156(1), 36-45.
134. Laugesen, J. (2007). *Behaviour of solidified/stabilized contaminated sediments in confined disposal facilities (CDFs)*, Doctoral thesis, Faculty of Engineering and Technology – Department of Civil and Transport Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.
135. Lee, C.R. (2000). Reclamation and Beneficial Use of Contaminated Dredged Material: Implementation Guidance for Select Options. DOER Technical Notes Collection (ERDC TN-DOER-C12). U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, Mississippi.
136. Leonard, E.N., Ankley, G.T., Hoke, R.A. (1996). Evaluation of metals in marine and freshwater surficial sediments from the Environmental Monitoring and Assessment Program relative to proposed sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1, 2221–2232.
137. Li, W. Peters, R.W., Brewster, M.D., Miller, G.A. (1995). Sequential extraction evaluation of heavy-metal-contaminated soil: how clean is clean? Proceedings of the Air and Waste Management Association, 88<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition, San Antonio, Texas, 18-23 June.

138. Li, X., Shen, Z., Wai, O., Li, Y-S. (2000). Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chemistry Speciation Bioavailability* **12** (1), 17–25.
139. Li, X.D., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C., Kirk, D.W. (2001). Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials* **A82**, 215–230.
140. Lin, J.G., Chen, S.Y., Su, C.R. (2003). Assessment of sediment toxicity by metal speciation in different particle-size fractions of river sediments. *Water Sci.Technol.* **47**(7–8), 233–241.
141. Liu, W., Wang, Z., Wen, X. and Tang, H. (1999). The application of the preliminary sediment quality criteria to metal contamination in the Le An River. *Environmental Pollution* **105**, 355-366.
142. Lo, I.M.C., Tang, S.I., Li, K.D., Poon, C.S. (2000). Leaching and microstructural analysis of cement-based solid waste. *Environmental Science and Technology* **34**, 5038–5042.
143. Luoma, S. N., Bryan, G. W. (1981). A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science of the Total Environment* **17**, 165–196.
144. Lyman, W.J. (1995). *Transport and transformation processes*, FUNDAMENTALS OF AQUATIC TOXICOLOGY: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment, Second Edition (Ed. Rand G.M), Taylor & Francis, Washington DC, 449-470.
145. Ma, H., Dai, S., Huang, G. (2000). Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms. *Water Research* **34** (10), 2829– 41.
146. MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for fresh-water ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **39** (1), 20-31.
147. Machado, W., Carvalho, M.F., Santelli, R.E., Maddock, J.E.L. (2004). Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **49**, 89-92.
148. Maio, V.C. (2001). *Overview of Mixed Waste Solidification and Stabilization Methods*, in: Oh, Chang H., *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press.
149. Malmstrom, M.E., Destouni, G., Banwart, S.A., Stromberg, B.H.E. (2000). Resolving the scale-dependence of mineral weathering rates. *Environmental Science and Technology* **34**(7), 1375–1378.
150. Mansfeldt, T. (2004). Redox potential of bulks oil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols. *J.Plant Nutr. Soil. Sci.* **167**, 7-16.
151. **Markich, S.J., Brown, P.L., Jefree, R.A. (2001)**. Divalent metal accumulation in freshwater bivalves: an inverse relationship with metal phosphate solubility. [\*The Science of The Total Environment\* \*\*275\*\*\(1-3\), 27-41.](#)
152. Martino, M., Turner, A., Nimmo, M., Millward, G.E. (2002). Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry* **77**, 171-186.
153. Matsuyama, H., Young, J.F. (2000). Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution. *Advances in Cement Research* **12** (1), 29–33.
154. McCauley, D.J., DeGraeve, G.M., Linton, T.K. (2000). Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science & Policy* **3**, 133-144.
155. Miao, S., DeLaune, R.D., Jugsujinda, R.D.A. (2006). Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals And nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain fresh water lake. *Science of the Total Environment* **371**, 334-343.

156. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection. (2000). Circular on target values and intervention values for soil remediation, *Netherlands Government Gazette* 39.
157. Ministry of Transport and Public Works. (1994). Water evaluation bill. Government decision. Additional policy measures and finance 1994–1998. Parliament, Assembly year 1993– 1994, No. 21250 (27-28). The Hague, The Netherlands: Sdu Uitgeverij, 1994; 163. (in Dutch).
158. Moon, D.H., Dermatas, D. (2006). An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Engineering Geology* 85, 67–74.
159. Moon, D.H., Dermatas, D. (2007). Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Journal of Hazardous Materials* 141, 388–394.
160. Moon, D.H., Dermatas, D., Menounou, N. (2004). Arsenic immobilization by calcium–arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment* 330, 171–185.
161. Morillo, J. Usero, J., Gracia, I. (2002). Heavy metal fractionation in sediments from the Tinto river (Spain). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82(4), 245-257.
162. Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. (2001). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials* 85, 145–163.
163. Murray, J.W. (1987). Mechanism controlling the distribution of trace elements in oceans and lakes. In:Hites RA, Eisenreich SJ,editors. Source and fates of aquatic pollutants, *American chemistry society*, p.15384.
164. Muñoz, J.A., Dreisinger, D.B., Cooper, W.C., Young, S.K. (2007). Silvercatalysed bioleaching of low-grade copper ores: part I: shake flasks tests. *Hydrometallurgy* 88 (1–4), 3–18.
165. Muškatirović, D. (1988) *Regulacija reka*, Građevinski fakultet, Berograd
166. Nathwani, J.S., Phillips, C.R. (1980). Leachability of Ra-226 from uranium mill tailings consolidated with naturally occurring materials and/or cement: II. Analysis based on mass transport equation. *Water, Air and Soil Pollution* 14, 389–402.
167. Nemati, K., Kartini, N., Bakar, A., Abas, M. R. (2009). Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge—Comparison of two sequential extraction procedures. *Microchemical Journal* 91, 227–231.
168. NEN 5754 (Netherlands Standardization Institute):1994 - Determination of organic matter content in soil as loss-on-ignition.
169. NRC (1997). Contaminated Sediments in Ports and Waterways. National Research Council.National Academy of Press, Washington, DC. Available from the National Academies Press.
170. NRC (2003). Environmental Cleanup at Navy Facilities: Adaptive Site Management. Committee on Environmental Remediation at Naval Facilities, National Research Council. National Academies Press.
171. Olsen, A.T., Burgess, R.A. (1976). Pollution and Marine Ecology, *Interscience*; New York.
172. Ortego, J.D., Barroeta, Y. (1991). Leaching effects on silicate polymerisation. *Environmental Science and Technology* 25, 1171–1174.
173. Ouyang, Y., Nkedi-Kizza, P., Wu, Q.T., Shinde, D., Huang, C.H. (2006) Assessment of seasonal variations in surface water quality. *Water Research* 40 (20), 3800-3810.
174. Paasivirta, J. (1991). *Chemical ecotoxicology*, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, SAD.
175. Palermo, M.R., Averett, D.E. (2003). “Environmental dredging - A state of the art review.” Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Contaminated Sediments:

- Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Monitoring, and Performance, Quebec, Canada, May 26–28.
176. [Papadopoulos, D.](#), [Pantazi, C.](#), [Savvides, C.](#), [Haralambous, K.J.](#), [Papadopoulos, A.](#), [Loizidou, M.](#) (1997). A study on heavy metal pollution in marine sediments and their removal from dredged material. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* **32** (2), 347-360.
  177. Parapar, V., Ruiz de Elvira, J.F., Francoy, C., Rodríguez-Piñero, M., Salvador Martínez, L., Fernández Pereira C. (1998). Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures. *Waste Management Research* **16**, 175.
  178. Pardo, R., Barrado, E., Perez, L., Vega, M. (1990). Determination and association of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Water Research* **24** (3), 373–9.
  179. Pardu, J.H, Patrick, J.W.H. (1995) Changes in metals peciation following alteration of sediment redox status. In: Allen,Herbert E, editors. Metal contaminated aquatic sediments, 169-185.
  180. Park, J.Y., Batchelor, B. (1999). Prediction of chemical speciation in stabilized /solidified wastes using a general chemical equilibrium model: part 1 chemical representation of cementitious binders. *Cement and Concrete Research* **29**, 361–368.
  181. Patrick, W.H., De Laune, R.D. (1977). Chemical and biological redox systems affecting nutrient availability in coastal wetlands. *Geosci. Man.* 18, 1317.
  182. Patrick, W. H., Verloo, M., (1998). Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in saturated sediment as affected by pH and redox conditions, *Water Science and Technology* 37(6-7), 165- 173.
  183. Patrick, L. (2006) Lead toxicity, a review of the literature. Part I: exposure, evaluation, and treatment, *Alternative Medicine Review*, [http:// www.epa.gov/ region5/ sites/ stregis /pdfs/ 200407/ rawp-appendixd.pdf](http://www.epa.gov/region5/sites/stregis/pdfs/200407/rawp-appendixd.pdf)
  184. Peijnenburg, W.J.G.M., Jager, T. (2003). Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **56**, 63–77.
  185. Peltier, E., Dahl, L., Gaillard, J.F. (2005). Metal speciation in anoxic sediments: when sulfides can be construed as oxides. *Environmental Science and Technology* 39, 311-6.
  186. **Peng, J.F., Song, Y.H., Yuan, P., Cui, X.Y, Qiu, G.L. (2009).** The remediation of heavy metals contaminated sediment, *Journal of Hazardous Materials* **161** (2-3), 633-640.
  187. Perin G, Craboledda L, Lucchese M, Cirillo R, Dotta L, Zanette ML, Orio AA. (1985). Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea—a new approach for environmental toxicity determination. In: Lekkas TD (Eds). *Heavy metal in the environment*, 454–460.
  188. Pertsemli, E., Voutsas, D. (2007). Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials* **148** (3), 529-537
  189. Petersen W, Willer E, Willamowski C. (1997). Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air and Soil Pollution* **99**, 515–22.
  190. Peterson, G.S., Ankley, G.T., Hoke, RA. (1996). Effect of bioturbation on metal-sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, 2147–2155.
  191. Petrović O., Gajin S., Matavulj M., Radnović D., Svirčev Z. (1998). Mikrobiološko ispitivanje kvaliteta površinskih voda. Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Institut za biologiju.
  192. Pešić, V. (2008). Ispitivanje uticaja industrijskih i komunalnih otpadnih voda na rečni sliv regiona, Magistarska teza. Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad.

193. Pfendt, P. (2002). Interakcije prirodnih organskih materija u ekosistemu, *Prirodne organske materije u vodi* (Urednici: Dalmacija B. i Ivančev-Tumbas I.), Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad, str. 51-73.
194. Prego, R., Cobelo-Garcia, A. (2003). Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environmetal Pollution* **121**, 425-452.
195. Pieters, A., Van Parys, M., Dumon, G., Speelers, L. (2002). Chemical monitoring of maintenance dredging operations at Zeebrugge. *Terra et Aqua*, 86.
196. Pinnavaia, T. J. (1983) Intercalated clay catalysts, *Science* **220**, 365-371.
197. Purnell, P., Page, C.L., Francis, O. (2003). Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. *Cement and Concrete Composites* **25**, 857-860.
198. Rauret, G., Lopez-Sanchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* **1**, 57-61.
199. Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica M., Ure, A. M., Davidson, C. M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M; Muntau, H., Quevauviller, P. (2000). [Application of a modified BCR sequential extraction \(three-step\) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material \(CRM 483\), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content.](#) *Journal of environmental monitoring* **2**(3), 228-33.
200. Reible, D.D., Fleeger, J.W., Pardue, J., Tomson, M., Kan, A., Thibodeaux, L. (2002). Contaminant release during removal and resuspension. Available at <http://www.hsrc.org/hsrc/html/ssw/ssw-contaminant.html>.
201. Romanenko V.I., Kuznecov S.I. (1974). Ekologija mikroorganizmov presnjih vodoemov. A.N. SSSR, Leningrad.
202. Ryssen, R.V., Leermakers, M., Baeyens, W. (1999). The mobilization potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification. *Environmental Science and Policy* **2**, 75-86.
203. Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/ extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry* **22**, 152-159.
204. Santanu P., Pak, K., Yuet, N. (2006). Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review. *Environmental Rewievs* **14**, 217-255.
205. Saulnier, I., Mucci, A. (2000). Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* **15**, 191- 210.
206. Schuwirth, N, i Hofmann, T. (2006). Comparability of and alternatives to leaching tests for the assessment of the emission of inorganic soil contamination, *Jornal of Soils and Sediments* **6**, 102-112.
207. Simpson, S.L., Apte, S.C., Bately, G.E. (1998). Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environmental Science and Technology* **32**, 620- 625.
208. Simpson, S.L., Batley,G.E. (2003). Disturbances to metal partitioning during toxicity testing of iron(II)-rich estuarine pore water sand whole sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**, 424- 432.
209. Službeni glasnik SRS (1968). *Uredba o kategorizaciji vodotoka*. Službeni glasnik SRS, br. 5/68.
210. Službeni glasnik SRS, (1982.). *Pravilnik o opasnim materijama u vodama*. Službeni glasnik SRS, 31/82.
211. Spence, R.D. i Shi, C. (2005) *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*, Boca-Raton, FL: CRC Press.



212. SW-846 (1984) Test Methods for Evaluation Solid Wastes—Physical/Chemical Methods, SW-846, USEPA, Cincinnati, OH.
213. Tack, F.M., Callewaert, W.J.J., Verloo, M.G. (1996). Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution*, 91, 199-208.
214. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1980). Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois rivers (Quebec). *Canadian Journal of Earth Sciences* 17, 90–105.
215. Tessier, A., Campbell, P.G.C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: relationship with bioavailability. *Hydrobiologia* 149, 43–52.
216. [Thomas, H.R.](#), [Yang, H.T.](#), [He, Y.](#), [Cleall, P.J.](#) (2003). A multi-level parallelized substructuring-frontal solution for coupled thermo/hydro/mechanical problems in unsaturated soil. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* 27 (11), 951-965.
217. Thomas, J.J., Jennings, H.M. (1998). Free-energy-based model of chemical equilibria in the CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system. *Journal of American Ceramic Society* 81 (3), 606–612.
218. Tokalioglu, S., Kartal, S., Elci, L. (2000). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four stage sequential extraction procedure. *Analitica Chimica Acta* 413, 33–40.
219. Townsend, T., Jang, Young-Chul i Tolaymat, T., (2003). A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making, The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, University of Florida.
220. Turgut, C. (2003). The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000-2002. *Environment International* 29, 29-32.
221. Twardowska I., Allen, H.E., Kettrup, A.F., Lacy W.J. (2004). *Solid Waste: Assesment, Monitoring and Remediation*, Elsevier.
222. Ure, A. (1995). Methods for the analysis od heavy metals in soils. In: Alloway, B.J.(Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional, London, 58-102.
223. USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1993a). Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Risk Assessment and Modeling Overview Document. U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago, Illinois. EPA 905-R93-007.
224. USEPA (1993b). Selecting Remediation Technologies for Contaminated Sediment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. EPA 823/B-93/001. USEPA (1994a). Role of the Ecological Risk Assessment in the Baseline Risk Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. OSWER Directive 9285.7-17. April 12.
225. USEPA (1994a). Role of the Ecological Risk Assessment in the Baseline Risk Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. OSWER Directive 9285.7-17. April 12.
226. USEPA (1995). Cleaning Up Contaminated Sediments: A Citizen’s Guide. Assessment and Remediation of Contaminated Sediment (ARCS) Program. U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago, Illinois. EPA 905/K-95/001. July.
227. USEPA (1996a), Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
228. USEPA (1996b). Method 9030B Acid-soluble and insoluble sulfides: Distillation and Method 9034 Titrimetric Procedure for acid soluble and acid insoluble sulfides.
229. USEPA (1997a). Ecological Risk Assessment Guidance for Superfund: Process for Designing and Conducting Ecological Risk Assessment. Interim Final. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. EPA 540/R-97/006. June.

230. USEPA (1997b). Report on the Effects of the Hot Spot Dredging Operations, New Bedford Harbor Superfund Site, New Bedford, Massachusetts. U.S. Environmental Protection Agency, Region I. October.
231. USEPA (1998). Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program Guidance for In-Situ Subaqueous Capping of Contaminated Sediments. Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago, Illinois. EPA 905/B-96/004. Available on the Internet at <http://www.epa.gov/glnpo/sediment/iscmain>.
232. USEPA (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.
233. USEPA (2001b). Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA-823-B-01-002. Office of Science & Technology, Office of Water, Washington, DC, 2001.
234. USEPA (2002). Principles for Managing Contaminated Sediment Risks at Hazardous Waste Sites. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC. OSWER Directive 9285.6-08. February.
235. USEPA (2004). Guidance for Monitoring at Hazardous Waste Sites: Framework for Monitoring Plan Development and Implementation. OSWER Directive 9355.4-28, January.
236. USEPA (2005). Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites, EPA-540-R-05-012 Office of Solid Waste and Emergency Response OSWER 9355.0-85 December 2005.
237. Uta, K., Jens, W. (2006). Long-term effects of the Aznalcollar mine spill-heavy metal content and mobility in soil sand sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain), *Science of the Total Environment* 367, 855-871.
238. Van den Berg G. A., Loch J. P. G., Van der Heijdt L. M. i Zwolsman J. J. G. (1998). Vertical Distribution of Acid-Volatile Sulfide and Simultaneously Extracted Metals in a Recent Sedimentation Area of the River Meuse in the Netherlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 758-763.
239. Van den Berg, G.A., Meijers, G.G.A., van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J.G. (2001). Dredging-related mobilization of trace metals: a case study in the Netherlands. *Water Research* 35 (8), 1979– 86.
240. Van der Kooij, L. A., Van De Meent, D., Van Leeuwen, C. J. i Bruggeman, W. A., (1991) *Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: Application of the Equilibrium Partitioning method*, Wat. Res., 6, 697-705.
241. Van der Sloot, H.A., <http://www.leaching.net>, accessed March 14, 2008.
242. van Herck, P., Vandecasteele, C. (2001). Evaluation of the use of sequential extraction procedure for the characterisation and treatment of metal containing solid waste. *Waste Management* 21, 685–694.
243. Van Rees, K. C. J., Sudlicky, E. A., Suresh, P., Rao, C. i Ramesh Reddy, K. (1991). *Environmental Science and Technology*, 25, 1605-1611.
244. Vanthuyne, M., Maes, A. (2006). Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modelling in the presence of EDTA. *Science of the Total Environment* 367, 405-417.
245. Veselinović, D., Gržetić, I., Đarmati, Š., Marković, D. (1995). *Stanja i procesi u životnoj sredini*, I knjiga, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
246. Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, (1998), updated 2001.
247. Wang, S.D., Scrivener, K.L. (2003). <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of alkaliactivated slag. *Cement and Concrete Research* 33 (5), 769–774.



248. Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., Liu, B. (2010). Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences* 22(1), 23-31.
249. Wang, S.Y., Vipulanandan, C.K. (2000). S/S of Cr with cement leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research* 30, 385–389.
250. Warren, N., Allan, I.J., Carter, J.E., House, W.A., Parker, A. (2003). Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environment – a review. *Applied Geochemistry* 18, 159-194.
251. Wilson, D.J., Chang, E. (2000). Bioturbation and oxidation of sulfide in sediments *J.Tenn.Dent.Assoc.* 75, 76-85.
252. Whalley C, Aldridge J. (2000). Storm disturbance of sediment contaminants around the UK: the possibility of increased storminess in Liverpool Bay and potential release of contaminants from sediment. CEFAS Report for DEFRA contract AE1223.
253. [Whalley, W.R.](#), [Dumitru, E.](#), [Dexter, A.R.](#) (1995). Biological effects of soil compaction. *Soil & Tillage Research* 35 (1-2), 53-68.
254. [Yong, R.N.](#), [Galvez-Cloutier, R.](#), [Phadungchewit, Y.](#) (1993). Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal* 30 (5), 834-847.
255. Yu, K.C., Tsai, L.J., Chen, S.H., Ho, S.T. (2001). Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research* 35 (10), 2417–2428.
256. Zappi, P.A., D.F. Hayes. (1991). Innovative Technologies for Dredging Contaminated Sediments. Miscellaneous Paper EL-91-20. U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, Mississippi.
257. Zarull, M.A., Hartig, J.H., Maynard, L. Ecological Benefits of Contaminated Sediment Remediation in the Great Lakes Basin, Sediment Priority Action Committee of the International Joint Commission's Water Quality Board, Great Lakes Water Quality Board.
258. Zazo, J.A., Paull, J.A., Jaffe, P.R. (2008). Influence of plants on the reduction of hexavalent chromium in wetland sediments, *Environmental Pollution* 156, 29-35.
259. Zhou, J.L., Hong, H., Zhang, Z., Maskaoui, K. and Chen, W. (2000). Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Research* 34 (7), 2132-2150.
260. Zhuang Y, Allen HE, Fu G. (1994). Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13 (5), 717– 24.
261. Zoumis, T., Schimdt, A., Grigorova, L. and Calmano, W. (2001). Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Science of the Total Environment* 266, 195-202.



## **7. PRILOG**

Tabela P-1 sadržaj metala u sedimentu za ispitivane lokalitete površinskih voda u Vojvodini

Vodotok	Mesto uzorkovanja	Tip uzorka	Godina uzorkovanja	Sadržaj metala u sedimentu						
				mg/kg						µg/kg
				Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg
<b>Begej</b>	Itebej 200m Uzvodno od ustave	površinski	2003	91	1100	53	710	250	250	660
			2005	58				71	73	
			2008	72	702	19	255	145	77	646
			2009	143	829	26	189	237	419	
		dubinski	2003	65	740	13	320	310	680	510
			2009	130	890	28	239	10	148	
	Itebej Nizvodno od ustave	površinski	2003	99	1770	66	770	280	340	830
			2008	51	634	189	178	103	172	410
				54	640	22				
		2009	124	903	28	425	212	161		
		dubinski	2003	82	1000	40	500	200	230	650
			2008	72	1080	37	342	182	48	699
	2009		166	1207	42	366	307	204		
	Žitište	površinski	2003	70	700	25	470	230	250	850
			2009	78	1121	79	851	327	296	
		dubinski	2003	40	270	2,5	88	140	140	440
			2009	124	646	41	446	201	163	
	Klek ustava	površinski	2003	42	770	24	300	190	170	640
				68	820	27	230	190	170	610
				41	1000	21	300	93	190	910
				60	490	21	360	290	180	400
			2004	64	600	18	258	145	175	1000
				72	260	28	240	160	190	240
				20	200	7,6	252	146	160	
			2005	73	410	21	440	130	150	550
				44	370	21	220	110	110	780

Nastavak tabele P-1

Vodotok	Mesto uzorkovanja	Tip uzorka	Godina uzorkovanja	Sadržaj metala u sedimentu							
				mg/kg						µg/kg	
				Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	
<b>Begej</b>	Klek ustava	površinski	2008	51	673	24	261	127	18	497	
				41	254	21	260	126	18	260	
		dubinski	2009	62	626	51	409	222	30		
				2003	47	630	13	280	220	250	530
				2008	41	160	4,1	75	32	18	271
				2009	67	362	2,9	57	44	33	
	Stajićevo ustava	površinski	2003	60	1100	16	260	160	100	530	
				56	410	13	400	160	100		
				77	220	16	120	120	110		
			2004	69	360	13	310	180	120	250	
				68	440	20	300	150	150		
				68	185	5,9	320	160	143		
			2005	65	350	15	380	140	130	380	
				51	330	15	320	130	100	360	
			2008	57	480	14	376	106	18	343	
		dubinski	2008	30	185	7,3	147	38	18	129	
<b>Nadela</b>	Ivanovo	površinski	2005	42	980	2,6	73	290	46		
				43	1100	4,2	46	410	22	65	
			2006	63	83	0,03	19	10	3,4	800	
				38	25	0,61	13	5,5	1,3	840	
				132	89	0,16	35	11	2,8		
				17	135	0,2	10	13	6,1		
				24	136	5,9	22	24	18	42	
			2008	30	152	6,5	33	29	18	48	
			dubinski	2006	48	13	0,02	9,4	2,2	1	530
		2008		40	238	9,6	34	46	18	76	

Nastavak tabele P-1

Vodotok	Mesto uzorkovanja	Tip uzorka	Godina uzorkovanja	Sadržaj metala u sedimentu						
				mg/kg						µg/kg
				Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg
<b>Nadela</b>	Beli Narcis	površinski	2006	108	111	0,1	34	13	6,3	220
	Skrobara	površinski	2006	31	154	0,2	47	33	8,6	360
		dubinski	2006	46	291	0,4	58	80	21	2900
<b>Tamiš</b>	Botoš	površinski	2005		148	2,5	70	41	63	70
		površinski	2009		465	7,8	386	100	22	35
		dubinski	2009		515	5,1	769	92	21	35
<b>Kudoš</b>	Ruma	površinski	2005	120	110	3,1	160	36	39	26
				64	95	2,5	48	46	35	35
		2008	41	239	1,0	177	45	18	95	
			50	378	1,5	562	39	42	120	
dubinski	2008	65	740	1,3	320	310	34	510		
<b>Tisa</b>	brana kod Bečeja	površinski	2003	48	400	4,7	35	110	77	260
				41	260	4,8	95	51	72	170
				48	110	3,1	25		51	120
			2004	53	520	6,0	50	106	96	100
				62	320		42	100	110	
			2005	25	170	3,0	170	59	44	
				60	260	6,0	80	100	96	190
				50	230	4,9	98	97	80	250
		2008	35	210	5,6	37	96		103	
			55	405	6,9	68	95	34	283	
dubinski	2008	10	17,7	3,7	5,9	6,9	18	64		
<b>Krivaja</b>	Bačka Topola	površinski	2003	19	27	2,3	13	6,5	24	
			2004	42	56	6,4	16	9,7	52	
				13	32	5,0	13	5,0	30	
			2008	17	81	6,2	8,7	69	ND	

Nastavak tabele P-1

Vodotok	Mesto uzorkovanja	Tip uzorka	Godina uzorkovanja	Sadržaj metala u sedimentu						
				mg/kg						µg/kg
				Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg
<b>Veliki Bački kanal</b>	Vrbas II Most	površinski	2003	140	1000	2,9	63	450	38	110
				130	1500	6,2	230	410	67	50
			2004	120	1500	5,0	42	1400	320	<MDL
				110	480	3,0	100	360	72	3500
				160	2000	7,2	100	510	93	560
			2005	31	69	2,5	47	24	12	64
				27	77	2,0	17	22	20	52
			2007	160	3800	3,8	190	440	42	
		150		1700	2,4	270	530	84		
		170	1700	4,9	310	620	50			
		2008	96	497	4,1	70	146	18	173	
		dubinski	2007	44	410	1,2	32	230	19	
				170	300	0,61	42	270	35	
			37	5200	2,0	73	190	56		
2008	193		1080	8,2	166	343	18	1030		
<b>Obedska bara</b>	VOK	površinski	2003	120	260	2,5	45	22	80	360
				130	86	2,8	41	23	48	
			2004	100	300		44	44	90	190
				48	100	2,8	17	22	56	
				80	88	1,8	40	24	43	
			2005	72	93	2,2	44	21	42	220
		2008	124	171	2,0	73	28	18	5433	
		dubinski	2003	110	170	2,5	40	50	86	190
			2008	102	116	1,4	65	31	18	208
		Krstonošića okno	površinski	2003	210	180	8,3	71	68	110
115	100				3,8	51	44	46	26	

Nastavak tabele P-1

Vodotok	Mesto uzorkovanja	Tip uzorka	Godina uzorkovanja	Sadržaj metala u sedimentu							
				mg/kg						µg/kg	
				Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	
<b>Obedska bara</b>	Krstonošića okno	površinski	2004	59	69	2,1	35	24	54	170	
				7,4	42	2,6	80	5,8	28		
			2005	110	190	2,8	990	140	40	380	
		2008	72	95,8	3,9	32	38	18	98		
		dubinski	2003	91	47	4,3	33	35	56	160	
			2008	63	73,9	4,6	21	32	18	155	
<b>Carska bara</b>	Ulaz kanala u baru	površinski	2003	61	370	3,3	76	94	180	340	
				67	150	3,4	77	79	110		
			2004	40	140	2,9	49	55	98	230	
				14	98	1,8	14	22	40		
				2005	28	66	1,5	37	28	36	39
		2008	40	102	6,2	50	34	18	136		
		dubinski	2008	37	138	3,9	50	34	18	123	
		Pristanište	površinski	2003	43	240	1,8	26	51	42	130
					38	88	2,1	48	41	75	100
				2004	53	110	3,0	58	55	6,2	
	24				94	4,8	36	30	60		
	50				99	1,8	75	42	42		
	2005		44	91	2,7	29	52	33	56		
	2008		44	112	3,6	55	32	18	103		
	dubinski		2003	48	84	2,5	27	150	54	140	
			2008	34	87,5	2,2	42	22	18	80	
	Vidikovac		površinski	2003	70	350	3,3	130	1200	270	490
		43			110	2,5	51	46	80		
		2004		<PQL	36	3,8	14	11	20		
				36	73	1,9	50	15	32		
2005		30		68	1,5	42	32	31	48		



Nastavak tabele P-1

Vodotok	Mesto uzorkovanja	Tip uzorka	Godina uzorkovanja	Sadržaj metala u sedimentu						
				mg/kg						µg/kg
				Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg
<b>Carska bara</b>	Vidikovac	površinski	2008	38	88	5,0	40	26	18	100
		dubinski	2008	42	194	3,3	88	33	44	281
<b>Ludaško jezero</b>	Ludaš I	površinski	2003	260	1000	13	1830	2300	280	2700
				210	570	11	1600	650	29	1600
		2004	220	810	14	1400	810	260	1800	
			14	340	14	56	100	52		
			320	1000	13	320	550	185		
		2005	36	59	2,0	76	45	16	370	
		2008	65	171	43	63	78	18	313	
	dubinski	2008	21	57	8,3	32	25	18	813	
	Ludaš II	površinski	2003	95	180	4,4	96	2600	86	220
				55	216	3,6	77	61	52	34
		2004	30	600	6,2	94	62	74		
			170	210	22	290	70	182		
			2005	120	510	5,4	1000	450	120	190
		2008	65	84	42	14	50	18	565	
dubinski		2008	68	146	24	28	46	18	288	
<b>Koviljsko – Petrovaradinski rit</b>	Arkanj	površinski	2003	45	180	2,2	25	37	37	120
				41	1700	4,5	30	2900	120	1,9
		2004	9,2	90	3,0	15	8,4	36	<PQL	
			2005	22	91	1,7	11	36	34	80
			2008	22	103	2,9	18	15	18	71
	dubinski	2003	46	130	2,1	23	420	62	96	
		2008	17	92	2,7	19	13	18	166	
	Šlajz	površinski	2003	45	110	2,6	20	36	50	65
				30	6	2,6	12	25	55	<PQL
			2004	8,2	148	3,4	13	14	38	<PQL

Nastavak tabele P-1

Vodotok	Mesto uzorkovanja	Tip uzorka	Godina uzorkovanja	Sadržaj metala u sedimentu						
				mg/kg						µg/kg
				Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg
<b><i>Koviljsko – Petrovaradinski rit</i></b>	Šlajz	površinski	2005	14	23	<PQL	10	12	9,4	100
			2008	28	94	3,4	24	15	18	140
		dubinski	2003	26	50	1,2	18	210	23	36
			2008	20	55	1,7	18	8,3	18	90
<b><i>Moravica</i></b>	Ulaz vode iz laguna (JKP Moravica)	površinski	2003	72	230	3,2	25	30	38	6
			2004	43	130	1,9	18	27	42	<PQL
				28	150	2,6	16	11	11	<PQL
		2008	16	1240	0,5	5,2	18	62		
		dubinski	2008	17	1510	0,5	7,8	12	58	

**Tabela P-2. Sadržaj metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala**

Uzorak:	0+000 p		Frakcija < 2 um (%)	1,05	
			Organska materija (%)	11,6	
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	2,2	2,65	0,8	12	2
Hrom (Cr)	216	414,59	100	380	4
Bakar (Cu)	140	223,11	36	190	4
Olovo (Pb)	55,4	75,16	85	530	0
Nikal (Ni)	45,4	143,80	35	210	3
Cink (Zn)	247	490,15	140	720	2

**Klasifikacija za metale: 4**

Uzorak:	0+800 p		Frakcija < 2 um (%)	5,2	
			Organska materija (%)	10	
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	1,7	2,06	0,8	12	2
Hrom (Cr)	123	203,64	100	380	1
Bakar (Cu)	133	198,51	36	190	4
Olovo (Pb)	156	203,37	85	530	1
Nikal (Ni)	45,9	105,69	35	210	3
Cink (Zn)	209	363,03	140	720	1

**Klasifikacija za metale: 4**

Uzorak:	0+800 s		Frakcija < 2 um (%)	5,2	
			Organska materija (%)	7,10	
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	1,25	1,68	0,8	12	1
Hrom (Cr)	65,9	109,11	100	380	1
Bakar (Cu)	104	167,29	36	190	3
Olovo (Pb)	44	60,03	85	530	1
Nikal (Ni)	40	92,11	35	210	3
Cink (Zn)	166	304,79	140	720	1

**Klasifikacija za metale: 3**

Uzorak:	2+000 p		Frakcija < 2 um (%)	3,38	
			Organska materija (%)	24,9	
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	6,6	5,47	0,8	12	2
Hrom (Cr)	976	1719,52	100	380	4+
Bakar (Cu)	593	667,79	36	190	4+
Olovo (Pb)	150	162,88	85	530	1
Nikal (Ni)	166	434,23	35	210	4+
Cink (Zn)	1300	1866,86	140	720	4

**Klasifikacija za metale: 3**

Nastavak tabele P-2

Uzorak:	2+000 s		Frakcija < 2 um (%)		3,38
			Organska materija (%)		8,3
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	1,97	2,59	0,8	12	2
Hrom (Cr)	941	1657,86	100	380	4+
Bakar (Cu)	230	376,23	36	190	4
Olovo (Pb)	65,7	90,54	85	530	1
Nikal (Ni)	44,8	117,19	35	210	3
Cink (Zn)	230	443,59	140	720	1

**Klasifikacija za metale: 3**

Uzorak:	2+000 d		Frakcija < 2 um (%)		3,38
			Organska materija (%)		7,0
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	1,55	2,13	0,8	12	2
Hrom (Cr)	90,4	159,27	100	380	1
Bakar (Cu)	62,6	106,16	36	190	3
Olovo (Pb)	37,7	53,07	85	530	0
Nikal (Ni)	30,8	80,57	35	210	3
Cink (Zn)	88	174,41	140	720	1

**Klasifikacija za metale: 3**

Uzorak:	2+900 p		Frakcija < 2 um (%)		2,27
			Organska materija (%)		17,2
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	3,5	3,54	0,8	12	2
Hrom (Cr)	118	216,35	100	380	1
Bakar (Cu)	209	281,99	36	190	4
Olovo (Pb)	103	126,03	85	530	1
Nikal (Ni)	96	273,84	35	210	4+
Cink (Zn)	429	727,03	140	720	4

**Klasifikacija za metale: 4+**

Uzorak:	2+900 s		Frakcija < 2 um (%)		2,27
			Organska materija (%)		17,2
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	3,6	3,19	0,8	12	2
Hrom (Cr)	166	304,36	100	380	1
Bakar (Cu)	343	414,33	36	190	4+
Olovo (Pb)	100	113,83	85	530	1
Nikal (Ni)	138	393,64	35	210	4+
Cink (Zn)	780	1207,83	140	720	4

**Klasifikacija za metale: 4+**

Nastavak tabele P-2

Uzorak:	4+000 p		Frakcija < 2 um (%)		3,68
			Organska materija (%)		27,7
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	5,72	4,46	0,8	12	2
Hrom (Cr)	328	571,83	100	380	4
Bakar (Cu)	808	859,88	36	190	4+
Olovo (Pb)	109	113,85	85	530	1
Nikal (Ni)	165	422,15	35	210	4+
Cink (Zn)	1450	1978,75	140	720	4

**Klasifikacija za metale: 4+**

Uzorak:	4+000 s		Frakcija < 2 um (%)		3,68
			Organska materija (%)		21,8
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	5,42	4,82	0,8	12	2
Hrom (Cr)	942	1642,26	100	380	4
Bakar (Cu)	500	594,29	36	190	4+
Olovo (Pb)	200	225,23	85	530	1
Nikal (Ni)	132	337,72	35	210	4+
Cink (Zn)	1030	1538,30	140	720	4

**Klasifikacija za metale: 4+**

Uzorak:	4+000 d		Frakcija < 2 um (%)		3,68
			Organska materija (%)		13,8
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	3,3	3,62	0,8	12	2
Hrom (Cr)	2300	4009,76	100	380	4
Bakar (Cu)	542	765,54	36	190	4+
Olovo (Pb)	98,1	123,57	85	530	1
Nikal (Ni)	64	163,74	35	210	3
Cink (Zn)	478	818,69	140	720	4

**Klasifikacija za metale: 4+**

Uzorak:	4+900 p		Frakcija < 2 um (%)		3,5
			Organska materija (%)		23,9
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	5,0	4,24	0,8	12	2
Hrom (Cr)	188	329,82	100	380	1
Bakar (Cu)	377	431,68	36	190	4+
Olovo (Pb)	84,3	92,58	85	530	1
Nikal (Ni)	124	321,48	35	210	4+
Cink (Zn)	739	1073,79	140	720	4

**Klasifikacija za metale: 4+**

Nastavak table P-2

Uzorak:	4+900 s		Frakcija < 2 um (%)		3,5
			Organska materija (%)		19,3
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	4,0	3,78	0,8	12	2
Hrom (Cr)	198	347,37	100	380	1
Bakar (Cu)	382	479,50	36	190	4+
Olovo (Pb)	81	94,57	85	530	1
Nikal (Ni)	101	261,85	35	210	4+
Cink (Zn)	793	1241,14	140	720	4

**Klasifikacija za metale: 4+**

Uzorak:	4+900 d		Frakcija < 2 um (%)		3,5
			Organska materija (%)		13,8
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	2,53	2,78	0,8	12	2
Hrom (Cr)	642	1126,32	100	380	4+
Bakar (Cu)	214	303,55	36	190	4
Olovo (Pb)	58	73,25	85	530	0
Nikal (Ni)	46,6	120,81	35	210	3
Cink (Zn)	274	472,41	140	720	1

**Klasifikacija za metale: 4+**

Uzorak:	5+800 p		Frakcija < 2 um (%)		5,19
			Organska materija (%)		13,4
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	2,11	2,31	0,8	12	2
Hrom (Cr)	109,8	181,85	100	380	1
Bakar (Cu)	213,2	293,46	36	190	4
Olovo (Pb)	66,5	82,41	85	530	0
Nikal (Ni)	57,1	131,57	35	210	3
Cink (Zn)	385,2	629,49	140	720	2

**Klasifikacija za metale: 4**

Uzorak:	5+800 s		Frakcija < 2 um (%)		5,19
			Organska materija (%)		21,5
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	1,56	1,38	0,8	12	1
Hrom (Cr)	87	144,09	100	380	1
Bakar (Cu)	155	179,92	36	190	3
Olovo (Pb)	59,6	66,06	85	530	0
Nikal (Ni)	48	110,60	35	210	3
Cink (Zn)	261	373,54	140	720	1

**Klasifikacija za metale: 3**

Nastavak tabele P-2

Uzorak:	5+800 d		Frakcija < 2 um (%)		3,5
			Organska materija (%)		19,3
Metali (mg/kg)	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Kadmijum (Cd)	2,2	2,17	0,8	12	2
Hrom (Cr)	124	205,37	100	380	1
Bakar (Cu)	176	222,83	36	190	4
Olovo (Pb)	100	117,42	85	530	1
Nikal (Ni)	52	119,82	35	210	3
Cink (Zn)	263	402,98	140	720	1
<b>Klasifikacija za metale: 4</b>					

**Tabela P-3. Fizičko-hemijski parametri vode kanala Begej nakon podizanja ustave**

Parametar	Jed. mere	Mesto uzorkovanja				
		IT-0	IT-1	IT-2	IT-3	IT-5
Temperatura vode	°C	7,1	6,2	5,8	4,8	2,4
Temperatura vazduha	°C	5,2	4,0	3,0	2,0	-3,5
Rastvoreni kiseonik	mg O <sub>2</sub> /l	9,3	4,7	6,6	7,9	7,7
Elektroprovodljivost	µS/cm	275	293	260	275	238
pH	-	7,40	7,04	7,25	7,45	7,40
Suspendovane materije	mg/l	14	200	70	80	253
Suvi ostatak	mg/l	160	220	210	200	430
Žareni ostatak	mg/l	120	170	170	160	150
HPK	mg O <sub>2</sub> /l	22	52	28	22	28
BPK <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	8,1	16	14	8,2	6,7
BPK <sub>5</sub> (filtriran)	mg O <sub>2</sub> /l	6,4	9	6,7	5,6	4,0
Amonijum jon	mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l	3,25	3,50	1,5	1,75	1,75
Nitrati	mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l	3	4	4	6	4
Nitriti	mgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /l	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4
Ortofosfati	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /l	1,34	4,69	3,35	2,68	1,32
Tvrdoća	<sup>0</sup> d	5,7	6,5	5,5	5,3	5,9
Sulfati	mgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l	76,8	35,8	30,7	21,1	25,0
Hloridi	mgCl/l	12,7	19,7	14,5	11,5	9,5

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**  
**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:  
RBR

Identifikacioni broj:  
IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija  
TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal  
TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija  
VR

Autor: mr Dejan Krčmar  
AU

Mentor: dr Božo Dalmacija, red. profesor PMF-a u Novom Sadu  
MN

Naslov rada: Uticaj promene fizičko-hemijskih uslova i odabranih tretmana na mobilnost  
metala u sistemu sediment/voda  
NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)  
JP

Jezik izvoda: s/e  
JI

Zemlja publikovanja: R Srbija  
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina  
ZGP

Godina: 2010.  
GO

Izdavač: Autorski reprint  
I



Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3  
MA

Fizički opis rada: (7/197/261/28/123/-/1)  
(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)

## **FO**

Naučna oblast: hemija

## **NO**

Naučna disciplina: zaštita životne sredine  
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: sediment, metali, mobilnost, remedijacija sedimenta, solidifikacija/stabilizacija, aeracija  
PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a u Novom Sadu  
ČU

Važna napomena:  
VN

Izvod:

U radu je ispitana distribucija metala u sistemu sediment/voda na najugroženijim vodotocima u AP Vojvodini. Na osnovu dobivenih podataka urađena je procena rizika na osnovu analize porne vode, kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala i sekvencijalne ekstrakcione procedure. Procena mobilnosti metala u sistemu sediment/voda određena je promenom fizičko-hemijskih uslova u realnom sistemu (vodotok) i u laboratorijskim uslovima. Ispitana je efikasnost in-situ (aeracijom sistema sediment/voda) i ex-situ remedijacije sedimenta metodama termičkog tretmana i solidifikacije/stabilizacije.

Rezultati su ukazali da u svakom vodotoku i zaštićenoj zoni postoji lokacija u kojoj je sediment barem po jednom metalu klasifikovan (holandski sistem klasifikacije sedimenata) kao zagađen (klasa 3) ili izuzetno zagađen sediment (klasa 4). Generalno, kvalitet sedimenta manjih vodotoka (Krivaja, Nadela, Kudoš, Veliki Bački kanal i Begej) je lošiji u odnosu na ostale ispitivane vodotoke.

Procena dostupnosti metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala ukazala je da na svakom ispitivanom profilu postoji minimum jedan metal i jedna metoda koja definiše sediment kao visoko rizičan. Takođe je zaključeno da je sediment na delu od 2+000 do 4+900 km zagađeniji, jer postoji veći broj metala i metoda koji ga definišu kao visoko rizičnim. Ovako dobijeni

rezultati ukazuju da nije dovoljan jednostavan i samo jedan pristup u oceni kvaliteta sedimenta i proceni rizika koji metali mogu da ispolje u akvatičnom ekosistemu.

Ukazano je da pomeranje sedimenta (npr. otvaranja ustave), dovodi do promene fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment/voda, resuspenzije i transporta sedimenta. Usled ovih promena povećava se dostupnost metala i dolazi do povećanja njihove koncentracije u vodenoj fazi čime se znatno povećava rizik i mogućnost ispoljavanja negativnih efekata na akvatični ekosistem.

U slučaju resuspenzije sedimenta u sistemu sediment/voda pronađena je zavisnost između koncentracije metala u suspendovanim materijama i vodi od sadržaja određenih frakcija u suspendovanim materijama (sadržaj organskih materija i frakcije do 63  $\mu\text{m}$ ).

Remedijacione tehnike često su ekonomski neprihvatljive zbog velike zapremine zagađenog sedimenta. Ukazano je da primena in-situ aeracije, omogućava smanjenje količine sedimenta (čime se smanjuju troškovi eventualno naknadnog tretmana sedimenta), a da je tretman solidifikacije/stabilizacije sedimenta sa glinom i termičke remedijacije zadovoljavajući sa aspekta izluživanja metala. Dobijeni rezultati izvedenih testova izluživanja ukazali su na moguću primenu ovih tretmana u pogledu rešavanja problema sedimenta koji je zagađen metalima, bilo u pogledu sigurnog odlaganja na deponiju ili u smislu njegove upotrebe kao dodatka pri proizvodnji građevinskog materijala (opeke), osnove za puteve, uređenje obale (nasipa) itd. Na taj način mogu se znatno umanjiti troškovi izmuljivanja i manipulacije kontaminiranog sedimenta, a sama remedijacija učiniti mnogo prihvatljivijom.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 15.09.2009.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Zagorka Tamaš, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Mile Klašnja, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Olga Petrović, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Elvira Karlović, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD**  
**FACULTY OF SCIENCE**  
**KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:  
ANO

Identification number:  
INO

Document type: monographic publication  
DT

Type of record: Textual material, printed  
TR

Contents code: theses  
CC

Author: Dejan Krčmar, M.Sc.  
AU

Mentor: dr Božo Dalmacija, Full Professor  
MN

Title: The impact of changes in physical-chemical conditions and selected treatments on the  
mobility of metals in sediment / water systems  
TI

Language of text: Serbian  
LT

**Language of abstract: Serbian/English**

LA

Country of publication: R Serbia  
CP

Locality of publication: AP Vojvodina  
LP

Publication year: 2010.  
PY

Publisher: Authors reprint  
PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3  
PP

Physical description: (7/197/261/28/123/-/1)  
(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)  
PD

Scientific field: Chemistry  
SF

Scientific discipline: Environmental protection  
SD

Subject/Key words: sediment, metals, mobility, sediment remediation, metal immobilization, solidification/stabilization, aeration  
SKW

UC:  
Holding data: Department of Chemistry (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3  
HD

Note:

**N**

**Abstract:**

This work investigates the distribution of metals in the sediment / water systems of the most endangered rivers in Vojvodina. Utilizing the data obtained, risk assessments are carried out based on analysis of pore water, acidic volatile sulphides and simultaneously extracted metals and sequential extraction procedure. The assessment of metal mobility in the sediment / water system is determined by the changing physical and chemical conditions in real systems (waterways) and under laboratory conditions. The effectiveness of in-situ (aeration of sediment / water) and ex-situ remediation of sediment by thermal treatment methods and solidification / stabilization are investigated.

The results show that in each waterbody and protected area, certain locations have sediment which for at least one metal, is classified (by the Dutch system of sediment classification ) as polluted (class 3) or highly polluted (class 4). In general, the quality of sediment in smaller rivers (Krivaja, Nadela, Kudoš, Veliki Bački canal and Begej) is inferior to the other rivers studied.

Assessment of the metals availability in the sediments of the Veliki Bački canal indicates that in each profile examined, at least one metal and one method defines the sediment as very hazardous. It is also shown that the sediment at the section from 2 +000 to 4 +900 km is the most polluted, with a number of metals and methods that define it as a high risk. The results

indicate that it is inadequate to have a simple singular approach to sediment quality assessment and the assessment of the risks posed by metals detected in aquatic ecosystems.

This work shows that sediment movement (e.g. from opening a sluice gate) leads to changes in the physical-chemical conditions of the sediment / water system, with resuspension and sediment transport. These changes increase metals availability and increase their concentrations in the aqueous phase, significantly increasing the posed risk and the possibility of adverse effects on aquatic ecosystems.

In the case of sediment resuspension in the sediment / water system, a relationship was found between the concentration of metals in suspended matter and the concentration in the water for certain fractions of suspended matter (organic matter content and the fraction up to 63  $\mu\text{m}$ ).

Remediation techniques are often not economically viable due to the large volume of contaminated sediments involved. It is shown that the implementation of in-situ aeration reduces the amount of sediment (which reduces the costs of subsequent sediment treatment), and that solidification / stabilization treatment with clay and thermal remediation results in satisfactory remediation with respect to metals leaching. Leaching test results show the potential of these treatments to solve the problem of sediments which are contaminated with metals, either in terms of safe disposal in landfill or in terms of its use as a supplement in the production of building materials (brick), as road foundation, or for river bank reinforcement (dams), etc.. Thus, the costs of dredging and manipulating contaminated sediments can be significantly reduced, making remediation itself much more applicable.

Accepted by the Scientific Board on: 15.09.2009.

ASB

Defended:

DE

Thesis defend board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: dr Zagorka Tamaš, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: Dr. Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad, mentor

Member: Dr. Mile Klačnja, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member: Dr. Olga Petrović, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: Dr. Elvira Karlović, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad



**Dejan Krčmar** rođen je 19.06.1978. godine u Subotici, Republika Srbija. Diplomirao je 2002. godine, a 2007. godine je magistrirao na PMF-u u Novom Sadu, smer Hemija sa temom „Ispitivanje uticaja otpadnih voda industrijskog basena Vrbas-Kula-Crvenka na Veliki Bački kanal”. Upisao je doktorske studije na grupi za Hemiju na PMF-u u Novom Sadu i izabran u zvanje asistenta za užu naučnu oblast Zaštita životne sredine. Oblast naučnog rada mr Dejana Krčmara je hemija i tehnologija vode, otpadne vode i zaštita životne sredine. Učestvovao je na više domaćih i međunarodnih projekata iz oblasti zaštite životne sredine, kao i nizu programa monitoringa sprovedenih na teritoriji Autonomne Pokrajine Vojvodine u okviru kojih su prikupljane informacije o kvalitetu otpadnih voda, površinskih i podzemnih voda, kao i sedimenta. Koautor je 6 poglavlja u monografijama, dva rada u vodećim međunarodnim časopisima i preko 30 radova na međunarodnim i domaćim konferencijama.

*Novi Sad, 2010. godina*

*Dejan Krčmar*