



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA U
NOVOM SADU



Srđan Kovačević

**ANALIZA SAMOPREČIŠĆAVAJUĆEG
POTENCIJALA PODZEMNIH VODA ZA
UKLANJANJE FARMACEUTIKA
PRIMENOM METODE REČNE OBALSKE
FILTRACIJE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Novi Sad, 2017



UNIVERZITET U NOVOM SADU • FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA
21000 NOVI SAD, Trg Dositeja Obradovića 6

KLJUČNA DOKUMENTCIJSKA INFORMACIJA

Redni broj, RBR :	
Identifikacioni broj, IBR :	
Tip dokumentacije, TD :	Monografska dokumentacija
Tip zapisa, TZ :	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada, VR :	Doktorska disertacija
Autor, AU :	Srđan Kovačević
Mentor, MN :	dr Milan Dimkić, redovni profesor
Naslov rada, NR :	Analiza samoprečišćavajućeg potencijala podzemnih voda za uklanjanje farmaceutika primenom metode rečne obalske filtracije
Jezik publikacije, JP :	Srpski
Jezik izvoda, Jl :	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja, ZP :	Republika Srbija
Uže geografsko područje, UGP :	Autonomna Pokrajina Vojvodina
Godina, GO :	2017
Izdavač, IZ :	Autorski reprint
Mesto i adresa, MA :	Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad
Fizički opis rada, FO : <small>(poglavlja/strana/ citata/tabela/slika/grafika/priloga)</small>	8/222/176/24/78/0/2
Naučna oblast, NO :	Inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu
Naučna disciplina, ND :	Inženjerstvo zaštite životne sredine
Predmetna odrednica/Ključne reči, PO :	Farmaceutici, samoprečišćavanje, rečna obalske filtracija, soprcija, degradacija
UDK	
Čuva se, ČU :	Biblioteka Fakulteta tehničkih nauka
Važna napomena, VN :	
Izvod, IZ :	Osnovni cilj istraživanja u okviru doktorske disertacije je definisanje kriterijuma na osnovu optimizacije usvojenog stepena sorbiranja i degradacije za modele transporta farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama, koji služe kao polazna osnova za postavke budućih izvorišta podzemne vode. Dobijeni su novi podaci i informacije koje će se koristiti za procenu ponašanja farmaceutika, kao i za projektovanje i optimizaciju novih sistema za efikasnu zaštitu i upravljanje podzemnim vodama. Potpuno novi rezultati se odnose na određivanje stepena eliminacije farmaceutika tokom primene metode rečne obalske filtracije, kao i teorijsko i eksperimentalno poređenje realnih podataka o stepenu sorbiranja i razgradnje farmaceutika.
Datum prihvatanja teme, DP :	
Datum odbrane, DO :	
Članovi komisije, KO :	Predsednik: dr Mirjana Vojinović Miloradov, profesor emeritus Član: dr Srđan Kolaković, redovni profesor Član: dr Zoran Stevanović, redovni profesor Član: dr Milenko Pušić, redovni profesor Član: dr Jelena Radonić, vanredni profesor Član, mentor: dr Milan Dimkić, redovni profesor
	Potpis mentora



UNIVERSITY OF NOVI SAD • FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES
21000 NOVI SAD, Trg Dositeja Obradovića 6

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monograph documentation
Type of record, TR :	Textual printed material
Contents code, CC :	Ph.D. Thesis
Author, AU :	Srdan Kovačević, M.Sc.
Mentor, MN :	Dr Milan Dimkić, Full professor
Title, TI :	Analysis of Groundwater Self-Purification Potential for Removal of Pharmaceuticals Applying River Bank Filtration Method
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Republic of Serbia
Locality of publication, LP :	Autonomous Province of Vojvodina
Publication year, PY :	2017
Publisher, PB :	Author's reprint
Publication place, PP :	Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	8/222/176/24/78/0/2
Scientific field, SF :	Environmental Engineering and Occupational Health and Safety
Scientific discipline, SD :	Environmental Engineering
Subject/Key words, S/KW :	Pharmaceuticals, River Bank Filtration, Self-purification, Sorption, Degradation
UC	
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad
Note, N :	
Abstract, AB :	The main goal of dissertation is to define new criteria based on the optimization of applied sorption and degradation degree for groundwater pharmaceuticals transport model, which serve as a basis for development and design of the future drinking water facilities. New data and information's are obtained and can be used for assessment of pharmaceutical behavior in alluvial groundwater and for design of new and innovative systems for more efficient protection and groundwater management. Novel results are referred on the determination of the pharmaceuticals elimination during river bank filtration and on the theoretical and experimental comparison of real data for the sorption and degradation capacity of selected pharmaceuticals.
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	
President:	Dr Mirjana Vojinović Miloradov, Professor Emeritus
Member:	Dr Srdan Kolaković, Full Professor
Member:	Dr Zoran Stevanović, Full Professor
Member:	Dr Milenko Pušić, Full Professor
Member:	Dr Jelena Radonić, Associate Professor
Member, Mentor:	Dr Milan Dimkić, Full Professor
	Mentor's sign

SADRŽAJ

1. UVODNA RAZMATRANJA.....	10
2. PREGLED STANJA U OBLASTI ISTRAŽIVANJA.....	14
2.1 FARMACEUTICI U AKVATIČNOJ SREDINI	14
2.1.1 Podela farmaceutika.....	14
2.1.2 Poreklo i dospevanje farmaceutika u akvatičnu životnu sredinu.....	16
2.1.3 Uklanjanje farmaceutika u postrojenjima za preradu otpadnih voda	19
2.1.4 Pojava odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama	23
2.1.5 Fizičko – hemijske osobine odabranih farmaceutika	29
2.2. SAMOPREČIŠĆAVAJUĆI POTENCIJAL AKVIFERA	32
2.2.1 Difuzija.....	34
2.2.2 Disperzija	37
2.2.3 Sorbiranje	39
2.2.4 Jonska izmena.....	45
2.2.5 Biodegradacija.....	46
2.2.6 Sadejstvo samoprečišćavajući procesa tokom obalske filtracije.....	48
2.3 REČNA OBALSKA FILTRACIJA	50
2.3.1 Efekti rečne obalske filtracije	52
2.3.2 Uklanjanje organskih mikropolutanata tokom rečne obalske filtracije.....	55
2.3 ZAKONSKA REGULATIVA.....	57
2.3.1 Okvirna direktiva EU o vodama	57
2.3.2 Zakonska regulativa u Republici Srbiji	60
2.3.3 Granične vrednosti za kvalitet podzemne vode.....	67
2.3.4 Koncept tehnološke linije i zaštite izvorišta podzemne vode	72
3. PREDMET, PROBLEM, CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA	75
4. METODE ISTRAŽIVANJA.....	81
4.1 ANALITIČKE METODE, METODE UZORKOVANJA I MERNA OPREMA	82
4.2 HIDROGEOLOŠKE METODE I MERNA OPREMA	87
4.3. METODE PRORAČUNA TRANSPORTA I TRANSFORMACIJE KVALITETA PODZEMNIH VODA	95
5. REZULTATI I DISKUSIJA	99

5.1 ANALIZIRANI FARMACEUTICI U POVRŠINSKIM I ALUVIJALNIM PODZENIM VODAMA REPUBLIKE SRBIJE.....	99
5.1.1 Odabir analiziranih farmaceutika	99
5.1.2. Lokacije uzorkovanja	101
5.1.3 Monitoring analiziranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama Republike Srbije.....	104
5.2 KARKATEISTIČNI HIDROGEOLOŠKI USLOVI I USLOVI OKSIČNOSTI NA ODABRANIM LOKACIJAMA ISTRAŽIVANJA	111
5.2.1 Aluvijon reke Dunav	112
5.2.2 Aluvijon reke Velike Morave	115
5.2.3 Aluvijon reke Save	118
5.3 UKLANJANJE ODABRANIH FARMACEUTIKA TOKOM REČNE OBALSKE FILTRACIJE	122
5.3.1 Uklanjanje analiziranih farmaceutika u aluvijonu reke Dunav.....	122
5.3.2 Uklanjanje analiziranih farmaceutika u aluvijonu reke Velike Morave.....	124
5.3.3 Uklanjanje analiziranih farmaceutika u aluvijonu reke Save.....	125
5.3.4 Faktori koji utiču na uklanjanje analiziranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije	127
5.4 TERENSKI EKSPERIMENT INJEKTIRANJA TRASERA I FARMACEUTIKA.....	129
5.4.1 Opis lokacije i hidrogeološki uslovi.....	131
5.4.2 Uzorkovanje i analiza.....	134
5.4.3 Eksperimentalne postavke	135
5.4.4 Rezultati terenskog eksperimenta nalivanja trasera i ispitivanih farmaceutika	137
5.5 PRIMENA MODELA ZA ANALIZU TRANSPORTA FARMACEUTIKA NA OSNOVU PODATAKA TERENSKOG EKSPERIMENTA	144
5.5.1. Redukcija koncentracije farmaceutika tokom rečne obalske filtracije u aluvijonu Dunava	145
5.5.2 Model podzemnih voda na mikrolokaciji bunara Bp-2	146
5.6 MODEL TRANSPORTA FARMACEUTIKA U PODZEMNIM VODAMA NA PRIMERU BEOGRADSKOG IZVORIŠTA.....	153
5.6.1 Praćenje koncentracije izabranih farmaceutika na mikrolokaciji bunara Rb-16.....	153
5.6.2 Hidrogeološki uslovi na mikrolokaciji bunara Rb-16	154
5.6.2 Model podzemnih voda na mikrolokaciji bunara Rb-16	158
5.6.3 Model transporta analiziranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije od reke Save do bunara Rb-16.....	165
5.6.3 Proračun maksimalnog perioda poluraspada ispitivanih farmaceutika.....	166

6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA	172
7. LITERATURA	181
8. PRILOZI	202
PRILOG 1	203
PRILOG 2	212

ZAHVALNOST

Prvenstveno se zahvaljujem mojoj porodici Nadi, Dunji i Vanji Kovačević, koji su me neizmerno podržavali tokom izrade doktorske disertacije i dozvolili da im ukradem delić našeg zajedničkog vremena. Hvala vam za ljubav, sreću i radost koju mi pružate svakim novim danom. Takođe, zahvaljujem se i mojim roditeljima i porodici koji su me u potpunosti podržavali u toku studija i verovali u mene, nadam se da sam vas učinio ponosnim.

Posebno se zahvaljujem mom mentoru, dr Milanu Dimkiću redovnom profesoru Fakulteta tehničkih nauka na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštitu na radu, koji je ujedno i direktor Instituta za Vodoprivredu „Jaroslav Černi“, koga sam imao sreću da upoznam i koji me je angažovao i uključio u istraživanje na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja „Metodologija ocene, projektovanja i održavanja izvorišta podzemnih voda u aluvijalnim sredinama u zavisnosti od stepena aerobnosti“ broj projekta: TR37014. U okviru navedenog projekta, proistekli su i rezultati doktorske disertacije, a Prof. dr Milan Dimkić je uspeo da mi prenese znanje i da me usmeri ka dostizanju krajnjeg cilja, koji nije samo odbrana doktorske disertacije, već i razvijanje novih oblasti i implementacija novostečenih saznanja i prenošenje iskustava iz prakse našim studentima koji predstavljaju glavni motiv za razvoj buduće akademske karijere. Profesore, postali ste moj prijatelj, a usadili ste mi naučno i duhovno znanje na kome sam vam zahvalan i trudiću se da na najbolji način prenesem sve što ste me naučili, a verujem da ću od Vas još mnogo toga i naučiti.

Pored toga, izuzetnu zahvalnost dugujem i dr Mirjani Vojinović-Miloradov, profesoru emeritus, koja me je uključila u svoj istraživački tim na našem Departmanu i koja je uspela da prenese makar delić svoje neiscrpne, iskrene pozitivne energije na mene.

Takođe, zahvaljujem se i svim profesorima i kolegama, kao i dugogodišnjim drugarima na našem Departmanu koji su imali strpljenja za mene i neizmerno i nesebično me podržavali u toku višegodišnjeg rada i istraživanja. Za neizmeran doprinos tokom prikupljanja podataka i naučno tehničku pomoć tokom istraživanja u okviru doktorske disertacije zahvaljujem se svim saradnicima, kolegama i drugarima iz Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“.

Na kraju izražavam zahvalnost i svim članovima komisije koji su svojim stručnim znanjem i trudom učinili da disertacija dobije finalni oblik i da se njome ponosim.

APSTRAKT

U disertaciji je analiziran samoprečišćavajući potencijal podzemnih voda, kao i uticaj procesa sorbiranja i degradacije na uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Lokacije istraživanja obuhvataju velike reke u Republici Srbiji (reka Dunav, reka Sava, reka Tisa i reka Velika Morava), kao i korespondentne bunare u neposrednoj blizini lokacija uzorkovanja površinskih voda. Na profilu reke Dunav izabrano je više lokacija uzorkovanja, kako bi se preliminarno identifikovao uticaj ispuštanja otpadnih voda na sadržaj farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama. Praćenje pojave analiziranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama je sprovedeno u periodu između 2009-2015. godine. Tokom istražnog perioda analizirano je ukupno 25 farmaceutika i metabolita u 184 uzorka površinskih i podzemnih voda, od toga 61 uzorak površinskih voda i 123 uzorka podzemnih voda. Ukupno je detektovano 10 farmaceutika u površinskim vodama i 8 farmaceutika u podzemnim vodama. Jedan od ciljeva istraživanja je identifikacija farmaceutika koji se učestalo pojavljuju u površinskim i podzemnim vodama. U okviru doktorske disertacije je prikazana frekvencija pojave, prosečne koncentracije, kao i minimalne i maksimalne koncentracije detektovanih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama. U Republici Srbiji su po prvi put sprovedena dugoročna istraživanja praćenja pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama tako da su novodobijeni podaci poslužili kao osnova za procenu efikasnosti uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. U okviru istraživanja sprovedena je sistematizacija rezultata o pojavi farmaceutika i statistički je proračunat procenat uklanjanja detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. U sledećoj fazi istraživanja izabrana su četiri farmaceutika (karbamazepin, trimetoprim, diklofenak i metabolit metamizola (4-AAA) N-acetil-4-aminoantipirin), za koje je detaljnije analizirano uklanjanje tokom rečne obalske filtracije. Hidrogeološki uslovi sredine, hidrodinamički uslovi podzemnih voda i oksičnost/anoksičnost podzemnih voda su analizirani sa ciljem utvrđivanja uticaja na uklanjanje odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije na tri specifične istražne lokacije (drenažni sistem Kovin-Dubovac, izvorište Ključ i Beogradsko izvorište podzemnih voda) koje su detaljnije analizirane u okviru doktorske disertacije. U okviru eksperimentalnog dela rada sprovedena su terenska i laboratorijska istraživanja sa ciljem kvantifikacije procesa sorbiranja tokom rečne obalske filtracije. Rezultati koji su dobijeni na osnovu terenskog eksperimenta su poslužili u poslednoj fazi istraživanja kao osnova za definisanje hidrodinamičkog modela i modela transporta farmaceutika, gde su na osnovu kalibracije modela u odnosu na eksperimentalno dobijenih rezultata dobijeni podaci za linearne koeficijente sorbiranja analiziranih farmaceutika. Dobijeni rezultati su upoređeni sa literaturnim podacima. U poslednjoj fazi istraživanja definisan je i hidrodinamički model podzemnih voda i model transporta farmaceutika na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda. Kalibracijom modela dobijeni su maksimalni periodi poluraspada za analizirane farmaceutike. Dobijeni podaci su upoređeni sa eksperimentalnim i literaturnim podacima.

KLJUČNE REČI: Farmaceutici, samoprečišćavanje, rečna obalska filtracija, soprcija, degradacija

ABSTRACT

The thesis analyses the self-purification potential of groundwater, as well as the impact of sorption and degradation on removal of pharmaceuticals during river bank filtration. Research locations included the great rivers in the Republic of Serbia (Danube River, Sava River, Tisa River and the Velika Morava River) and correspondent wells in the immediate proximity of surface water sampling points. Multiple locations on the Danube River profile were selected for analysis in order to determine the occurrence of pharmaceuticals in the Danube River through the Republic of Serbia and preliminary identify impact of wastewater discharges of pharmaceuticals in surface and groundwater. Between 2009 and 2015, a total of 25 studied pharmaceuticals and metabolites were analysed in 184 samples, 10 were detected in surface water, and 8 in groundwater. One of the main goals of the research was to identify pharmaceuticals that frequently occur in surface water and groundwater. Research data in dissertation present the frequency of the occurrence, the average concentrations, and minimum and maximum concentrations of detected pharmaceuticals. In the Republic of Serbia, long-term monitoring of occurrence of selected pharmaceuticals was conducted for the first time, and novel data were used as a basis for assessment of removal efficiency of selected pharmaceuticals during river bank filtration. Systematization of results and data was carried out in order to calculate removal percentage during river bank filtration. Four pharmaceuticals (carbamazepine, trimethoprim, diclofenac and 4-AAA) were selected for more detail analysis of removal during river bank filtration. Hydrogeological, hydrodynamic and groundwater oxic/anoxic conditions were analysed in order to determine the impact on the removal of selected pharmaceuticals during river bank filtration at three site specific locations (Drainage System Kovin-Dubovac, Ključ Grounwater Source, Belgrade Groundwater Source). As a part of the experimental part of the thesis, field and experimental research was conducted in order to quantify soorption potential for pharmaceutical removal during river bank filtration. Field experiment results were used as a basis for defining the hydrodynamic groundwater model and the pharmaceutical transport model. Based on the model calibration results, linear sorption coefficeints K_d of investigated pharmaceuticals were obtained. Results are compared with literature data. In the last phase of the research hydrodynamic model of groundwater flow and pharmaceutical transport model at the Belgrade Groundwater Source was defined. Based on the model calibration maximum degradation half-life for investigated pharmaceuticals was calculated. The data were compared with experimental and literature data.

KEYWORDS: Pharmaceuticals, River Bank Filtration, Self-purification, Sorption, Degradation

LISTA SKRAĆENICA:

AA – Acetisal;

AP – Autonomna pokrajina;

AMC – Amoksicilin;

APC – Ampicilin;

AML – Amlodipin;

AVS – Atorvastatin;

AZM – Azitromicin;

Ak – Akvifer;

AV - aluvijalna podzemna voda;

ACE inhibitori – inhibitori angiotenzin konvertirajućeg enzima;

ATII inhibitori – inhibitori angiotenzina II;

BSP – Bisprolol;

BK – Bazičan kvalitet;

BRZ – Bromazepam;

CAS – Jedinstveni registarski broj supstance;

CBZ – Karbamazepin;

CLZ – Cilazapril;

DZP – Diazepam;

DCF – Diklofenak;

DXC – Doksiciklin;

EC – „European Commission“-Evropska Komisija;

EOS – Emergentne organske supstance;

ENP – Enalapril;

ERM – Eritromicin;

f_{oc} - Frakcija organske materije;

GVt – Granična vrednost za jedno vodno telo podzemne vode;

GVi – Granična vrednost izvorište podzemne vode;

IBP – Ibuprofen;

IPV – Izvorište podzemne vode;

ICPDR – International Commission for Protection of Danube River-Međunarodna Komisija za zaštitu reke Dunav;

IPPC – Direktiva o integralnom sprečavanju i kontroli zagađivanja;

JDS – „Joint Danube Survey“-Zajedničko ispitivanje reke Dunav;

LRZ – Lorazepam;

LOD – „Limit of detection“ - limit detekcije;

LOQ – „Limit of quantification“ - limit kvantifikacije;

Log K_{ow} – Koeficijent particije oktanol-voda;

MTP – Metoprolol;

MDV – Maksimalno dozvoljena vrednost;

MDK – Maksimalno dozvoljena koncentracija;

MNPTR – Ministarstvo Nauke, Prosvete i Tehnološkog Razvoja;

NSAID – „Non-Steroidal Anti-inflammatory Drugs“-ne steroidni antiinflamatorni farmaceutici;

ODV – Okvirna Direktiva o Vodama;

PPOV – Postrojenje za preradu otpadne vode;

ppb - „parts per billion“-milijarditih delova;

ppm - „parts per million“-milionitih delova;

pKa – Konstanta disocijacije;

PCM – Paracetamol;

PV – Površinska voda;

PAH – Poliaromatični ugljovodonici;

PCB – Polihlorovani bifenili;

PGK – Prosečne godišnje koncentracije;

PHB – Fenobarbiton;

RZS – Republički zavod za statistiku;

SUVRS – Strategija upravljanja vodama Republike Srbije;

SMZ – Sulfametaksazol;

SMV – Simvastatin;

TR – Tehnološki razvoj;

TMP – Trimetoprim;

UNESCO-„United Nations, Educational Scientific and Cultural Organization“-Ujedinjenje Nacije, obrazovno naučna i kulturološka organizacija;

VTPV-Vodno telo podzemne vode;

4-FAA – 4-formilaminoantipirin;

4-AAA – N-acetil-4-aminoantipirin;

ZZ – Zaštitne zone.

1. UVODNA RAZMATRANJA

Podzemne vode predstavljaju najveću akumulaciju slatkovodnog resursa i čine više od 97 % slatke vode na planeti Zemlji, ne računajući glečere i trajno zaleđene površine (Gleick, 1996; UNESCO, 2003). Na globalnom nivou, više od 50 % vode koja se koristi za vodosnabdevanje potiče od resursa podzemnih voda (UNESCO, 2003). U Evropi je procenat korišćenja podzemne vode za vodosnabdevanje nešto veći od 75 % (EC, 2016), dok u Republici Srbiji oko 70 % vode koja se koristi za vodosnabdevanje potiče iz resursa podzemnih voda, od čega preko 50 % iz aluvijalnih izvorišta podzemne vode (RZS, 2012; SUVRS, 2016). Kvalitet, kao i kapacitet resursa podzemnih voda su pouzdaniji u odnosu na kvalitet površinske vode, što predstavlja prioritet sa aspekta korišćenja vode, a samim time utiče i na ukupan procenat korišćenja podzemnih voda za vodosnabdevanje. U AP Vojvodini se celokupna količina vode za vodosnabdevanje dobija zahvatanjem podzemnih voda (RSZ, 2012).

Svetske potrebe za vodom za piće rastu sa porastom broja stanovništva. Povećanim brojem stanovnika i urbanizacijom društva dolazi do pojave zagađujućih supstanci u površinskim vodama, što dovodi do sve većeg rizika za korišćenje aluvijalnih izvorišta podzemne vode za vodosnabdevanje.

Indikatori antropogenih uticaja koji su posebno analizirani u okviru istraživačkih aktivnosti su grupe odabranih farmaceutika i produkata degradacije farmaceutika, odnosno metabolita. Za navedene mikropolutante karakteristične su koncentracije veoma niskog reda veličine 10^{-9} do 10^{-6} (ppb do ppm), koje su registrovane u analiziranim rečnim vodotocima, a još niže koncentracije u analiziranim podzemnim vodama.

U Republici Srbiji nije prisutan porast broja stanovnika, ali usled urbanizacije društva i porasta prosečne starosti stanovnika (RZS, 2016), dolazi do sve veće upotrebe farmaceutika sa ciljem zaštite ljudskog zdravlja i poboljšanja uslova i kvaliteta života. U slabije ekonomski razvijenim zemljama, kao i u zemljama u razvoju, prilikom tretmana vode za piće često se koriste samo konvencionalne metode tretmana, što u najvećem broju slučajeva nije dovoljno za uklanjanje svih zagađujućih supstanci. U Republici Srbiji nakon zahvatanja podzemne vode iz aluvijalnih izvorišta podzemnih voda, konvencionalni tretman vode za piće nije dovoljan za uklanjanje farmaceutika za koje nije propisana zakonska regulativa koja definiše maksimalno dozvoljene koncentracije u površinskim, podzemnim vodama, kao i u vodi za piće.

U Republici Srbiji nije dovoljno analizirana pojava farmaceutika u otpadnim, površinskim i podzemnim vodama, tako da postoji potreba za istraživanjem i ispitivanjem pojave i ponašanja farmaceutika kako bi se što bolje razumeli tokovi farmaceutika u životnoj sredini, kao i transport farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Činjenica da veliki broj farmaceutika dospeva u akvatične ekosisteme, usled ekstenzivne upotrebe, predstavlja značajan problem, pogotovo zbog potencijalnog negativnog uticaja na životnu sredinu (Minguez i dr., 2016).

U Republici Srbiji velika većina gradova i industrijskih sistema direktno ispušta neprečišćenu vodu u prirodne ili veštačke recipijente, što dovodi do kumulativne pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama.

Postoje i brojne studije koje ukazuju da se veliki broj farmaceutika ne uklanja u potpunosti u postrojenjima za tretman otpadnih voda (Radjenovic i dr., 2009; Miège i dr., 2009; Röhricht i dr., 2009; Sipma i dr., 2010; Jelic i dr., 2010; Verlicchi i dr., 2012; Salgado i dr., 2012; Jiang i dr., 2013; Luo i dr., 2014; Patrolecco i dr., 2015; Papageorgiou i dr., 2016). Sa druge strane u većim rekama Republike Srbije, kao i u obližnjim aluvijalnim podzemnim vodama zabeležena je pojava pojedinih farmaceutika, prilikom sprovođenja nekoliko kratkoročnih studija (Terzić i dr., 2008; Radović i dr., 2012; Petrović i dr., 2014).

Pored podataka o pojavi farmaceutika u vodotocima neophodno je analizirati i efekte i mehanizme prirodnih samoprečišćavajućih procesa u podzemnim vodama, koji se kvantifikuju kroz modele transporta koji analiziraju ponašanje farmaceutika u podzemnim vodama i definišu brojne fizičke, hemijske i biološke procese koji dovode do samoprečišćavanja, od kojih se posebno izdvajaju procesi sorbiranja na poroznom medijumu kao i procesi degradacije mikropolutanata (Dimkić i Keckarević 1990). Proces samoprečišćavanja najčešće deluju pozitivno na kvalitet podzemnih voda, tako da ¹akvifer može biti posmatran kao fizički i biohemijski reaktor (Dimkić i dr., 2008a). Različiti rezultati istraživanja (Storck i dr., 2012; Sudhakaran i dr., 2013; Bradley i dr., 2014; Mazahirali i dr., 2015), ukazuju da se rečna obalska filtracija može efikasno koristiti kako bi se uklonili farmaceutici prilikom prolaska kroz porozni medijum akvifera, pri čemu se dešavaju procesi samoprečišćavanja od kojih su najdominantniji sorpcija i degradacija (Hiscock i Grischek 2002; Dimkić i dr., 2011).

Do 1960-ih, smatralo se da je rečna obalska filtracija podzemne vode prvenstveno hidrološko – fizički proces. Čak i sa povećanjem zagađenja reka pojedinim organskim mikropolutantima koji potiču iz industrijskih, komunalnih otpadnih voda i iz poljoprivrede, manja pažnja je posvećena praćenju pojave i ponašanja antropogenih mikropolutanata tokom rečne obalske filtracije. Kada je krajem 1970-ih počela primena naprednih analitičkih tehnika i metoda detekcije farmaceutika u akvatičnoj sredini, stečena su nova saznanja o mogućnostima infiltracionih procesa u smislu uklanjanja organskih zagađujućih supstanci iz površinskih voda (Dimkić i dr., 2008a).

Pri projektovanju, razvoju i zaštiti izvorišta, samoprečišćavajući potencijal aluvijalnih akvifera neophodno je adekvatno analizirati i iskoristiti. Sa aspekta zaštite kvaliteta voda, prirodni porozni medij predstavlja značajnu barijeru na putu vode od rečnog korita do vodozahvatnih objekata i time utiče na finalni kvalitet sirove vode, kao i na definisanje linije prerade vode za piće.

Sve istraživačke aktivnosti u okviru doktorske disertacije su sprovedene u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, broj projekta: TR37014, čiji je nosilac Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“.

Kako bi se definisao samoprečišćavajući potencijal aluvijalnih podzemnih prilikom smanjenja koncentracionih nivoa analiziranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije u prvoj fazi istraživanja odabrani su farmaceutici koji su analizirani u okviru istraživanja.

¹ U daljem delu doktorske disertacije koristi se termin akvifer umesto srpskog naziva "izdan" (Radovanović, 1897).

Izbor farmaceutika utvrđen je na osnovu literaturnih podataka o efikasnosti uklanjanja u postrojenjima za tretman otpadnih voda i podataka o frekvenciji pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama u različitim geografskim regionima. Tokom prve faze uzorkovanja i analize prisutnosti farmaceutika potvrđen je izbor farmaceutika koji su analizirani u okviru teze.

Lokacije istraživanja obuhvataju velike reke u Republici Srbiji (reka Dunav, reka Sava, reka Tisa i reka Velika Morava), kao i korespondentne bunare u neposrednoj blizini lokacija uzrokovanja površinskih voda. Na profilu reke Dunav izabrano je više lokacija uzorkovanja, kako bi se utvrdila pojava farmaceutika tokom prolaska reke Dunav kroz R. Srbiju i preliminarno identifikovao uticaj ispuštanja otpadnih voda na sadržaj farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama.

Praćenje koncentracionih nivoa i frekvencije pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama je sprovedeno u periodu između 2009-2015. godine. Tokom istražnog perioda analizirano je ukupno 25 farmaceutika i metabolita u 184 uzorka površinskih i podzemnih voda, od toga 61 uzorak površinskih voda i 123 uzorka podzemnih voda. Ukupno je detektovano 10 farmaceutika u površinskim vodama i 8 farmaceutika u podzemnim vodama.

Naučno-istraživačke aktivnosti sprovedene su po prvi put u Srbiji na širokom prostoru Dunavskog rečnog basena, pri čemu su dobijeni novi i originalni rezultati. Dobijeni podaci poslužili su kao osnova za procenu efikasnosti uklanjanja detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Jedan od osnovnih ciljeva istraživanja je identifikacija učestalosti pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama. U okviru teze prikazana je frekvencija pojave, prosečne koncentracije, kao i minimalne i maksimalne koncentracije farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama.

Hidrogeološki uslovi sredine, hidrodinamički uslovi podzemnih voda i oksičnost/anoksičnost podzemnih voda su analizirani sa ciljem utvrđivanja uticaja na uklanjanje odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije na tri specifične istražne lokacije (drenažni sistem Kovin-Dubovac, izvorište Ključ i Beogradsko izvorište podzemnih voda), koje su detaljnije analizirane u okviru disertacije.

U drugoj fazi istraživanja sprovedena je sistematizacija podataka o pojavi farmaceutika i proračunat je procenat uklanjanja detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Rezultati o pojavi farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama su iskorišćeni u narednim fazama istraživanja, prilikom čega je proračunat fluks koncentracije detektovanih farmaceutika u odnosu na prosečan proticaj reke, kao i prosečne koncentracije detektovanih farmaceutika u podzemnim vodama, što je poslužilo kao ulazni podatak za definisanje modela transporta farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

U sledećoj fazi istraživanja odabrana su četiri farmaceutika (karbamazepin, trimetorpin, diklofenak i metabolit metamizola (4-AAA) N-acetil-4-aminoantipirin), za koje je detaljnije analizirana efikasnost uklanjanja tokom rečne obalske filtracije. Navedeni farmaceutici su odabrani na osnovu frekvencije pojave u površinskim i podzemnim vodama, kao i na osnovu pripadnosti različitim terapijskim klasama farmaceutika.

U četvrtoj fazi istraživanja sprovedena su terenska eksperimentalna istraživanja sa ciljem kvantifikacije uticaja samoprečišćavajućih procesa u podzemnim vodama na efikasnost uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Sproveden je terenski traserski eksperiment zajedno sa injektiranjem ispitivanih farmaceutika, kako bi se kvantifikovalo sorbiranje u prirodnim uslovima na istražnoj lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac. U okviru doktorske disertacije korišćeni su podaci koji su dobijeni u saradnji sa Tehnološko-metalurškim fakultetom u Beogradu, Laboratorija za masenu spektrometriju, gde su sprovedene sve analize prisutnosti farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama i laboratorijski eksperiment određivanja izotermi sorpcije ispitivanih farmaceutika. Deo rezultata koji se odnosi na pojavu farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama (Radović i dr., 2012; Radović i dr., 2015) i rezultati koji se odnose na određivanje izotermi sorpcije analiziranih farmaceutika (Radović i dr., 2016) su deo istraživanja sprovedenih u okviru projekta TR 37014 i korišćeni su u okviru teze.

Rezultati koji su dobijeni na osnovu terenskog eksperimenta su poslužili u poslednoj fazi istraživanja kao osnova za definisanje hidrodinamičkog modela i modela transporta terenskog eksperimenta, gde su na osnovu kalibracije modela transporta u odnosu na eksperimentalno dobijene podatke dobijeni podaci za linearne koeficijente sorbiranja analiziranih farmaceutika (K_d). Dobijeni rezultati su upoređeni sa podacima koji su dobijeni laboratorijskim eksperimentom (Radović i dr., 2016), za uzorak sedimenta na istoj lokaciji gde je sproveden i terenski eksperiment. Linearni koeficijenti sorbiranja dobijeni na osnovu modela transporta su upoređeni sa literaturnim podacima.

U poslednjoj fazi istraživanja definisan je hidrodinamički model podzemnih voda i model transporta farmaceutika na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda. Obimna projektna dokumentacija Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, kao i rezultati dobijeni u okviru doktorske disertacije su poslužili za postavke hidrodinamičkog modela podzemnih voda. Korišćenjem podataka dobijenih u prethodnim fazama istraživanja, kao i podataka o linearnim koeficijentima sorbiranja, definisan je model transporta, dok su kalibracijom modela dobijeni maksimalni periodi poluraspada za analizirane farmaceutike. Dobijeni podaci su upoređeni sa eksperimentalnim i literaturnim podacima.

2. PREGLED STANJA U OBLASTI ISTRAŽIVANJA

2.1 FARMACEUTICI U AKVATIČNOJ SREDINI

Termin emergentne organske supstance (EOS) se odnosi ne samo na supstance koje su nedavno sintetizovane već i na supstance koje su novootkrivene u životnoj sredini, a koje se koriste duži vremenski period i mogu imati potencijalno negativne efekte na životnu sredinu (Glassmeyer i dr., 2008). Emergentne organske supstance, iako prisutne u životnoj sredini, nisu razmatrane kao potencijalne zagađujuće supstance dok nisu detektovane u akvatičnoj sredini. Farmaceutici predstavljaju grupu EOS koje su prisutne u životnoj sredini i pojavljuju se konstantno u veoma niskim koncentracijama. Sa razvojem novih analitičkih metoda za detekciju farmaceutika, sve veći broj farmaceutika može da se detektuje u matriksima životne sredine, a posebno u akvatičnoj sredini. Razvijene zemlje Amerika, Japan, Nemačka su najveći svetski proizvođači farmaceutika (Burkhardt, 2011). Podaci o ukupnoj svetskoj potrošnji farmaceutika nisu poznati, dok je preko 200 000 različitih farmaceutika registrovano u svetu, a na nivou Evropske unije više od 3000 različitih farmaceutika dostupno je za ljudsku upotrebu (Ternes i dr., 2004).

2.1.1 Podela farmaceutika

Prema Zakonu o lekovima i medicinskim sredstvima („Sl. gl. RS“, br. 30/2010 i 107/2012), farmaceutici sadrže supstance ili kombinaciju supstanci za koje se pokazalo da imaju svojstvo lečenja ili sprečavanja bolesti kod ljudi, odnosno životinja, kao i supstancu ili kombinaciju supstanci koja se može koristiti ili primenjivati na ljudima, odnosno životinjama, bilo sa namerom da se ponovo uspostavi, poboljša ili izmeni fiziološka funkcija putem farmakološkog, imunološkog ili metaboličkog dejstva ili da se postavi medicinska dijagnoza.

Podelu farmaceutika nije lako sprovesti. U literaturi postoji nekoliko vrsta podela ali najčešće se koristi podela farmaceutika prema terapeutskoj klasi (Pérez i Barceló 2008):

1. Analgetici i antiinflamatorni farmaceutici;
2. Antibiotici;
3. Antiepileptici i psihijatrijski farmaceutici;
4. Farmaceutici za tretman tumora;
5. Kardiovaskularni farmaceutici;
6. Hormoni;
7. Kontrastni mediji za analizu X – zracima;
8. Zabranjeni farmaceutici – „droge“.

U tabeli 1. prikazana je lista 25 farmaceutika koji su analizirani u okviru doktorske disertacije.

Odabrani farmaceutici za analizu u okviru doktorske disertacije pripadaju različitim klasama, a izbor je određen na osnovu obilnosti upotrebe odnosno pojave u otpadnim, površinskim i podzemnim vodama, perzistentnosti i biorazgradivosti, što je detaljnije prikazano u narednim poglavljima. Od ukupno analiziranih 25 farmaceutika, detaljnije su analizirani sledeći farmaceutici: trimetoprim, karbamazepin, diklofenak i metabolit metamizola N-acetil-4-aminoantipirin (4-AAA). Navedeni farmaceutici su odabrani na osnovu frekvencije pojave u površinskim i podzemnim vodama, kao i na osnovu pripadnosti različitim terapijskim klasama farmaceutika.

Tabela 2.1. Lista analiziranih farmaceutika, skraćenica i terapijska klasa

FARMACEUTIK	SKRAĆENICA	TERAPIJSKA KLASA
*Trimetoprim	TMP	
Sulfametaksazol	SMZ	
Azitromicin	AZM	
Doksiciklin	DXC	Antibiotici
Eritromicin	ERM	
Amoksicilin	AMC	
Ampicilin	APC	
Bromazepam	BRZ	
*Karbamazepin	CBZ	Antiepileptici i psihijatrijski farmaceutici
Lorazepam	LRZ	
Diazepam	DZP	
Fenobarbiton	PHB	
*Diklofenak	DCF	
4-formilaminoantipirin	4-FAA	
*N-acetil-4-aminoantipirin	4-AAA	Analgetici i antiinflamatorni farmaceutici
Ibuprofen	IBP	
Paracetamol	PCM	
Acetisal	AA	
Enalapril	ENP	
Atorvastatin	AVS	
Amlodipin	AML	
Cilazapril	CLZ	Kardiovaskularni farmaceutici
Metoprolol	MTP	
Bisprolol	BSP	
Simvastatin	SMV	

* Farmaceutici koji su detaljnije analizirani u doktorskoj disertaciji

Analgetici i antiinflamatorni farmaceutici su namenjeni za ublažavanje bolova i uključuju narkotične analgetike, ne narkotične analgetike, kao i ne steroidne antiinflamatorne farmaceutike (NSAID – „non-steroidal anti-inflammatory drugs“).

Dejstvo analgetika i antiinflamatornih farmaceutika se ispoljava na različite načine delovanjem na periferni i centralni nervni sistem tako da se koriste uglavnom za ublažavanje bola prouzrokovanog različitim tegobama (Bueno i dr., 2012).

Antibiotici imaju široku upotrebu prilikom tretmana i lečenja ljudskih ili životinjskih infekcija. Antibiotici su posebno značajni jer njihova česta i rasprostranjena upotreba dovode do rezistentnosti bakterija i smanjene efikasnosti primene antibiotika za tretman infekcija. Bakterije koje postanu otporne na antibiotike dospevaju u životnu sredinu zajedno sa ljudskim i životinjskim otpadom, koji mogu da prenesu gene koji su odgovorni na rezistentnost prilikom tretmana antibioticima (Reinhale i dr., 2003).

Antiepileptici i psihijatrijski farmaceutici se koriste za kontrolu napada epilepsije, kao i za antagonizam dopaminskih receptora. Iako mnogi lekovi iz ove grupe deluju i na druge receptore, funkcionišu na jedan od tri glavna načina: pojačavanje delovanja gamaaminobuterne kiseline, inhibiranje funkcije natrijumovih kanala i inhibiranje funkcije kalcijumovih kanala.

Kardiovaskularni farmaceutici se koriste za lečenje hipertenzije, a obuhvataju sledeće grupe lekova: antihipertenzivi u užem smislu reči (alfa-blokatori, direktni vazodilatatori), diuretici, organski nitrati, beta-blokatori, antagonisti kalcijumovih kanala, inhibitori angiotenzin konvertirajućeg enzima (ACE inhibitori), inhibitori angiotenzina II (ATII inhibitori).

Farmaceutici za tretman tumora imaju kancerogene, mutagene, teratogene i ferotoksične osobine, a koriste se prilikom tretman tumora ili različitih imunoloških bolesti.

Hormoni su grupa farmaceutika koji deluju kao endokrini disurpatori, narušavajući hormonalni sistem svih akvatičnih organizama. Uključuju sintetičke hormone i kontraceptivna sredstva, kao i druge hemikalije i njihove produkte u ljudskoj upotrebi. Hormoni mogu da izazovu negativne efekte i prilikom veoma malih koncentracija (ng/l) koje se detektuju u životnoj sredini (Ternes i dr., 1999).

Kontrastni mediji za analizu X-zracima imaju široku upotrebu u ljudskoj medicini, za prikazivanje organa ili krvnih sudova prilikom dijagnostičkih testova i snimanja rentgenskim X-zracima. Metabolički su stabilni i izlučuju se iz organizma za kratko vreme. Zbog svoje perzistentnosti i rasprostranjene upotrebe često se detektuju u životnoj sredini.

Zabranjeni farmaceutici–„droge“ su farmaceutici koji su zabranjeni za korišćenje. Većina nelegalnih farmaceutika izaziva zavisnost.

2.1.2 Poreklo i dospevanje farmaceutika u akvatičnu životnu sredinu

Poreklo farmaceutika u životnoj sredini je antropogeno, uvek predstavlja proizvod određene ljudske aktivnosti. Aktivnosti se mogu podeliti na sledeće:

- Industrija proizvodnje farmaceutika;
- Iz domaćinstva, bolnica odnosno naselja;
- Iz poljoprivrede (stočarstvo, uzgoj ribe).

Kao posledica intenzivne industrijalizacije i urbanizacije nastaju velike količine otpadnih materija koje u vidu efluenta dospevaju u površinske vode. Uzroci zagađenja površinskih i podzemnih voda tokom poslednja dva veka značajno su se menjali uporedo sa industrijskim razvojem.

Pritisak na vode je sve veći, potrošnja se stalno povećava, a tehnologija tretmana vode (u proizvodnji, domaćinstvu, itd) nije toliko razvijena i osposobljena da iz procesa ispušta prečišćenu vodu, niti je tehnologija prečišćavanja upotrebljene vode dovoljno razvijena i raširena da bi prečistila sve zagađene vode.

Prisustvo farmaceutika u podzemnoj vodi je posledica prodora tokom rečne obalske filtracije preko reka koje sadrže farmaceutike. Zagađujuće supstance u akvifer mogu dospeti infiltracijom površinske vode kroz zemljište, sediment i stene, neposrednom infiltracijom površinskih voda (reke, jezera, potoci), direktnim dotokom kroz nepropisno bušene bunare, podzemne rezervoare i slično.

U površinskim vodama zagađujuće supstance su prisutne usled neadekvatnog prečišćavanja otpadnih voda pre ispuštanja u recipijente. Postoji i mogućnost iznenadnog dospevanja farmaceutika u životnu sredinu, pa i u akvatičnu sredinu, usled akcidentnih situacija pri havarijama u fabrikama za proizvodnju i transport farmaceutika .

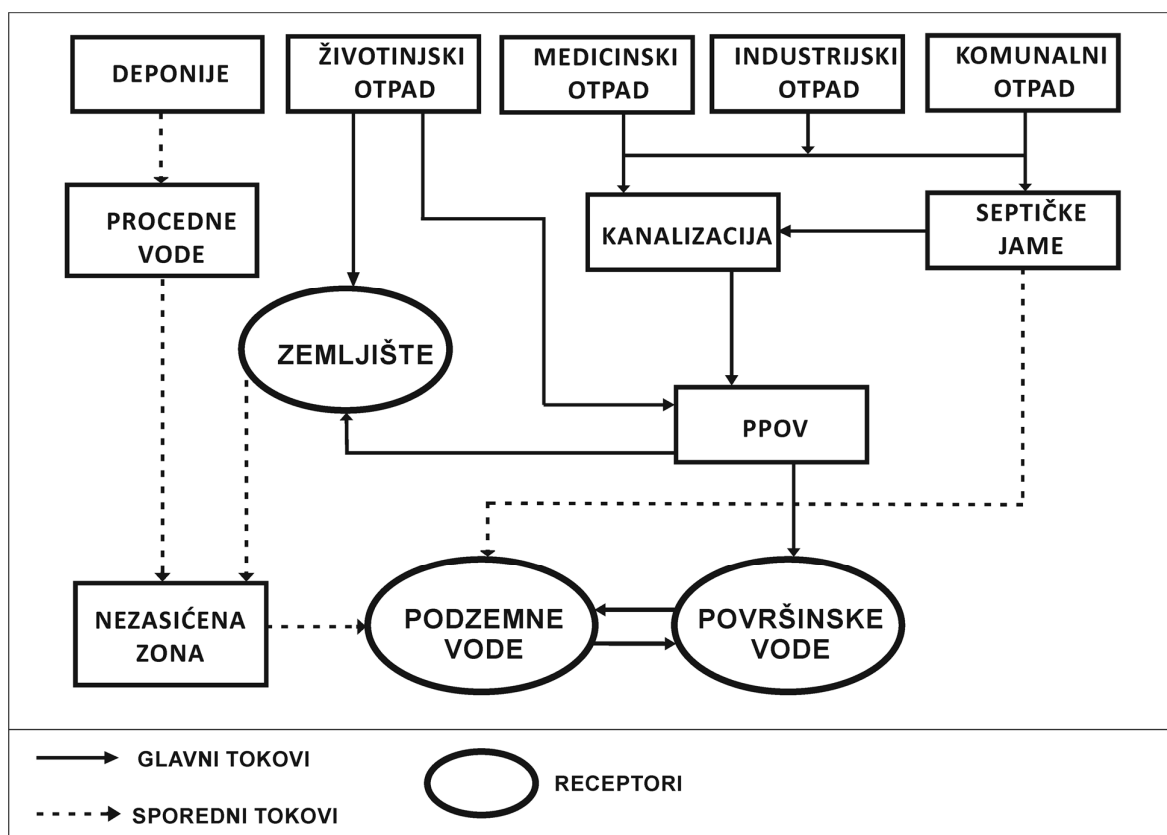
Izvori zagađujućih supstanci u površinskim i podzemnim vodama su mnogobrojni i najčešće se svrstavaju u dve grupe, na osnovu fizičkog prostora koji zauzimaju:

- Koncentrovani - tačkasti izvori zagađujućih supstanci;
- Difuzni izvori – nekoncentrovani izvori zagađujućih supstanci.

Koncentrovani – tačkasti izvori zagađujućih supstanci predstavljaju pojedinačne identifikovane izvore zagađujućih supstanci koje potiču sa različitih lokacija ali se nalaze na manjoj površini, tako da postoji veća verovatnoća da se utvrde fluksevi emisije zagađujućih supstanci u akvatičnoj sredini. Industrijske otpadne vode, otpadne vode iz bolnica, komunalne otpadne vode, uređene – sanitarne deponije, kao i septičke jame predstavljaju tipične koncentrovane izvore zagađujućih supstanci koje dospevaju do matriksa voda/sediment.

Za razliku od koncentrovanih, nekoncentrovane izvore zagađujućih supstanci nije lako utvrditi, niti proračunati njihov ukupan doprinos opštem opterećenju površinskih i podzemnih voda. U difuzne izvore zagađujućih supstanci spadaju, izlučivanje životinja, procedne vode životinjskog otpada, procedne vode divljih deponija, oticaj i curenje u mreži komunalne kanalizacije, kao i curenja iz sistema postrojenja za preradu otpadnih voda (PPOV). U odnosu na koncentrovane izvore zagađujućih supstanci, difuzni izvori zagađujućih supstanci imaju manji potencijal za prirodno uklanjanje u matriksu voda/sediment (Murray i dr., 2010). Još jedan značajan difuzni izvor farmaceutika u životnoj sredini je mulj koji nastaje nakon tretmana otpadnih voda.

Na slici 2.1 prikazani su putevi dospevanja farmaceutika od izvora do različitih medijuma životne sredine. Identifikovano je pet osnovnih izvora dospevanja farmaceutika u životnu sredinu: deponije, životinjski otpad, otpad iz bolnica, industrijski otpad, komunalni otpad, čije je dospevanje u životnu sredinu pojednostavljeno i sumarno prikazano na osnovu nekoliko preglednih radova (Heberer, 2002; Díaz-Cruz i Barceló 2008; Dimkić i dr., 2008a; Eggen i dr., 2012; Pal i dr., 2010; Lapworth i dr., 2012). Receptori farmaceutika u životnoj sredini se mogu podeliti u tri osnovna medijuma životne sredine: zemljište, površinske vode i podzemne vode.



Slika 2.1. Različiti putevi dospevanja farmaceutika u životnu sredinu (Heberer, 2002; Díaz-Cruz i Barceló 2008; Dimkić i dr., 2008a; Eggen i dr., 2012; Pal i dr., 2010; Lapworth i dr., 2012)

Deponije komunalnog otpada predstavljaju izvore zagađujućih supstanci različitog porekla, koje mogu imati negativne efekte na biljke, životinje i ljudsko zdravlje. Pored toga na deponijama se generišu i procedne vode, koje ako se ne tretiraju ili dospeju direktno u podzemne vode kao u slučaju nesanitarnih deponija, predstavljaju potencijalni izvor farmaceutika u životnoj sredini.

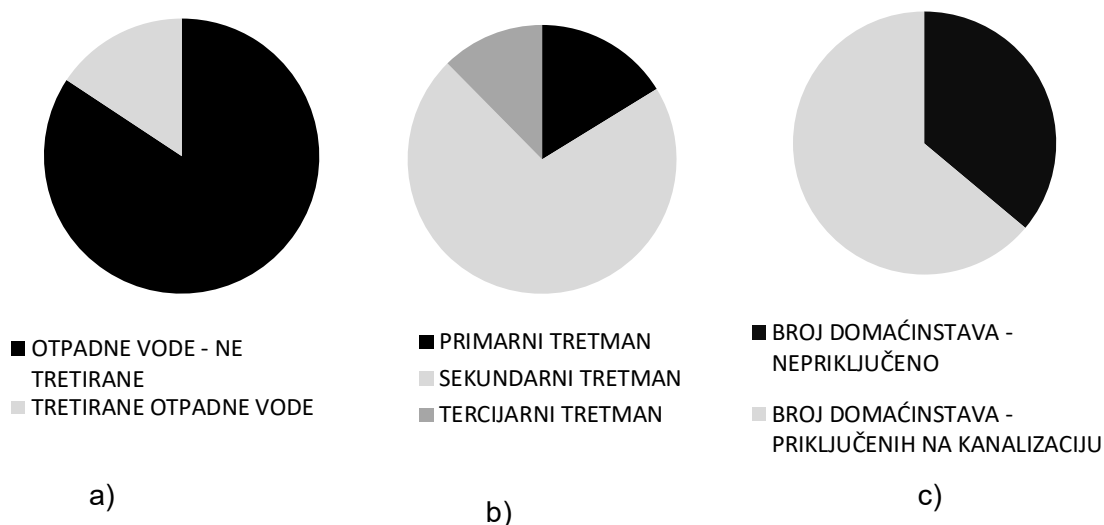
Otpadne vode koje potiču od različitih izvora predstavljaju najznačajnije tačkaste izvore farmaceutika u akvatičnoj sredini. Postoje brojne studije koje su sprovedene na različitim geografskim lokacijama koje ukazuju na evidentnu pojavu različitih farmaceutika u akvatičnoj sredini. Otpadne vode se generišu iz različitih izvora, kao što su bolnice, domaćinstva, industrija, septičke jame, životinjski otpad.

Ako ne dospeju direktno u životnu sredinu usled potencijalnog procurivanja kanalizacionog sistema, otpadne vode koje sadrže farmaceutike se tretiraju u PPOV. Čak i nakon tretmana otpadnih voda postoji mogućnost dospevanja određenih farmaceutika u površinske i podzemne vode usled nedovoljnog stepena uklanjanja u PPOV.

2.1.3 Uklanjanje farmaceutika u postrojenjima za preradu otpadnih voda

Zbog različitog sastava i količina otpadnih voda, komunalne, industrijske i otpadne vode sa farmi i bolnica, se u razvijenim zemljama često tretiraju posebno, što predstavlja efikasnije rešenje kojim se kontroliše izvor zagađujućih supstanci i preciznije se prati kvalitet i količina otpadnih voda (Terzić i dr., 2008). U zemljama u razvoju i tranziciji, kao što je Republika Srbija, komunalne otpadne vode se najčešće tretiraju zajedno sa otpadnim vodama poreklom iz industrije, bolnica i farmi (Kaštelan-Macan i dr., 2007).

U Republici Srbiji velika većina gradova, industrijskih sistema, bolnica i farmi direktno ispušta neprečišćenu vodu u prirodne ili veštačke recipijente, što dovodi do kontinualne pojave farmaceutika u otpadnim, površinskim i podzemnim vodama što je registrovano i u nekoliko radova koji su kratkoročno pratili pojavu farmaceutika u Republici Srbiji (Terzić i dr., 2008; Grujić i dr., 2009; Petrović i dr., 2014;). Pored toga najveći deo otpadne vode u Republici Srbiji se ispušta u životnu sredinu bez tretmana. U Republici Srbiji samo 10 % ukupne količine otpadne vode se tretira, primarni tretman je zastupljen u 16 % postrojenja, sekundarni tretman u 71 % postrojenja, dok je tercijarni tretman zastupljen u 13 % postrojenja. U proteklih nekoliko decenija u Srbiji je za prečišćavanje otpadnih voda u naseljima većim od 2.000 stanovnika izgrađeno nešto više od 50 gradskih postrojenja. Od izgrađenih postrojenja u funkciji su 32, od kojih mali broj radi po projektnim kriterijumima, dok ostala rade sa efikasnošću daleko ispod projektovane (SUVRS, 2016). U odnosu na ukupni broj stanovnika u Republici Srbiji priključenost na javne kanalizacione sisteme iznosi oko 54 % (Slika 2.2c).



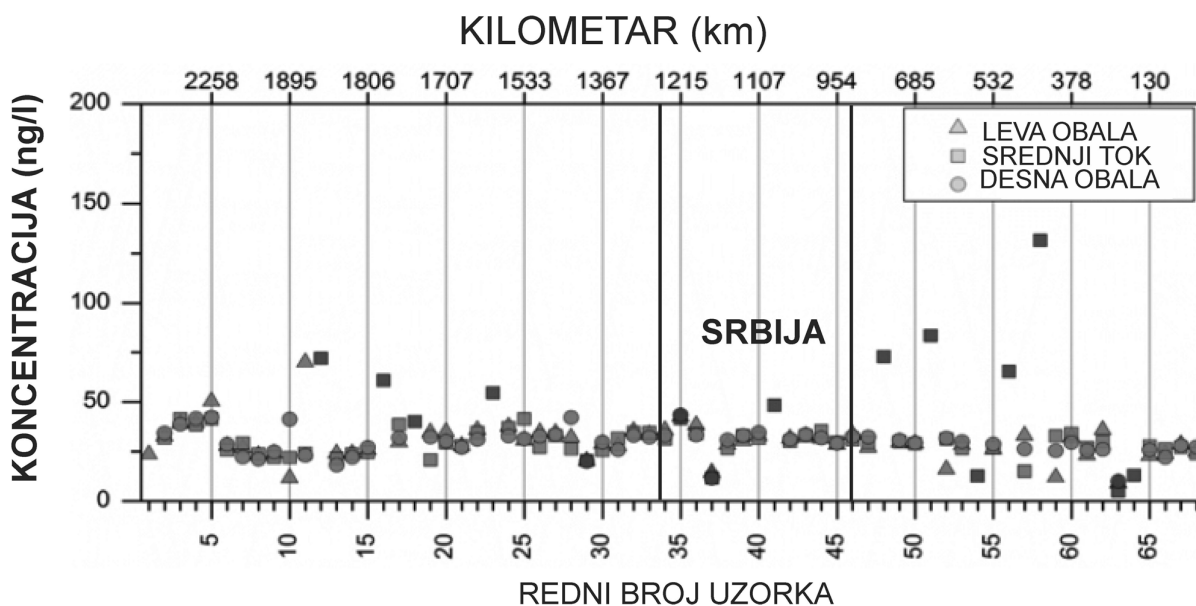
Slika 2.2 Grafički prikaz stanja u oblasti tretmana i kanalisanja otpadnih voda u Republici Srbiji: a)- Odnos ukupne količine otpadnih voda i količine tretirane otpadne vode; b) Stepenn tretmana otpadnih voda; c) Odnos broja domaćinstava priključenih na kanalizaciju i ukupnog broja domaćinstava (RZS, 2012; SUVRS, 2016).

U Republici Srbiji je sprovedeno samo nekoliko kratkoročnih studija u kojima se pratila pojava farmaceutika u komunalnim i industrijskim otpadnim vodama, za komunalne i industrijske otpadne vode grada Beograda (Terzić i dr., 2008), kao i za industrijske otpadne vode grada Obrenovca i komunalne otpadne vode grada Novog Sada (Petrović i dr., 2014). U komunalnim i industrijskim otpadnim vodama na teritoriji grada Beograda detektovan je veliki broj ispitivanih farmaceutika, dok na teritoriji grada Obrenovca nisu detektovani farmaceutici u industrijskim otpadnim vodama, a u komunalnim otpadnim vodama je detektovana većina ispitivanih farmaceutika. Jedan od razloga pojave farmaceutika u industrijskim otpadnim vodama grada Beograda je i postojanje fabrike za proizvodnju farmaceutskih proizvoda „Galenika“.

U razvijenim zemljama se tretira najveći deo komunalnih, industrijskih i otpadnih voda iz bolnica i farmi. Trenutno, većina PPOV nije specijalno dizajnirana za uklanjanje mikropolutanata, tako da se većina ispitivanih farmaceutika ne uklanja u potpunosti u PPOV.

U slivu Dunava prema podacima ICPDR (Međunarodna Komisija za zaštitu reke Dunav) iz 2013. godine oko 50 % ukupne količine otpadnih voda koje se ispuštaju u okviru sliva reke Dunav se tretira tercijskim tretmanom, oko 15 % je sekundarni tretman, oko 1 % primarni tretman, 10 % otpadne vode se ne tretira, dok se oko 20 % otpadne vode ne sakuplja i ne tretira. Pored toga zemlje koje se nalaze na slivu reke Dunav uzvodno od Republike Srbije imaju uglavnom tercijski tretman (Nemačka 95 %, Austrija 100 %, Češka 88 %, Slovačka 40 %, Mađarska 63 %), dok je situacija u Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini slična kao i u našoj zemlji (ICPDR, 2016). Takođe, na slivu reke Dunav naseljeno je oko 83 miliona stanovnika, od toga više od 42 miliona stanovnika se nalazi uzvodno od Republike Srbije (ICPDR, 2016).

U okviru istraživanja JDS III („Join Danube Survey III“) koje je sprovedeno 2013. godine ispitivana je pojava karbamazepina u okviru sliva reke Dunav i njegovih pritoka (Slika 2.3). Karbamazepin kao farmaceutik koji veoma dugo perzistira u akvatičnoj sredini može poslužiti kao marker za mogući antropogeni uticaj u okviru sliva Reke Dunav.



Slika 2.3 Koncentracije karbamazepina duž reke Dunav i njegovih pritoka (svetlije oznake Reka Dunav, tamnije oznake pritoke reke Dunav) (ICPDR, 2013)

Na osnovu rezultata istraživanja (ICPDR, 2013) može se primetiti da koncentracija karbamazepina u R. Srbiji ne odstupa od koncentracije karbamazepina u slivu Dunava uzvodno i nizvodno od R. Srbije. Srednja koncentracija karbamazepina u reci Dunav i njegovim pritokama je oko 30 ng/l.

Ukupno je analiziran 71 uzorak površinske vode tokom istraživanja u okviru programa JDSIII (ICPDR, 2013). Frekvencija detekcije karbamazepina je 100 %, dok je registrovana koncentracija u intervalu od 3.6-68 ng/l, što je u skladu sa istraživanjem u okviru doktorske disertacije gde podaci pokazuju da je kod Novog Sada (1254 km toka reke Dunav) prosečna koncentracija 30 ng/l sa frekvencijom detekcije 100 % od ukupno analizirana 3 uzorka, dok je kod Velikog Gradišta (1059 km toka reke Dunav) karbamazepin registrovan u samo jednom uzorku sa koncentracijom od 27 ng/l (analizirano je tri uzorka reke Dunav).

Tabela 2.2 Rezultati analize prisutnosti farmaceutika na profilu reke Dunav kod Novog Sada i kod Velikog Gradišta (n-broj analiziranih uzoraka)

Detektovani farmaceutik	Profil Novi Sad (n=3)	Profil Veliko Gradište (n=3)
karbamazepin	27-37	27
4-AAA	100-121	75-181
4-FAA	65-71	141
trimetoprim	-	29-90

Pored toga na profilu reke Dunav kod Novog Sada, u dva uzorka detektovani su i metaboliti metamizola 4-AAA (100-121 ng/l) i 4-FAA (65-71 ng/l), dok je na profilu kod Velikog Gradišta, detektovan trimetoprim u dva uzorka (29-90 ng/l), 4-AAA u dva uzorka (75-181 ng/l), dok je 4-FAA detektovan u samo jednom uzorku sa koncentracijom 141 ng/l (Prilog 1, Tabela 1.1).

Navedene činjenice ukazuju da u Republici Srbiji, iako se najveći deo otpadne vode ne tretira, ne dolazi do povećanja koncentracije karbamazepina u reci Dunav, što može biti posledica većeg proticaja reke Dunav u R. Srbiji od zemalja uzvodno, a samim time i razblaženja koncentracije farmaceutika koji dospevaju u reku Dunav usled antropogenih aktivnosti. Drugi razlog može biti znatno veći broj stanovnika koji naseljava basen reke Dunav uzvodno od R. Srbije koji proizvode znatno više zagađujućih supstanci u reku Dunav koja uzvodno ima manji proticaj, tako da i pored tercijarnog tretmana karbamazepin dospeva u akvatičnu sredinu. U zemljama uzvodno od R. Srbije više od 85 % PPOV primenjuje tercijerni tretman, ali je ipak prisutna pojava ispitivanih farmaceutika uzvodno od R. Srbije u slivu reke Dunav.

Mnogi farmaceutici perzistiraju veoma dugo u akvatičnoj sredini i prisutan je kontinualan antropogeni unos supstanci u životnu sredinu. Monitoring farmaceutika u PPOV u većini slučajeva nije uspostavljen na adekvatan način (Bolong i dr., 2009), tako da se ne može precizno utvrditi pojava i efikasnost uklanjanja farmaceutika u PPOV. Na preciznost utvrđivanja efikasnosti uklanjanja farmaceutika u PPOV utiču sastav i količine otpadnih voda koje se tretiraju različitim tehnologijama u PPOV, kao i primenjeni analitički metod za analizu prisutnosti farmaceutika u otpadnim vodama.

U tabeli 2.3 prikazan je pregled literature za efikasnost uklanjanja odabranih farmaceutika u zavisnosti od stepena tretmana u PPOV.

Tabela 2.3 Efikasnost uklanjanja odabranih farmaceutika u u zavisnosti od stepena tretmana u PPOV

FARMACEUTIK	STEPEN TRETMANA	EFIKASNOST UKLANJANJA	LITERATURA
TMP	Tercijarni tretman	35-99 %	(Nakada i dr., 2007; Kima i dr., 2007; Terzić i dr., 2008; 2009; Miége i dr., 2009; Radjenovic i dr., 2009; Tambosi i dr., 2010;; Yang i dr., 2011; Yang i dr., 2012; Gracia-Lor i dr., 2012; Loos i dr., 2013)
	Sekundarni tretman	11-70 %	(Pal i dr., 2009; Kasprzyk-Hordern i dr., 2009; Miége i dr., 2009; Sipma i dr., 2010; Behera i dr., 2011)
CBZ	Tercijarni tretman	50-99 %	(Joss i dr., 2005; Nakada i dr., 2007; Kima i dr., 2007; Sui i dr., 2010; Yang i dr., 2011; Al-Rifai i dr., 2011; Yang i dr., 2012)
	Sekundarni tretman	0-35 %	(Vieno i dr., 2007; Kasprzyk-Hordern i dr., 2009; Miége i dr., 2009; Yu i dr., 2009; Sipma i dr., 2010; Jelić i dr., 2010)
DCF	Tercijarni tretman	55-99 %	(Clara i dr., 2005; Joss i dr., 2005; Suárez i dr., 2010; Jelić i dr., 2011)
	Sekundarni tretman	0-60 %	(Clara i dr., 2005; Terzić i dr., 2008; Radjenović i dr., 2009; Kasprzyk-Hordern i dr., 2009; Behara i dr., 2011; Gracia-Lor i dr., 2012; Loos i dr., 2013)
4-AAA	Sekundarni tretman	15-75%	(Ternes i dr 2001; Zuehlke i dr., 2007; Feldman i dr., 2008; Gracia-Lor i dr., 2012; Gracia-Lor 2014)

Trimetoprim se uklanja relativno dobro u PPOV sa sekundarnim i tercijarnim stepenom tretmana otpadnih voda, dok se karbamazepin i diklofenak znatno manje uklanjaju u PPOV sa sekundarnim stepenom tretmana otpadnih voda.

Na osnovu raspoložive literature analizirana efikasnost uklanjanja metabolita metamizola 4-AAA prilikom sekundarnog stepena prečišćavanja otpadnih voda i utvrđeno je da se 4-AAA uklanja relativno dobro u analiziranim PPOV sa sekundarnim stepenom tretmana otpadnih voda, ali postoji velika verovatnoća detekcije u površinskim vodama zbog nepotpunog uklanjanja u PPOV.

Na osnovu podataka o efikasnosti uklanjanja odabranih farmaceutika, evidentno je nepotpuno uklanjanje analiziranih farmaceutika nakon sekundarnog stepena tretmana otpadnih voda, dok je kod tercijarnog stepena tretmana otpadnih voda moguće potpuno uklanjanje odabranih farmaceutika ali u zavisnosti od različitih faktora koji utiču na rad PPOV često ne dolazi do potpunog uklanjanja odabranih farmaceutika.

2.1.4 Pojava odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama

Pojava odabranih farmaceutika u površinskim vodama

Nakon nepotpunog tretmana otpadnih voda ili direktnog dospevanja u akvatičnu sredinu, dolazi do evidentne pojave farmaceutika u površinskim vodama. Koncentracije farmaceutika u površinskim vodama su nekoliko puta manje od koncentracija u otpadnim vodama usled efekata razblaženja, sorpcije na sedimentu, kompleksacije farmaceutika sa metalima ili organskom materijom, hemijske oksidacije, fotolize, isparavanja i biodegradacije. Pored toga precizno kvantifikacija koncentracionih nivoa farmaceutika, pogotovo u realnim uzorcima površinske vode, predstavlja veoma veliki izazov u analitičkom smislu, najviše zbog kompleksnosti jedinjenja farmaceutika i pojave u veoma niskim koncentracijama (ng/l).

Najfrekventnije detektovane klase farmaceutika u površinskim vodama su: Analgetici i antiinflamatorni farmaceutici, antibiotici, kardiovaskularni farmaceutici i hormoni (Nikolaou i dr., 2007).

U tabeli 2.3 je prikazan pregled literature za prosečne i maksimalne koncentracije odabranih farmaceutika, zajedno sa frekvencijom pojave i brojem uzoraka u različitim regionima. Podaci koji su dobijeni su poslužili kao polazna osnova i kao potvrda pozitivnog odabira tokom trajanja istraživanja u periodu između 2009-2015. godine na većim rekama u Republici Srbiji.

Tabela 2.4 Pregled literaturnih podataka za detekciju odabranih farmaceutika u površinskim vodama (-) nema podataka

Farmaceutik	Broj uzoraka	Frekvencija detekcije	Prosečna koncentracija (ng/l)	Maksimalna koncentracija (ng/l)	Region, lokacija uzorkovanja	Literatura
TMP	6	58 %	16	36	Reka Sijena, Francuska	Tamtam i dr., 2008.
	98	64 %	3	150	Reka Brizbejn, Australija	Watkinsona i dr., 2009.
	10	78 %	50	484	Reka Atibaia, Brazil	Antonio i dr., 2011.
	70	13 %	0.9	1.4	Reka Rona, Francuska	Vulliet i Cren-Olivé 2011.
	8	100 %	32	40	Reka Elba, Nemačka	Wiegel i dr., 2004.
	10	9 %	0.73	8.1	Reke Dunav, Tisa, Begej, Srbija	Petrović i dr., 2014.
	7	100 %	4.8	20	Reka Jangce, Kina	Yan i dr., 2015.
CBZ	9	88 %	230	1300	Jezero Tegel, Berlin, Nemačka	Zuehlke i dr., 2004.
	26	92 %	250	1100	22 reke. Nemačka	Ternes, 1998.
	161	57 %	20	1238	Reka Ohajo, SAD	Wu i dr., 2009.
	14	85 %	59	121	Reka Rajna, Holandija	de Jongh i dr., 2012.
	70	61 %	14	41.6	Reka Rona, Francuska	Vulliet i Cren-Olivé, 2011.
	30	100 %	100	182	Reka Fyris i jezero Reka Mälaren, Švedska	Daneshvar i dr., 2010.
	16	100 %	65	140	Reka Elba, Nemačka	Wiegel i dr., 2004.
	7	100 %	8	30	Reka Jangce, Kina	Yan i dr., 2015.
	11	100 %	5	17	Reka Tagus, Portugal	de Jesus Gaffney i dr., 2015.
	14	85 %	59	121	Reka Rajna, Holandija	Hofman-Caris i dr., 2013.
	12	100 %	25	35	Reka Huangpu, Kina	Wu i dr., 2015.
95	71 %	800	2100	Reka Jordan, Jordan	Zemann i dr., 2014.	
10	72 %	-	35	Reke Dunav, Tisa, Begej, Srbija	Petrović i dr., 2014.	

Tabela 2.4 (nastavak)

Farmaceutik	Broj uzoraka	Frekvencija detekcije	Prosečna koncentracija (ng/l)	Maksimalna koncentracija (ng/l)	Region, lokacija uzorkovanja	Literatura
DCF	21	100 %	2200	18740	Reka Llobregat, Španija	Ginebreda i dr., 2010.
	7	14 %	0.2	1.5	Reka Jangce, Kina	Yan i dr., 2015.
	11	100 %	2	11	Reka Tagus, Portugal	de Jesus Gaffney i dr., 2015.
	5	60 %	310	950	Hanoi, Vietnam	Tran i dr., 2014.
	95	18 %	78	160	Reka Jordan, Jordan	Zemann i dr., 2014
	10	27 %	-	346	Reke Dunav, Tisa, Begej, Srbija	Petrović i dr., 2014.
4-AAA	9	77 %	120	1000	Jezero Tegel, Berlin, Nemačka	Zuehlke i dr., 2004.
	14	71 %	76	176	Reka Rajna, Holandija	de Jongh i dr., 2012.
	16	100 %	287	939	Reka Elba, Nemačka	Wiegel i dr., 2004.

Na osnovu pregleda literature prikazanog u tabeli 2.3 može se zaključiti da je evidentna pojava farmaceutika koji su detaljnije analizirani u okviru istraživanja (TMP, CBZ, DCF i 4-AAA) u površinskim vodama. Broj uzoraka je različit i razlikuje se nekoliko puta u zavisnosti od sprovedenog istraživanja. Za sve analizirane farmaceutike frekvencija detekcije je relativno visoka, tako da se može pretpostaviti da je unos navedenih supstanci relativno kontinualan.

Od svih analiziranih literaturnih podataka maksimalna koncentracija trimetoprima je najmanja 1.4 ng/L u Francuskoj (Vulliet i Cren-Olivé 2011), dok je najveća maksimalna koncentracija zabeležena u reci Atibaia, Brazil, 484 ng/L (Antonio i dr., 2011). U Republici Srbiji je evidentirana pojava i u reci Dunav sa maksimalnom koncentracijom 8.1 ng/l (Petrović i dr., 2014.).

Karbamazepin je detektovan sa maksimalnom koncentracijom od 2.1 µg/l u Jordanu (Zemann i dr., 2014), dok je najmanja maksimalna koncentracija zabeležena u reci Tagus, Portugal 17 ng/l (de Jesus Gaffney i dr., 2015). U Republici Srbiji zabeležena je pojava karbamazepina sa maksimalnom koncentracijom od 35 ng/L (Petrović i dr. 2014).

Najviša koncentracija diklofenaka zabeležena je u reci "Llobregat", Španija od 18.74 µg/l (Ginebreda i dr., 2010), što je značajno više od maksimalnih koncentracija detektovanih u ostalim regionima. Reka „Llobregat“ je prijemnik svih otpadnih voda koje produkuje grad Barselona, tako da postoji realno objašnjenje za visoke koncentracije, pošto veliki broj stanovnika emituje farmaceutike u reku sa relativno malim proticajem.

Najmanja maksimalna koncentracija diklofenaka od 11 ng/l je zabeležena na Reci Tagus, Portugal (de Jesus Gaffney i dr., 2015). U Republici Srbiji diklofenak je detektovan sa maksimalnom koncentracijom od 346 ng/l (Petrović i dr., 2014).

Metabolit metamizola 4-AAA je detektovan sa maksimalnom koncentracijom od 1000 ng/l u jezeru Tegel, Berlin, Nemačka (Zuehlke i dr., 2004), dok je najmanja maksimalna detektovana koncentracija 4-AAA zabeležena u reci Rajni Holandija, 176 ng/l (de Jongh i dr., 2012). U Republici Srbiji nije do sada zabeležena pojava 4-AAA u rekama.

Pojava odabranih farmaceutika u podzemnim vodama

Većina preglednih radova koji se odnose na pojavu farmaceutika u akvatičnoj sredini se fokusiraju na otpadne i površinske vode, gde se po pravilu detektuju veće koncentracije nego u podzemnim vodama. Činjenica da je podzemna voda važan vodni resurs u mnogim zemljama i regionima, kao i da više od 70 % vode za piće predstavlja podzemna voda, potrebno je imati uvid u koncentracije farmaceutika u podzemnim vodama.

U tabeli 2.5 dat je pregled pojave odabranih farmaceutika (trimetoprim, karbamazepin, diklofenak i 4-AAA) u podzemnim vodama različitih regiona. Prikazan je broj uzoraka koji su analizirani u okviru istraživanja, frekvencija detekcije, prosečna koncentracija, maksimalna koncentracija farmaceutika, kao i region i tip akvifera u kome su uzeti uzorci podzemne vode.

Tabela 2.5 Pregled literaturnih podataka za detekciju odabranih farmaceutika u podzemnim vodama (-) nema podataka

Farmaceutik	Broj uzoraka	Frekvencija detekcije	Prosečna Koncentracija (ng/l)	Maksimalna koncentracija (ng/l)	Region, tip akvifera	Literatura
TMP	15	80 %	9.4	40	Kina, aluvijalni	Ma i dr., 2015.
	14	20 %	0.55	5	Španija, primorski	López Serna i dr., 2013.
	20	5 %	-	0.7	SAD, primorski,	Schaider i dr., 2014.
	26	3.8 %	-	10.5	Kina, aluvijalni	Peng i dr., 2014.
CBZ	1231	1,46 %	40	420	Kina, aluvijalni tip	Fram i Belitz 2011.
	77	24,5 %	70.78	118	Španija, aluvijalni-primorski tip	Teijon i dr., 2010.
	105	12 %	-	900	Nemačka, nema podatka	Sacher i dr., 2001.
	5	100 %	27	48	Holandija, aluvijalni tip	de Jongh i dr., 2012.
	71	70 %	10.4	20	Francuska, nema podataka tip	Vulliet i Cren-Olivé 2011
	14	100 %	115	136	Španija, primorski tip	López Serna i dr., 2013.
	20	5 %	-	72	SAD, primorski tip	Schaider i dr., 2014.
	138	67 %	0.7	9.3	Singapur, aluvijalni tip	Tran i dr., 2014.
	121	48 %	-	62.4	Španija, aluvijalni-primorski tip	Cabeza i dr., 2012.
	51	33 %	74	500	Jordan, aluvijalni tip	Wolf i dr., 2012.
	6	69 %	-	4	Portugal, aluvijalni tip	de Jesus Gaffney i dr., 2015.

Tabela 2.5 (nastavak)

Farmaceutik	Broj uzoraka	Frekvencija detekcije	Prosečna Koncentracija (ng/l)	Maksimalna koncentracija (ng/l)	Region, tip akvifera	Literatura
DCF	14	100 %	225	380	Španija, primorski tip	López Serna i dr., 2013.
	51	2 %	12	129	Nemačka, aluvijalni tip	Wolf i dr., 2012.
	138	4 %	1.5	17	Singapur, aluvijalni tip	Tran i dr., 2014.
	16	6 %	110	480	Španija, aluvijalni-primorski tip	Cabeza i dr., 2012.
4-AAA	99	99 %	120	190	Nemačka, aluvijalni tip	Zuehlke i dr., 2007.
	77	30 %	107	225	Španija, aluvijalni tip	Teijon i dr., 2010.
	16	56 %	120	680	Španija, aluvijalni-primorski tip	Cabeza i dr., 2012.

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 2.5, može se zaključiti da je prisutna pojava odabranih farmaceutika u uzorcima podzemnih voda u različitim regionima, ali je opseg prosečnih koncentracija i frekvencija detekcije u podzemnim vodama nekoliko puta manja u odnosu na koncentracije i frekvencije detekcije u površinskim vodama (Tabela 2.4).

Od odabranih farmaceutika trimetoprim se pojavljuje u najmanjem opsegu koncentracije od 0-40 ng/l. Maksimalna koncentracija u podzemnim vodama je zabeležena u Kini 40 ng/l (Ma i dr., 2015), dok su maksimalne detektovane koncentracije analiziranih farmaceutika u ostalim regionima znatno manje u opsegu od 0-10 ng/l. Frekvencija detekcije trimetoprime u podzemnim vodama je relativno mala 0-20 % osim u Kini 80 % gde je i registrovana maksimalna koncentracija. U Republici Srbiji nije do sada zabeležena pojava trimetoprime u podzemnim vodama.

Karbamazepin je detektovan sa različitim opsegom koncentracije 0-900 ng/l. Na osnovu pregleda literature najviša registrovana koncentracija karbamazepina u podzemnim vodama zabeležena je u SAD (420 ng/l) gde je analiziran najveći broj uzoraka n=1231, sa malim procentom pozitivne detekcije 1.46 % (Fram i Belitz 2011), kao i u Nemačkoj (900 ng/l) gde je frekvencija detekcije nešto viša 12 % sa n=105 uzoraka (Sacher i dr., 2001).

Na osnovu raspoloživih literaturnih podataka diklofenak je detektovan u podzemnim vodama u opsegu koncentracije 0-380 ng/l. Maksimalna koncentracija diklofenaka je zabeležena u Španiji 380 ng/l (López Serna i dr., 2013), sa frekvencijom detekcije 40 %. Prema ostalim literaturnim podacima frekvencija detekcije je relativno mala 2-6 %. U Republici Srbiji na osnovu dosadašnjih istraživanja i pregleda literaturnih podataka nije zabeležena pojava diklofenaka u podzemnim vodama.

Na osnovu raspoloživih podataka, metabolit metamizola 4-AAA detektovan je sa maksimalnom koncentracijom u podzemnim vodama Španije 680 ng/l i relativno visokom frekvencijom detekcije 56 % (Cabeza i dr., 2012). U ostaloj literaturi zabeležena je pojava 4-AAA u opsegu maksimalnih koncentracija od 190-225 ng/l, uz frekvenciju detekcije 30-99%, što ukazuje da je metabolit metamizola 4-AAA indikator antropogenog uticaja u podzemnim vodama, ali je prosečna koncentracije u podzemnim vodama manja u odnosu na površinske vode, tako da nije u potpunosti perzistentan prilikom filtracije u podzemnim vodama.

Važno je napomenuti da se u analiziranim radovima često ne zna tačno mesto uzorkovanja podzemne vode, tip akvifera, hidrogeološki uslovi, kao i hidrodinamički uslovi kretanja podzemnih voda tako da podaci o prosečnim i maksimalnim koncentracijama farmaceutika ne predstavljaju stvarno stanje u prirodi, jer može doći do infiltracije zagađene podzemne vode, kao i do razblaženja podzemne vode iz zaleđa.

U okviru doktorske disertacije je sprovedeno dugogodišnje (2009-2015) praćenje koncentracije analiziranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama, kako bi se dobile što reprezentativnije prosečne koncentracije (Ukupno 184 uzorka površinskih i podzemnih voda, od toga 61 uzorak površinskih voda i 123 uzorka podzemnih voda) analiziranih farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama. Takođe, u okviru doktorske disertacije prikupljeni su podaci o hidrogeološkim uslovima istražnih lokacija, podaci o oksičnim/anoskičnim uslovima podzemne vode, kao i podaci o režimu kretanja podzemnih voda, na osnovu čega je određen uticaj na smanjenje koncentracije farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama u odnosu na koncentracije u površinskim vodotocima tokom rečne obalske filtracije.

2.1.5 Fizičko – hemijske osobine odabranih farmaceutika

U tabeli 2.5 su prikazane CAS oznake, hemijska struktura, kao i specifične fizičko-hemijske osobine odabranih farmaceutika.

Prilikom dospevanja u životnu sredinu, ponašanje i sudbina farmaceutika u akvatičnoj sredini može se preliminarno proceniti na osnovu specifičnih fizičko-hemijskih karakteristika. Relevantni procesi koji utiču na farmaceutike u akvatičnoj sredini uključuju: sorpciju na sedimentima, kompleksaciju sa metalima i organskom materijom, hemijsku oksidaciju, fotolizu, isparavanje i degradaciju. Za preliminarnu procenu ponašanja farmaceutika u akvatičnoj sredini od fizičko-hemijskih karakteristika izdvajaju se koeficijent particije oktanol-voda $\log K_{OW}$, konstanta disocijacije pK_a , rastvorljivost u vodi, kao i odnos rastvorene supstance prema sorbatu.

Koeficijent particije $\log K_{OW}$ je indikator hidrofobnosti/hidrofilnosti pomoću kojeg se može proceniti generalni potencijal za sorbiranje. Na osnovu vrednosti $\log K_{OW}$ definiše se rastvorljivost supstance u vodi, kao odnos rastvorljivosti supstance u oktanolu (nepolarni rastvarač) u odnosu na rastvorljivost u vodi (polarni rastvarač), tako da su supstance koje imaju malu vrednost $\log K_{OW}$ polarne. Farmaceutici su generalno hidrofilne/polarne supstance sa vrednošću $\log K_{OW} < 5$. Mnogi autori primenjuju koeficijent particije $\log K_{OW}$ za generalnu ocenu potencijala za sorbiranje.

Vrednost $\text{Log } K_{OW} < 2.5$ indicira da supstanca ima relativno mali sorpcioni potencijal, farmaceutici koji imaju koeficijent particije oktanol-voda u intervalu $2.5 < \text{Log } K_{OW} < 4$ imaju srednji sorpcioni potencijal, dok farmaceutici koji imaju koeficijent particije $\text{Log } K_{OW} > 4$ imaju visok potencijal za sorbiranje (Rogers, 1996).

Kada organska materija nije dominantno prisutna u akvatičnoj sredini (za podzemne vode je frakcija organske materije generalno $f_{OC} \leq 1\%$) i kada su izraženi drugi mehanizmi sorbiranja (fizička sorpcija na neorganskoj materiji, hemisorpcija, jonska izmena) literaturni podaci za koeficijente sorbiranja (K_d) izraženi na osnovu koeficijenta particije oktanol/ugljenik K_{OC} nisu primenljivi za uslove transporta farmaceutika u podzemnim vodama.

Efekat razmere, uslovi i sastav podzemnih voda u prirodi u odnosu na eksperimentalne i laboratorijske uslove i sadržaj i veličinu uzorka sedimenta su veoma bitni za određivanje koeficijenta sorbiranja, jer može doći do velikih grešaka prilikom prognoze ponašanja farmaceutika u podzemnim vodama. Sorbiranje farmaceutika, koji su generalno polarne supstance, je veoma značajno na sedimentu akvifera, tako da zbog veličine i razmere posmatranog sistema podzemnih voda ima veliki uticaj na transport farmaceutika u podzemnim vodama. Brzina podzemnih voda je generalno veoma mala, tako da i malo kašnjenje brzine napredovanja farmaceutika (dva ili više puta) u odnosu na brzinu podzemne voda daje dovoljno vremena za degradaciju farmaceutika i smanjenje početne koncentracije farmaceutika.

Tabela 2.6 Prikaz fizičko – hemijskih osobina odabranih farmaceutika (CAS – jedinstveni registarski broj supstance; pK_a – konstanta disocijacije; $\text{Log } K_{OW}$ – koeficijent particije oktanol-voda)

Farmaceutik	CAS	Hemijska struktura	Molekularna masa (g/mol)	pK_a	* $\text{Log } K_{OW}$	*Rastvorljivost u vodi mg/l (25°C)
DCF	15307-86-5		296.16	4.15 ^a	4.02	4.52
TMP	738-70-5		290.32	7.2 ^b	0.73	2334
CBZ	298-46-4		236.269	13.9 ^c	2.45	17.66
4-AAA	83-15-8		245.28	11.9 ^d	-0.13	500000

* Podaci za rastvorljivost u vodi i $\text{log } K_{OW}$ su preuzeti iz EPI priručnika V4.0 KOWWIN V1.68; pK_a (^a Sangster i dr., 1994; ^b Jones i dr., 2002; ^c Petrović i Barcelo 2007; ^d Rodriguez, 2010).

Sediment akvifera je različitog sastava i podzemne vode sadrže i rastvorljive, slaborastvorljive i nerastvorljive supstance koje utiču na potencijal za sorbiranje. Matriks sedimenta akvifera je pretežno negativno naelektrisan, tako da u zavisnosti od koncentracije supstance, osobina i polarnosti supstance zavisi da li će se sorbirati usled efekata jonske razmene, hemisorpcije ili fizičke sorpcije.

Površinska pojava sorbiranja može biti fenomen električnog privlačenja rastvorene supstance prema adsorbentu (matriksu akvifera), bilo privlačnosti tipa van der Waals-ove sile ili hemijske prirode. Ukoliko je sila privlačenja između rastvorene supstance i matriksa akvifera veća od sile privlačenja između supstance i rastvarača – vode, dolazi do sorbiranja usled efekta Waals-ove sile, hemisorpcije ili jonske izmene.

Ako adsorbat biva podvrgnut hemijskoj interakciji sa adsorbentom, ta pojava se naziva „hemijska“ adsorpcija, „aktivna“ adsorpcija ili „hemisorpcija“. Većina pojava adsorpcije je kombinacija tri oblika adsorpcije, tj. nekoliko sila, koje uslovljavaju različite vrste adsorpcije, često su u interakciji i utiču na koncentraciju određenog rastvorenog sredstva na razdelnoj površini.

Različita rastvorljivost farmaceutika se mora uzeti u obzir u odnosu na pH sredine u kojoj se farmaceutici nalaze. Supstance koje imaju veću rastvorljivost u vodi uglavnom se lakše transportuju u akvatičnoj sredini.

Većina farmaceutika su jonizujuć, tako da pH može imati uticaj na sorbiranje na matriksu sediment/voda gde do izražaja dolazi sorbiranje usled jonske izmene i hemisorpcije. Mora se napomenuti da su oscilacije pH vrednosti podzemnih voda su veoma male. U zavisnosti od vrednosti konstante disocijacije pK_a pojedini farmaceutici mogu biti u ravnoteži sa pH zemljišta.

Sorpcija acidičnih supstanci je zavisna od pH vrednosti sredine i uglavnom se acidične supstance nalaze u anjonskom obliku, tako da je sorpcija na sedimentu relativno mala. Prilikom manjih vrednosti pH dolazi do sorbiranja zbog većeg broja neutralnih komponenti, ali je vrednost pH u podzemnim vodama relativno stabilna (u opsegu od 6-8). Farmaceutici koji imaju veću vrednost pK_a podložniji su uticaju pH prilikom sorbiranja na sedimentu. Aciditet koji je određen funkcionalnom grupom supstance ima važnu ulogu prilikom hemisorpcije ili jonske izmene. Kada je vrednost pH iznad vrednosti konstante disocijacije (pK_a), hidrosilne grupe farmaceutika disosuju i molekuli postaju negativno naelektrisani čime dolazi do privlačenja sa pozitivno naelektrisanim česticama i jonima u akvatičnom matriksu sediment/voda. Pošto je matriks akvifera pretežno negativno naelektrisan, uglavnom može doći do odbijanja između negativno naelektrisanih supstanci i organske materije i matriksa sedimenta čime se smanjuje sorbiranje, a u pojedinim slučajevima i biodegradacija supstance.

2.2. SAMOPREČIŠĆAVAJUĆI POTENCIJAL AKVIFERA

Samoprečišćavajući potencijal akvifera je potencijal za poboljšanje inicijalnog kvaliteta vode filtracijom kroz akvifer, u funkciji vremena i dužine filtracije, uslova u akviferu i dinamike kretanja vode (Dimkić i Keckarević, 1990).

Postoje brojni procesi koji utiču na samoprečišćavajući potencijal aluvijalnih akvifera prilikom uklanjanja farmaceutika u podzemnim vodama. Pored konvektivnog transporta rastvorene materije, procesi samoprečišćavanja uključuju: disperzione procese, procese razmene količine supstance na matriksu sediment/voda, kao i degradacioni procesi koji rezultuju gubitkom rastvorene supstance u matriksu sediment/voda. U tabeli 2.7 su navedeni najvažniji procesi.

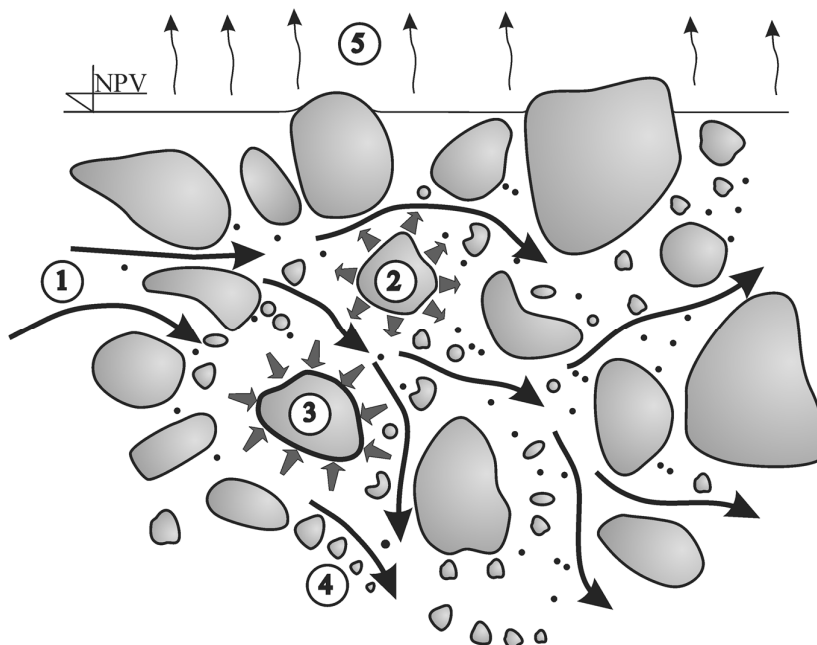
Tabela 2.7 Procesi samoprečišćavanja u akviferu (Dimkić, 2007)

Transport supstance tečnom fazom	Kovektivni transport rastvorene supstance	Konvekcija
	Disperzija/difuzija rastvorene supstance	Difuzija Disperzija
Transport supstance iz tečne u čvrstu fazu	Prelazak rastvorene supstance iz čvrste faze u tečnu fazu	Desorpcija Rastvaranje matriska sedimenta Prelazak čvrste faze u rastvor
	Prelazak rastvorene supstance iz tečne faze u čvrstu fazu	Fizička sorpcija Hemijska sorpcija Sedimentacija
	Degradacioni procesi	Biodegradacija Procesi oksido-redukcije Radioaktivno raspadanje supstance Isparavanje

Difuzija i disperzija su obuhvaćeni jednim članom. Međutim, disperzija je u prirodi izraženiji proces od difuzije, a model izražavanja difuzije (difuzioni zakon) ponekad ni približno ne odgovara onome što se stvarno događa u prirodi.

Član za sorpciju i desorpciju obuhvata više mogućih procesa:

- Fizičku sorpciju;
- Hemisorpciju;
- Jonsku razmenu;
- Rastvaranje (tzv. vetrenje) minerala.



Slika 2.3 Šematski prikaz raznih procesa prenosa i razgradnje supstance: 1. Prenošnje rastvorene supstance putem konvekcije, disperzije, difuzije; 2. Prenos supstance iz čvrste faze u rastvor – procesi desorpcije, rastvaranja materijala akvifera, prelaska nerastvorene supstance u rastvor; 3. Proces prelaska supstance iz tečne faze na materijal akvifera – fizičko sorbiranje, hemijsko sorbiranje, taloženje; 4. Proces razgradnje supstance – biodegradacija, radioaktivno raspadanje, redukciono-oksidacioni procesi izvan procesa biološke degradacije; 5. Isparavanje (Dimkić, 2007).

Član koji odražava degradaciju materije može da predstavlja više procesa:

- Biodegradaciju;
- Radioaktivno raspadanje;
- Hemijske oksido-redukcione procese;
- Isparavanje, i dr.

Navedeni procesi zavise od mnoštva okolnosti i uslova koji određuju tok i brzinu i prečišćavajuće efekte filtracije kroz podzemlje:

- Sadržaj supstance u rastvoru i prirodu sorbenta;
- Sadržaj supstance istaložene ili sorbirane na materijalu;
- Uslove u rastvoru (rastvoreni kiseonik, pH, temperatura i dr.);
- Mikrobiološke agense i njihovu aktivnost;
- Mineralošku prirodu sorbenta (materijal akvifera).

Standardni izdvojeni parametri sredine, važni za proces prečišćavanja filtracijom vode kroz akvifer su:

- U tečnoj fazi: pH, sadržaj rastvorenog kiseonika, redoks potencijal, stepen zasićenosti rastvora određenom supstancom i drugo;
- U akviferu: mineraloški sastav, granulometrijski sastav, poroznost i drugo.

Pored navedenih parametara od velikog značaja je i temperatura, a određeni značaj imaju i neki drugi parametri.

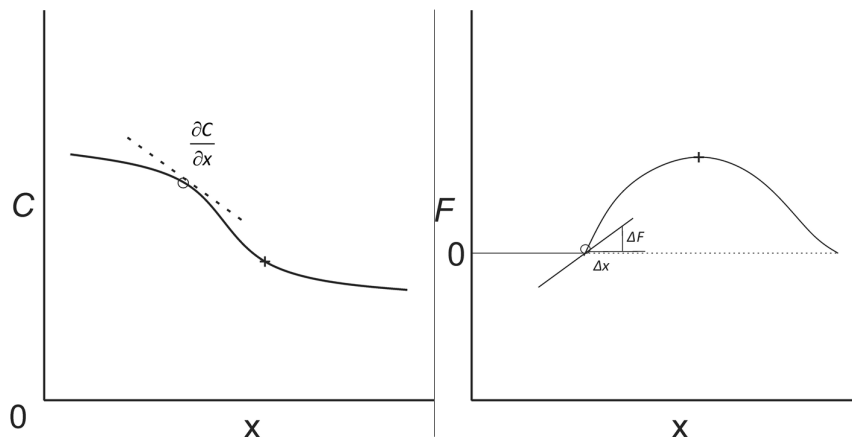
2.2.1 Difuzija

Razlika koncentracije u dve tačke standardnog rastvora će se izjednačiti tokom vremena, kao posledica nasumičnog Braunovog kretanja molekula (Appelo i Postma 2005). Kretanje molekula usled procesa difuzije se opisuje Fik-ovim zakonom. Prvi Fik-ov zakon opisuje fluks supstance u odnosu na gradijent koncentracije:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

Gde je: F -fluks koncentracije (mol/s/m^2); D -koeficijent difuzije (m^2/s); C -koncentracije supstance (mol/m^3).

Slika 2.4 ilustruje zavisnost fluksa od koncentracije. Difuzija utiče na promenu koncentracije u odnosu na x-osu, tako da je proces difuzije vremenski zavistan.



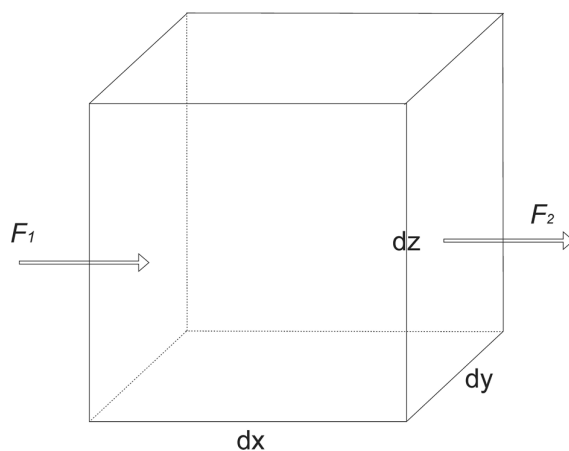
Slika 2.4 Pojava difuzije kao rezultat gradijenta koncentracije (Appelo i Postma 2005)

Promena koncentracije može biti izražena na osnovu masenog balansa kroz elementarnu zapreminu (Slika 2.5), tako da je masa koja ulazi u elementarnu zapreminu sa leve strane:

$$F_1 \cdot dzdy = -D \frac{\partial C}{\partial x} dzdy \quad (2.2)$$

Dok je masa koja izlazi iz elementarne zapremine sa desne strane:

$$F_2 \cdot dzdy = \left(F_1 + \frac{\partial F}{\partial x} dx \right) dzdy = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} dx \right) dzdy \quad (2.3)$$



Slika 2.5 Promena koncentracije u elementarnoj zapremini kao rezultat difuzije

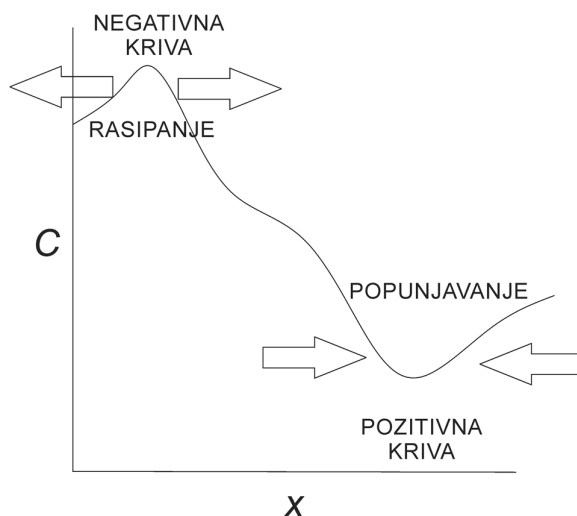
Promena u broju molova M u elementarnoj zapremini je rezultat razlike:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = (F_1 - F_2) \cdot dzdy = \left(-D \frac{\partial C}{\partial y} + D \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \right) dzdy = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx dz dy \quad (2.4)$$

Deljenjem sa zapreminom dobija se promena koncentracije ($\delta C = \delta M / (dx \cdot dy \cdot dz)$), tako da se dobija jednačina koja definiše Fik-ov drugi zakon difuzije:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

Jednačina (2.4) pokazuje da je nivo promene koncentracije proporcionalan krivi proboja koncentracije u odnosu na pređeni put. Ako do promene koncentracije dolazi naglo u dve susedne tačke promene, tada se koncentracija menja brzo u toku vremena. U tački gde je kriva koncentracije pozitivna (Slika 2.6), promena koncentracije je pozitivna i teži ka ravnotežnom stanju. U tački gde je kriva koncentracije negativna (Slika 2.6), promena koncentracije je negativna i teži uspostavljanju ravnoteže. Ako kriva koncentracije opada linearno sa povećanjem razdaljine, tada je koncentracija konstantna, pošto je dotok supstance isti kao i oticaj supstance (Atkins i de Paula, 2006).



Slika 2.6 Distribucija koncentracije usled difuzije, negativna kriva-popunjavanje krive koncentracije; pozitivna kriva-rasipanje koncentracije (Atkins i de Paula, 2006)

Difuzija sa konvekcijom

Transport čestica supstance usled kretanja struje fluida naziva se konvekcija (Atkins i de Paula, 2006). Ako se na trenutak zanemari difuzija, tada je fluks koncentracije supstance kroz površinu A , u intervalu vremena Δt i brzine kretanja v izražen sledećom jednačinom:

$$J = \frac{CA\Delta v}{A\Delta t} = cv \quad (2.6)$$

Gde je: J -konvektivni fluks mol/s/m², A – površina (m²); Δt -promena vremena (s); v -brzina (m/s); C -koncentracije supstance (mol/m³).

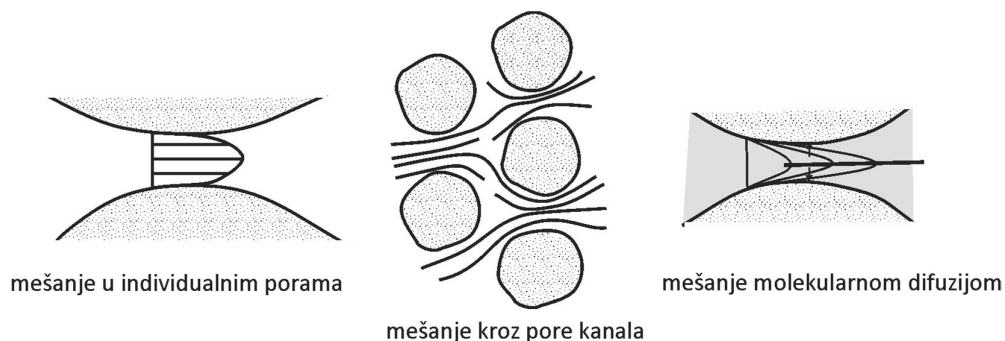
Kada se zajedno javljaju konvekcija i difuzija, ukupna promena koncentracije u određenom domenu predstavlja sumu dva efekta (Bear, 1972; Boreli, 1981):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.7)$$

2.2.2 Disperzija

Disperzija je fizički proces mešanja vode u kojoj je rastvorena materija, pri čemu dolazi do odstupanja distribucije molekula (koncentracije) rastvorene supstance od one koju bi ostvarili da se kreću prosečnom brzinom kojom se kreće tečnost rastvarač (voda).

Tokom tečenja, podzemna voda je primorana da se kreće oko čestica matriksa akvifera (Slika 2.7), usled čega dolazi do rasprostiranja koncentracije supstance u prostoru i vremenu.



Slika 2.7 Proces disperzije u mikrorazmeri (Freeze i Cherry, 1979)

U mikrorazmeri do disperzije dolazi zbog:

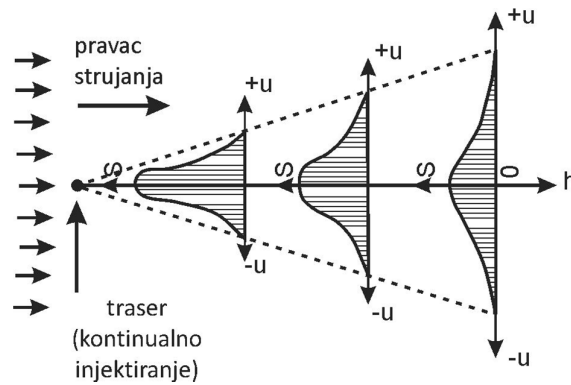
- Odstupanja mikrobrzina od prosečne brzine vode;
- Mikrodiskontinualne prirode medijuma (granule klastičnog materijala);
- Zbog raznovrsnosti rasporeda filtracionih kanala i mikrokanala.

Pored navedenih razloga, koji se svode na mehaniku fluida homogenih osobina i rastvorenu supstancu koja se kreće kao traser, u praksi se javljaju i drugi razlozi za disperziju:

- Varijacije u osobinama tečnosti (na primer, gustina i viskoznost);
- Promena u ponašanju rastvorene materije zbog fizičko-hemijskih procesa u okviru tečne faze;
- Interakcije između tečnosti i matriksa tla.

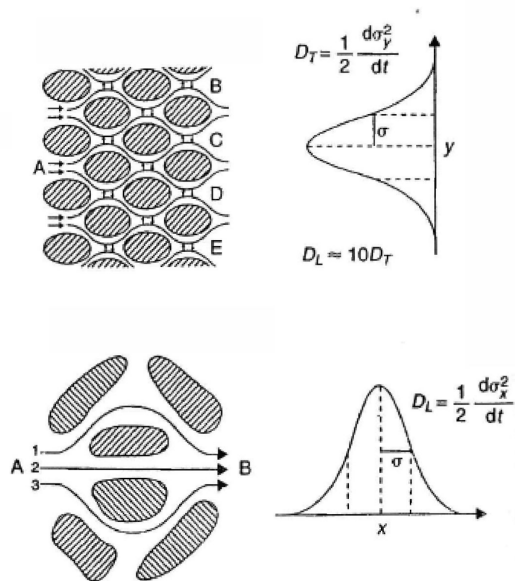
Za slučaj proračuna rasprostiranja rastvorene supstance u podzemnim vodama, uobičajeno je da difuzija i disperzija budu obuhvaćeni jednim, disperzionim članom. Opravdanost primene ovakvog postupka se, generalno, povećava sa izraženijom homogenošću medijuma, kao i za manje razmere zahvaćene oblasti i manje brzine tečenja podzemnih voda.

U laboratorijskim uslovima uz ispitivanje jednorodnog, kvazi-homogenog sastava skeleta materijala na kome se sprovodi eksperiment, može se opisati pojava disperzije za koju važi prvi Fik-ov zakon za difuziju (2.1).



Slika 2.8 Varijacije u koncentraciji trasera (Bear, 1972)

Što je više materijal medijuma bliži jednorodnom, a fluid bliži idealnom neviskoznom fluidu, bez reakcija sa materijalom i rastvorenom inertnom materijom, to je opravdanija primena jednačine (2.1) za opis procesa hidrodinamičke disperzije.



Slika 2.9 Longitudinalna i transverzalna disperzija u mikro-razmeri (Appelo i Postma, 2005)

Disperzija koja se odvija u pravcu toka naziva se longitudinalna disperzija, a disperzija koja se odvija u pravcu upravno na tok transverzalna disperzija. Koeficijenti disperzije su: koeficijent longitudinalne disperzije D_L odnosno koeficijent transverzalne disperzije D_T , pri čemu je $D_L \gg D_T$, odnosno D_L je za oko jedan red veličine veći od D_T (Boreli, 1981).

Iako je fizički proces disperzije drugačiji od procesa difuzije. Matematički se koristi Fik-ov zakon kako bi se kvantifikovala disperzija, kombinovanjem difuzije i reaktivnog transporta (Bear, 1972):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial q}{\partial t} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

Jednačina (2.8) sadrži tri člana, prvi član se odnosi na advektivni tok, drugi član se odnosi na hemijske reakcije dok se treći član odnosi na disperziju. D_L se naziva i hidrodinamički koeficijent disperzije.

2.2.3 Sorbiranje

Sorpcija je jedan od najvažnijih samoprečišćavajućih procesa prilikom filtracije vode kroz poroznu intergranularnu sredinu. Sorpcija u izdani je vezivanje supstance rastvorene u vodi za čestice materijala tla (Dimkić, 2007). Čestice materijala koje vezuju rastvorenu supstancu nazivaju se sorbent, dok se supstanca koja biva vezana za sorbent naziva sorbat.

Što je granulometrijski sastav krupnozrniji, sa dominacijom minerala SiO_2 i karbonata, sve više dominira pojava adsorpcije nad apsorpcijom. Adsorpcija je dominantna i u slučajevima pojedinih glina (kaolinit). Gline, koje poseduju sposobnost širenja kristalne rešetke, pokazuju sklonost ka apsorpciji (mineral montmorionit).

Sorbiranje zavisi od:

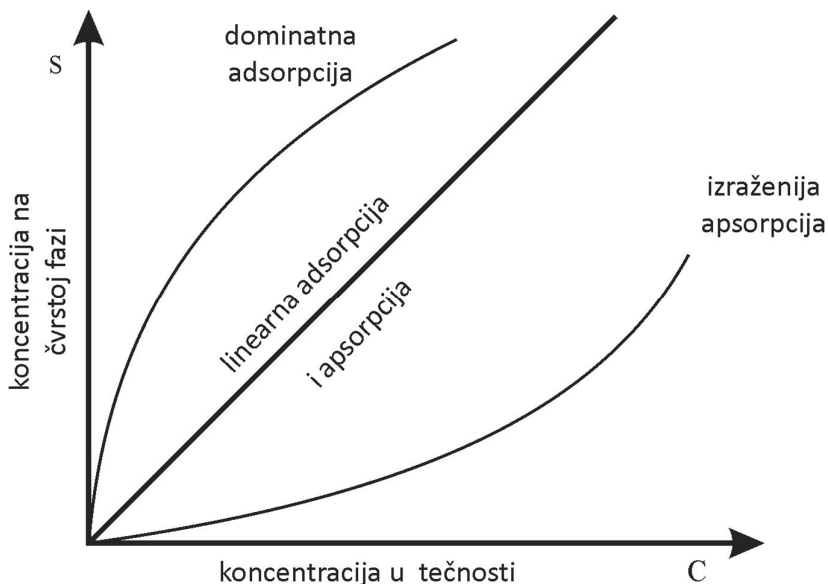
- Prirode sorbenta;
- Prirode sorbata;
- Afinitet sorbata prema sorbentu;
- Hidrofilnosti ili hidrofobnosti rastvora.

Sorbiranje je više izraženo kada su prirode sorbenta i sorbata odgovarajuće (pozitivno naelektrisan sorbat i negativno naelektrisan sorbent). Hidrofilnost ili hidrofobnost sorbata je izuzetno bitna za proces sorbiranja. Hidrofobne supstance su lakše sorbljive od hidrofilnih supstanci.

Ravnoteža rastvora zavisi od nekoliko faktora kao što su: priroda rastvorene materije, jonski sadržaj u vodi, pH rastvora, temperatura i dr. Takođe, može se desiti da je rastvorljivost određene supstance veća unutar sitnijih pora–strukture skeleta tla, nego u rastvoru u većim porama, tako da dolazi do pojave apsorpcije.

Sorbiranje može biti jednoslojno i višeslojno. Na osnovu prirode i načina sorbiranja, postoji više formulisanih modela sorpcije. Kao i svi procesi, sorpcija se takođe odlikuje određenom kinetikom.

Da li sorpciju pri razmatranju možemo tretirati kao trenutnu razmenu rastvor-čvrsta faza ili ne, zavisi od brzine sorbiranja, kao i od razmere problema i efekata koji se prate.



Slika 2.10. Tipovi sorpcije: apsorpcija i adsorpcija (Weber, 1972)

Pojedine supstance se sorbiraju i ne razgrađuju. Često je veoma značajna sprega fenomena sorpcija-biohemijska razgradnja. Mehanizmi i kinetika razgradnje materije, sorbirane na materijalu, ne moraju biti identični mehanizmima u rastvoru. Kod slučajeva akcidentnog zagađenja, sorbiranje predstavlja izuzetno značajan fenomen u pravcu smanjenja brzine napredovanja fronta zagađujuće supstance. U slučaju dugotrajnog unosa rastvorenih supstanci u izdan, za samoprečišćavanje je bitno zajedničko dejstvo dva procesa: sorpcije i degradacije (Dimkić, 2007).

Molekuli i atomi mogu da se vežu za površinu čestice: fizičkom sorpcijom, jonskom izmenom ili hemisorpcijom. Fizička sorpcija je posledica van der Waals- ovih sila.

Uzroci i vrste sorbiranja

Prva primarna sila adsorpcije može biti posledica hidrofobne (bez sklonosti prema rastvoru) prirode rastvorene supstance u odnosu na konkretan rastvarač, odnosno velikog afiniteta rastvorene supstance prema čvrstoj materiji. Stepem rastvorljivosti supstance koja se rastvara daleko je najznačajniji činilac pri utvrđivanju intenziteta prve od dve sile. Stepenom rastvorljivosti može se smatrati stepen hemijske kompatibilnosti sistema rastvarača i supstance koja se rastvara.

Što supstanca ima veću sklonost prema sistemu rastvarača, što je hidrofilnija u slučaju vodenog rastvora, to postoji manja verovatnoća da će se kretati prema razdelnoj površini radi adsorpcije. Nasuprot tome, kod hidrofobne supstance, bez sklonosti prema vodi, postoji veća verovatnoća da će biti adsorbovana iz vodenog rastvora. Veliki broj organskih zagađujućih supstanci poseduje molekularnu strukturu koja sadrži i hidrofilne i hidrofobne grupe.

U tom slučaju hidrofobni deo molekula je sklon dejstvu na površini i adsorpciji, dok hidrofilni deo nastoji da ostane u fazi rastvora, ukoliko je to ikako moguće. Karakter supstance uslovljava usmerenje molekula na površini, tj. hidrofobni deo se adsorbuje na površini, a hidrofilni deo se usmerava ka fazi rastvora.

Adsorpcija prve vrste spada u domen jonske razmene i često se naziva adsorpcijom „razmene“. Kao što i sam izraz ukazuje, adsorpcija razmene je proces u kome se joni jedne supstance koncentrišu na nekoj površini usled elektrostatičkog privlačenja naelektrisanog mesta na toj površini.

Druga primarna pogonska sila adsorpcije posledica je afiniteta rastvorene supstance prema čvrstoj materiji. Površinska pojava može biti fenomen električnog privlačenja rastvorene supstance prema adsorbentu, bilo privlačnosti tipa van der Waals-ove sile, ili hemijske prirode.

Adsorpcija koja se javlja kao posledica dejstva van der Waals-ovih sila obično se naziva „fizičkom“ adsorpcijom i termin se najčešće koristi za slučajeve kada se adsorbovani molekul ne fiksira za konkretno mesto na površini, već ima slobodu kretanja unutar razdelne površine. Adsorpcija ove vrste ponekad se naziva „idealnom“ adsorpcijom.

Ako adsorbat biva podvrgnut hemijskoj interakciji sa adsorbentom, ta pojava se naziva „hemijskom“ adsorpcijom, „aktivnom“ adsorpcijom ili „hemisorpcijom“. Smatra se da „hemijski adsorbovani“ molekuli nisu slobodni da se kreću na površini ni unutar razdela.

Većina pojava adsorpcije je kombinacija tri oblika adsorpcije, tj. nekoliko sila, koje uslovljavaju različite vrste adsorpcije, često su u interakciji i utiču na koncentraciju određenog rastvorenog sredstva na razdelnoj površini.

Adsorpcione izoterme

Adsorpcija prouzrokuje izdvajanje rastvorenih supstanci iz vode i njihovu koncentraciju na površini čvrste materije, sve do postizanja dinamičke ravnoteže sa površinom. Skup tačaka (C , S) koji definiše odnos koncentracija u tečnoj (C) i na čvrstoj fazi (S) za uslove dinamičke ravnoteže, pri određenoj temperaturi, naziva se izoterma adsorpcije.

Najpoznatije izoterme koje se vrlo često koriste u adsorpciono -desorpcionim analizama su: Linearna, Langmuirova, Freundlichova, Temkinova, Brunauer–Emmett-Tellerova (BET) i Dubininova izoterma. Prve tri su uveliko zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske adsorpcije tako da su prikazane u okviru doktorske disertacije, dok se BET i Dubininova izoterma uglavnom koriste pri opisivanju adsorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima.

Oblik izoterme zavisi od prirode adsorbenta, adsorbata i rastvora. Obično se količina adsorbovane supstance po jedinici težine adsorbenta povećava sa povećanjem koncentracije u tečnoj fazi. Ovo povećanje ne mora biti linearno.

Linearni adsorpcioni model

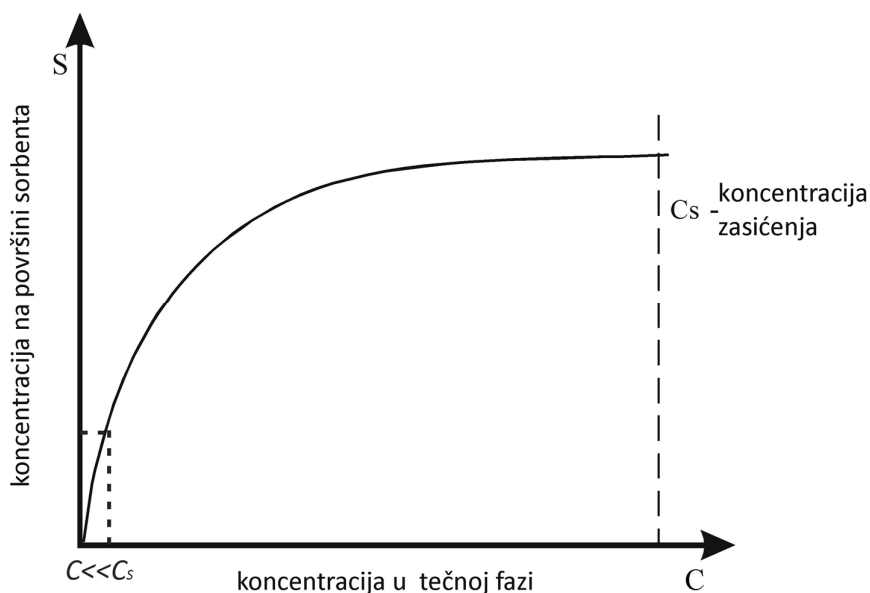
Najjednostavniji matematički model za opisivanje sorpcije je linearni model ravnotežne raspodele:

$$S = K \cdot C \quad (2.9)$$

Pri čemu koeficijent raspodele sediment/voda, K (ml/g), predstavlja ukupnu meru vezivanja jedinjenja za sediment i predstavlja odnos koncentracije jedinjenja vezanog za čvrstu fazu sedimenta, S (ng/g) i njegove koncentracije u vodi u stanju ravnoteže, C (ng/ml).

Langmuirov adsorpcioni model

Langmuirov model pretpostavlja jednoslojnu adsorpciju. Grafički, Langmuirova izoterma je oblika koji je prikazan na slici 2.11.



Slika 2.11 Tipična izoterma adsorpcije na Langmuirovom modelu (Weber, 1972)

Langmuirov model zasnovan je na pretpostavkama da maksimalna adsorpcija odgovara zasićenom sloju molekula rastvorene supstance na površini adsorbata, da je adsorpciona energija konstantna i da ne dolazi do migracije adsorbata u ravni površine.

Langmuir je izveo funkciju koja opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine molekulima supstance adsorbovanim iz tečne faze pri konstantnoj temperaturi.

Langmuirov adsorpcioni model je predstavljen jednačinom (Webber, 1972):

$$S = \frac{S_0 \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (2.10)$$

Gde je: C (ng/ml) ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, S (ng/g) ravnotežni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat, K_L (ml/g) Langmirova ravnotežna konstanta, S_0 (ng/g) teorijski monoslojni saturacioni kapacitet.

Linearizacijom jednačine (2.10), dobija se linearni oblik:

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{S_0 K_L} + \frac{C}{S_0} \quad (2.11)$$

Grafički prikaz C/S u funkciji C daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom i presekom ordinate. Jednu od najznačajnijih karakteristika Langmirove adsorpcione izoterme predstavlja bezdimenziona konstanta nazvana separacioni faktor (R_L , u literaturi se još naziva i ravnotežni parametar) koji je definisan (Bulut i dr., 2008):

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (2.12)$$

Vrednost konstante R_L određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrednosti izoterma može biti nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$) (Bulut i dr., 2008).

Shvatanje procesa reverzibilne adsorpcije je po Langmuirovoj zamisli matematički izraženo u obliku jednačine koja se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Na površini adsorbensa postoji tačno definisan broj lokalizovanih adsorpcionih centara;
- Svaki adsorpcioni centar može vezati samo jednu česticu;
- Energetsko stanje adsorbovanih čestica je identično za sve adsorbovane čestice bez obzira na položaj u prostoru ili stanje susednog adsorpcionog centra.

Navedeni pristup podrazumeva da je površina adsorbensa ravna i homogena i da su interakcije među česticama adsorbata zanemarljive. Pri eksperimentalnom izučavanju adsorpcije, Langmuirova izoterma pokazuje tri karakteristične forme, i to, linearni deo zavisnosti stepena pokrivenosti od pritiska supstance u tečnoj fazi u oblasti niskih pritisaka, krivolinijski deo u oblasti umerenih pritisaka, asimptotsku težnju ka izvesnom maksimalnom stepenu pokrivenosti u oblasti visokih pritisaka. Maksimalna vrednost odgovara situaciji kada je površina potpuno pokrivena, pa je stepen pokrivenosti jednak jedinici (Foo i Hameed, 2010)

Za model sorpcije po Langmuiru, za male koncentracije u rastvoru, gde je $K_L \cdot C \ll 1$, sledi (Dimkić, 2007):

$$S = S_0 \cdot K_L \cdot C \quad (2.13)$$

Navedena činjenica je veoma važna pošto se u akvatičnoj sredini, a posebno u podzemnim vodama, ispitivani farmaceutici se javljaju u veoma malim koncentracijama, tako da za farmaceutike gotovo uvek važi linearni model sorpcije.

Za značajne koncentracije (praktično dopunjen ceo sloj adsorbata), gde je $K_L \cdot C \gg 1$, jednačina Langmuira teži graničnoj vrednosti, kada:

$$S \rightarrow S_0 \quad (2.14)$$

Langmuirova jednačina se koristi za sorbiranje na granulisanom aktivnom uglju. Međutim, može biti i dobra osnova za model sorbiranja u prirodnim sistemima, pa i u akviferu prilikom primene metoda veštačke infiltracije.

Freundlich-ov model sorpcije

Empirijski model koji se koristi za opisivanje sorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentu jeste nelinearna Freundlich-ova izoterma (Delle Sita, 2000; Foo i Hameed, 2010):

$$S = K_f \cdot C^{1/n} \quad (2.15)$$

ili logaritamski oblik:

$$\log S = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (2.16)$$

Gde je: S – količina sorbovane supstance (ng/l), izračunata iz razlike početne koncentracije, C_0 i ravnotežne koncentracije C , $C: A = (C_0 - C)$, C_0 – početna koncentracija supstance u rastvoru (ng/ml), C – ravnotežna koncentracija supstance u rastvoru (ng/ml), K_f – Frojndlihova konstanta (jedinice za K_f zavise od jedinica u kojima se izražavaju S i C , npr. $\text{ng}^{1-1/n} \text{ml}^{(1/ng)-1}$), $1/n$ – Frojndlihov eksponent.

Freundlich-ova izoterma se koristi pri niskim koncentracijama vodenih rastvora i u situacijama kada površina sorbenta nije energetski homogena (Delle Sita, 2000).

Freundlich-ov eksponent, $1/n$, ukazuje na energetsku heterogenost površine, odnosno na različitost slobodnih energija za sorpciju organskog jedinjenja na različitim komponentama heterogenog sistema. Razlikuju se tri slučaja vrednosti eksponenta n :

- Kada je $1/n = 1$, izoterma je linearna i slobodna energija sorpcije je ista pri svim koncentracijama sorbata. U slučajevima kada je $n = 1$, K_f je jednako K pa jednačina (14) postaje linearna. Navedena hipoteza omogućava računanje koeficijenta sorpcije, K , kojim se definiše kapacitet sorpcije ($C = 1 \text{ ng/ml}$) (Delle Sita, 2000; Sukul i dr., 2008);
- Kada je $n < 1$ ($1/n > 1$), izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije;
- Kada je $n > 1$ ($1/n < 1$), izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste i slobodna energija za dalju sorpciju.

Konstante K_f i $1/n$ određuju se iz linearnog oblika Freundlich jednačine (2.16), tačnije iz grafika zavisnosti prikazane datom jednačinom, pri čemu se K_f računa iz odsečka, a nagib predstavlja odnos $1/n$.

2.2.4 Jonska izmena

Materijal intergranularnog akvifera, koji poseduje čestice koloidnih veličina, poseduje i sposobnost apsorpcije jonskom izmenom. Koloidni deliци mogu biti veličine 10^{-3} - 10^{-6} mm. Ovde su veoma bitne čestice glinovitih minerala. Navedene čestice su velike u poređenju sa veličinom malih molekula, ali dovoljno male da sile na granicama njihovih dodirnih površina umnogome određuju njihovo ponašanje.

Sedimenti, koji su na prvi pogled sastavljeni od čistog peska ili šljunka, mogu imati značajan sadržaj koloida. Proces jonske izmene u akviferu je skoro isključivo ograničen na koloidne deliци, jer oni imaju snažan elektrostatički naboj u odnosu na svoju površinu. Naboj je, generalno, negativan, a kao rezultat, bivaju privučeni pozitivni joni iz rastvora. Joni mogu biti zamenjeni kroz proces jonske izmene.

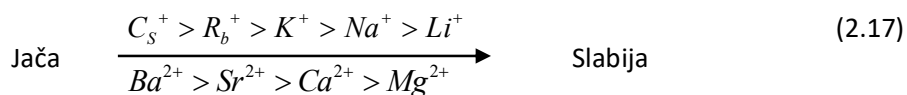
Postoji više grupa glinovitih, alumosilikatnih minerala. Mogu se podeliti na grupe kaolinita, ilita, montmorionita i hlorita. Podela glinovitih materijala se može uprostiti i na dve velike grupe: jedna, kod koje je odnos silicijuma i aluminijuma 1:1 (-Si-Al-Si -Al), i druga kod koje je ovaj odnos 2:1 (-Si-Al-Si -Si -Al). Kod grupe gde je odnos 1:1 (kaolinit) slojevi su relativno slepljeni, tako da ostaje mali međuprostor, te je njihov kapacitet za sorpciju manji nego kod grupe 2:1. Druga grupa (2:1 – montmorionit) ima ređu kristalnu rešetku, tako da lakše može sorbirati organska jedinjenja. Organski molekuli, neorganski joni i voda mogu da uđu u međuslojne šupljine sa obe strane, što znatno povećava kapacitet sorbiranja.

Glinoviti minerali po svojoj površini imaju uglavnom Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ili Mg^{2+} jone, koji mogu biti zamenjeni jonima sa većim afinitetom ka sorbiranju.

Glinoviti minerali, s obzirom na njihov hemijski sastav, električno punjenje i kristalnu strukturu, imaju i različit kapacitet katjonske-jonske izmene.

Kapacitet katjonske izmene za glinu izuzetno visok i kapacitet katjonske izmene zavisi od sastava gline. Velike su razlike u kapacitetu katjonske izmene za različite minerale.

Za teške metale, u odnosu na glinovite minerale, postoji utvrđeni afinitet ka sorbiranju jonskom izmenom, za jedno i dvovalentne katjone, od jačeg ka slabijem (Freeze i Cherry, 1979):



Viševalentni joni imaju veći afinitet ka adsorpciji, mada afinitet jona zavisi i od prirode sorbenta, kao i od koncentracije u rastvoru. Afinitet za jonsko izmenjivanje raste sa smanjenjem hidratisanog prečnika jona. Reakcija jonske izmene zavisi i od početnog stanja adsorbovanih jona (koji se izmenjuju) na površini sorbata, kao i njihovih koncentracija u rastvoru (Dimkić, 2007).

2.2.5 Biodegradacija

Ponašanje organskih supstanci u podzemnim vodama zavisi od prisutne mikroflore, koja se kasnije menja, kao i od osobina matricnog sedimenta. Sam matricni sediment može da modifikuje strukturu organskog jedinjenja, a menja se i nivo organskih i neorganskih nutrijenata za mikrofloru, modifikuje se pH vrednost, zadržavaju se mikroorganizmi i postoji uticaj na aktivnost vanćelijskih enzima.

Biohemijska degradacija sorbirane supstance se ne mora odvijati istim mehanizmima i dinamikom kao u rastvoru. Ponekad je degradacija (na sorbentu) inhibirana. Pre svega, degradacija malih molekula je intracelularni enzimski proces, što podrazumeva transport molekula kroz ćelijski zid. Zatim, i kod ekstracelularnih mehanizama enzimske razgradnje posebno je važna aktivnost enzima, koja se menja u prisustvu glinovitih materijala. Promena enzimske aktivnosti je uslovljena, prisustvom neorganskih komponenti (metalnih jona), koji mogu biti vezani za materijal nekim od navedenih mehanizama, ili mikro-okolinom enzima (pH sredine). Sorbirane molekule koriste različiti mikroorganizmi kao izvor ugljenika, azota, drugih hranljivih elemenata ili energije, tako da se jedinjenja transformišu određenom kinetikom, ali приметnom brzinom destrukcije. Niz proteinskih supstanci, adsorbovanih na sedimentima, podleže hidrolitičkim reakcijama od strane mikroorganizama.

Za definisanje brzine uklanjanja supstrata (biorazgradljivih supstanci) uglavnom se koriste dva osnovna pristupa. Oba se zasnivaju na relacijama koje su već primenjivane u fermentacionim industrijskim procesima.

Prvi pristup koristi Monod-ov izraz za kinetiku mikrobiološkog rasta, dok drugi pristup koristi modifikovanu hemijsku kinetiku (Eckenfelder) i analitičke izraze, izvedene iz Michaelis-Menten-ove empirijske relacije za brzinu potrošnje supstrata od strane mikroorganizama (Appelo i Postma, 2005).

Biohemijska kinetika i kinetika mikrobiološkog rasta

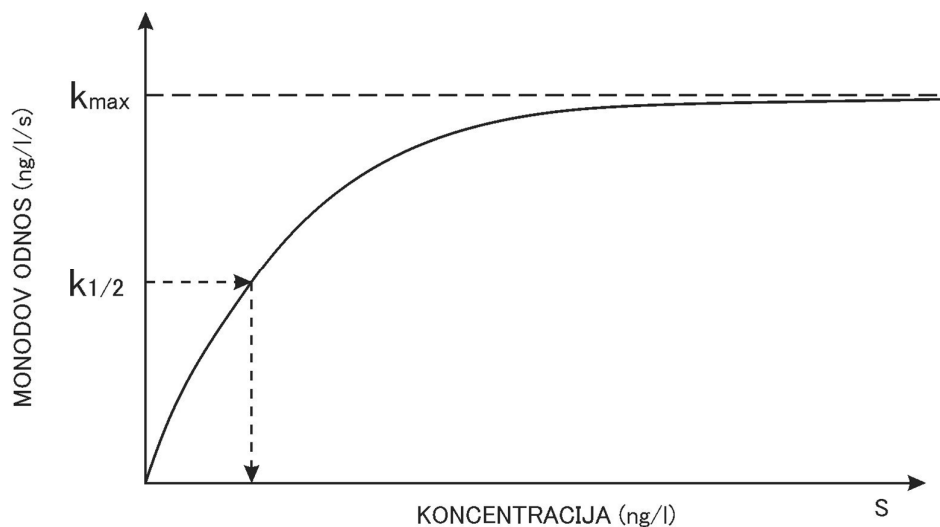
Monodova jednačina

Monodova jednačina povezuje rast mikroorganizama sa koncentracijom supstrata, odnosno brzinu proizvodnje biomase:

$$\frac{dS}{dt} = R_{MONOD} = -k_{max} \frac{S}{k_{1/2} + S} \quad (2.18)$$

Gde je: S -koncentracija supstance koja se razgrađuje (ng/l); t -vreme (s); k_{max} -maksimalni nivo razgradnje (ng/l/s); $k_{1/2}$ -konstanta polusaturacije (ng/l).

Nivo degradacije predstavlja polovinu od maksimalnog nivoa degradacije kada je koncentracija biorazgradive supstance (S) jednaka konstanti $k_{1/2}$. Monodova jednačina zavisi od koncentracije S i vrednosti $k_{1/2}$, kao što je prikazano na slici 2.12.



Slika 2.12 Zavisnost specifične brzine rasta biomase od koncentracije supstrata Appelo i Postma, 2005)

Kada je koncentracija S mala, $S < k_{1/2}$ monodova odnos raste. Kada su koncentracije veće, $S > k_{1/2}$ monodov odnos se manje povećava i postaje sve manje zavistan od koncentracije S . Monodova jednačina se odnosi na model bakterijskog metabolizma, dok se S odnosi na koncentraciju supstrata koju koriste bakterije za svoj metabolizam. Pri niskim koncentracijama supstrata, bakterije koriste supstrat proporcionalno koncentraciji, dok pri visokim koncentracijama supstrata, potrošnja supstrata je ograničena na količinu koju mogu da potroše bakterije, pošto enzimi i ostali nutrijenti predstavljaju ograničavajući faktor.

Tako da kada je S zanemarivo u odnosu na $k_{1/2}$, jednačina (2.18) se menja:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k_{\max}}{k_{1/2}} S \quad (2.19)$$

Tako da Monodov odnos postaje odnos prvog reda u na S .

Kada je $k_{1/2}$ malo u odnosu na S , jednačina (2.18) se menja:

$$\frac{dS}{dt} = -k_{\max} \quad (2.20)$$

Tada Monodova jednačina prelazi u jednačinu nultog reda u odnos na S , te koncentracija S pada linearno sa vremenom.

Michaelis-Mentenova jednačina

Funkcionisanje Monodove jednačine se odnosi uticaj enzima u ćeliji mikroorganizama koji se vezuju za supstance i pokreću reakcije. Uzimajući enzim E , koji se vezuje za S , i tako nastaje kompleks ES , i ako se pretpostavi da reakcija zavisi u potpunosti od koncentracije ES dobija se:

$$\frac{dS}{dt} = -kES \quad (2.21)$$

Ako se ES izrazi kao ukupna koncentracije enzima i koncentracija supstrata S :

$$E + S \leftrightarrow ES; K_{ES} = \frac{[ES]}{[E][S]} \quad (2.22)$$

Dok je ukupna koncentracije enzima E_t :

$$E_t = \frac{ES}{K_{ES} \cdot S} + ES = ES \left(\frac{1}{K_{ES} \cdot S} + 1 \right) \quad (2.23)$$

Na kraju se dobija *Michaelis-Mentenova* jednačina:

$$ES = \frac{E_t \cdot K_{ES} \cdot S}{1 + K_{ES} \cdot S} = \frac{E_t \cdot S}{(K_{ES})^{-1} + S} \quad (2.24)$$

Kombinacijom jednačine (2.18) i jednačine (2.23) dobija se:

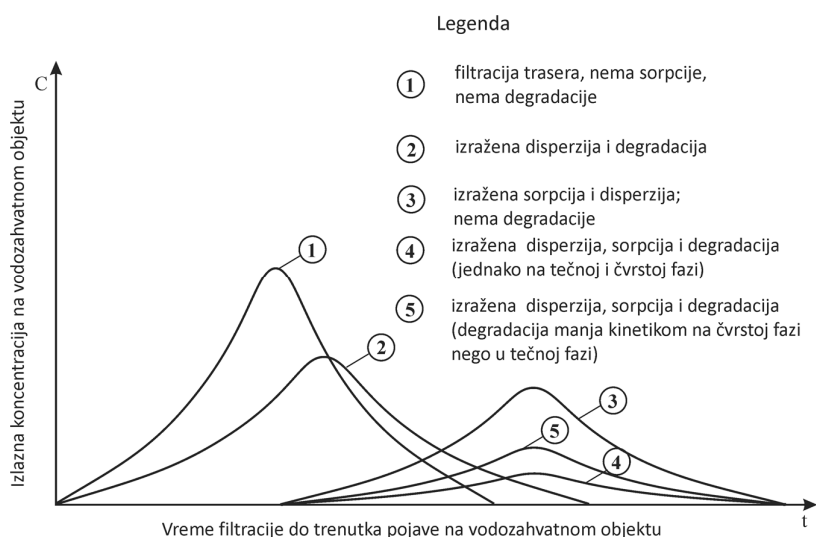
$$\frac{dS}{dt} = \frac{-k \cdot E_t \cdot S}{(K_{ES})^{-1} + S} \quad (2.25)$$

U odnosu na jednačinu (2.18) može se primetiti da konstanta polusaturacije $K_{1/2}$, jednaka inverznoj konstanti asocijacije K_{ES} , u jednačini (2.24) (Appelo i Postma, 2005).

2.2.6 Sadejstvo samoprečišćavajući procesa tokom obalske filtracije

U prirodi se razlikuju dva osnovna slučaja transformacije ulaznog kvaliteta podzemne vode: slučaj u kome je kvalitet vode praktično konstantan – „kontinualni unos” i slučaj kada dolazi do nagle i značajne promene kvaliteta vode (akcidentno zagađenje – “paketni unos”).

Kod „paketnog” unosa (Slika 2.13) i filtracije rastvorene supstance, disperzija je sve izraženiji proces što je unos rastvorene supstance kraći.



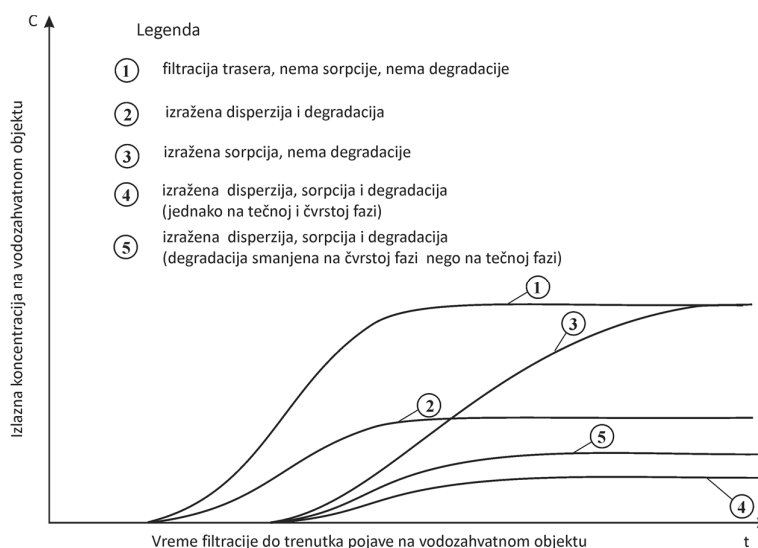
Slika 2.13 Sadejstvo različitih procesa – tipične krive izlaznih koncentracija (na vodozahvatnom objektu) za slučaj „paketnog” unosa supstance u akvifer (Dimkić, 2007).

Početni uslovi infiltracije supstance su:

$$\begin{aligned} t < t_1 &\rightarrow C = 0 \\ t_1 < t < t_2 &\rightarrow C = C_0 \\ t > t_2 &\rightarrow C = 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Gde je t – vreme (s), C -koncentracija rastvorene supstance (kg/m^3).

Kod “kontinualnog” unosa rastvorene supstance najveći značaj dobija proces degradacije, preciznije, kombinacija procesa sorpcije i degradacije (Slika 2.14). U slučaju kontinualnog unosa rastvorene supstance disperzija gubi značaj, a takođe na određeni način i sorpcija, ukoliko nije u sadejstvu sa degradacijom.



Slika 2.14 Sadejstvo različitih procesa – tipične krive izlaznih koncentracija (na vodozahvatnom objektu) za slučaj „kontinualnog” unosa supstance u akvifer (Dimkić, 2007).

Početni uslovi infiltracije materije su:

$$\begin{aligned} t < t_1 &\rightarrow C = 0 \\ t \geq t_1 &\rightarrow C = 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

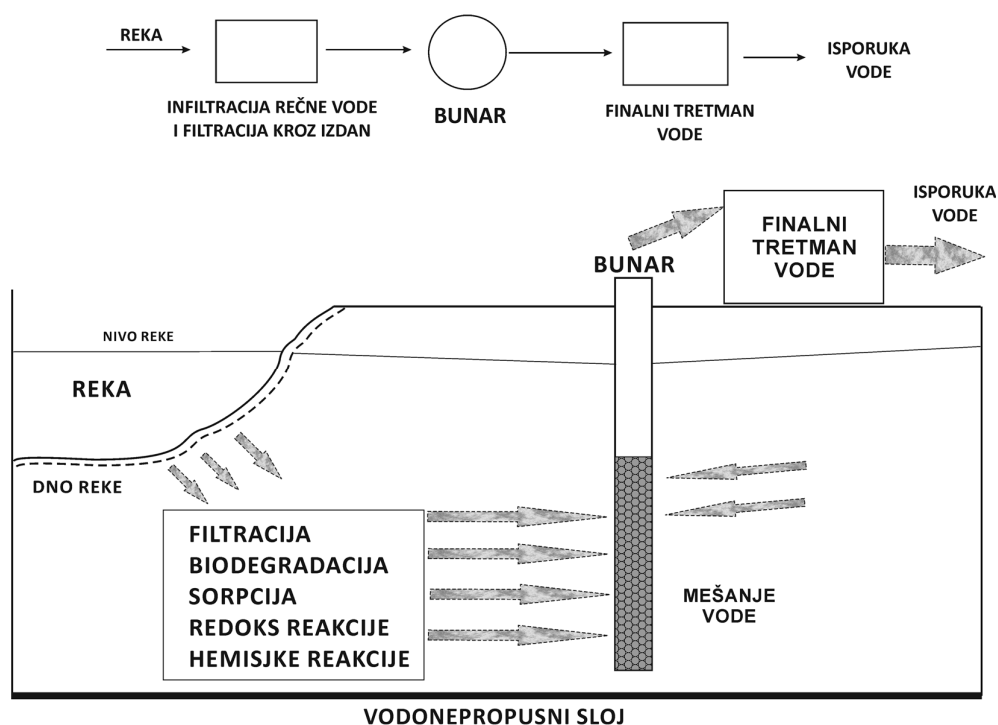
Gde je t – vreme (s), C -koncentracija rastvorene supstance (kg/m^3)

Pitanja koja se postavljaju pred istraživača se odnose na pronalaženje načina kako da definišu samoprečišćavajući potencijal akvifera i kako da na adekvatan način definišu koncepciju formiranja, ili proširenja izvorišta podzemnih voda, a da pri tom zadovolje postavljenje kriterijume i standarde.

Prilikom istraživanja i definisanja samoprečišćavajućeg potencijala, kao i prognoze prečišćavajućih efekata određenog sistema neophodno je sprovesti adekvatna istraživanja, kao što su: laboratorijska istraživanja, terenska istraživanja, sintezu terenskih ispitivanja, analizu postojeće eksploatacije, formirati makromodele ili mikromodele i verifikovati parametre sistema, na osnovu već osmotrenih efekata ili prognoza simulacijom na usvojenom modelu (Dimkić i dr., 2008a).

2.3 REČNA OBALSKA FILTRACIJA

Rečna obalska filtracija (Slika 2.15) je metod tretmana vode koji se efikasno koristi u velikom broju zemalja Evrope. Kao primer korišćenja rečne obalske filtracije mogu se navesti brojne zemlje u Evropi: 50 % vode za piće u Republici Slovačkoj, 45 % vode za piće u Mađarskoj, 17 % vode za piće u Nemačkoj, 5 % vode za piće u Holandiji (Hiscock i Grischek, 2002). U Republici Srbiji se više od 50 % vode za piće dobija korišćenjem metode rečne obalske filtracije (Dimkić i dr., 2011a).



Slika 2.15. Šematski prikaz linije prerade vode korišćenjem rečne obalske filtracije (Prerađeno: Dimkić i Keckarević, 1990; Hiscock and Grischek, 2002; Dimkić i dr., 2008a)

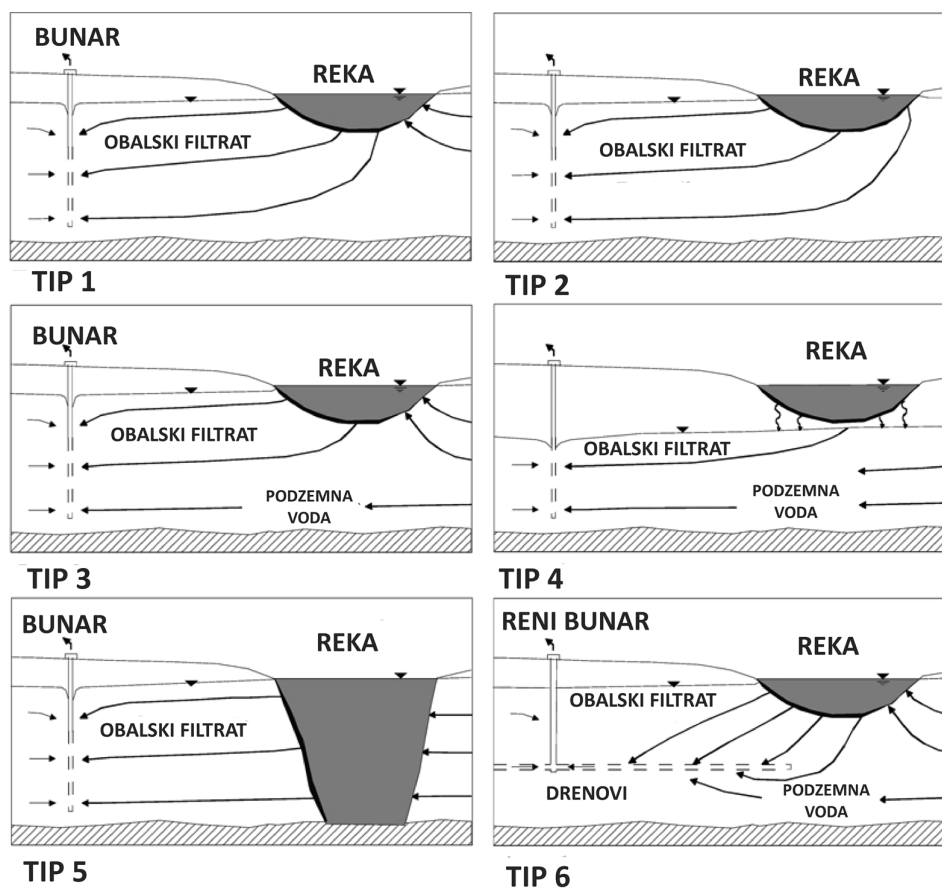
Postoje brojne prednosti korišćenja rečne obalske filtracije podzemnih voda za prečišćavanje vode. Primenom metode rečne obalske filtracije poboljšava se kvalitet vode i mogu da se smanje troškovi pripreme vode za piće. Rezultati istraživanja (Storck i dr., 2012; Sudhakaran i dr., 2013; Bradley i dr., 2014; Mazahirali i dr., 2015) ukazuju da se rečna obalska filtracija može koristiti za efikasno uklanjanje farmaceutika korišćenjem samoprečišćavajućeg potencijala aluvijalnih akvifera. Pored sorpcije i biodegradacije farmaceutika, veoma bitni faktori koji utiču na kapacitet samoprečišćavanja su vreme filtracije podzemne vode od reke do bunara koje zavisi od specifičnih hidrogeoloških uslova lokacije (Slika 2.16), tako da vreme filtracije može obično varirati od nekoliko dana do više godina (Tabela 2.8).

Tabela 2.8 Karakteristike i parametri rečne obalske filtracije (Grünheid i dr., 2005; Dimkić i dr., 2008a; Maeng i dr., 2010)

Parametar	Karakteristika
Uobičajeno vreme infiltracije od reke do bunara	dan<t<godina
Uobičajena udaljenost reke od bunara	10 m<L<100 m
Predtretman	nema
Redoks uslovi	Kratkotrajna oksična zona posle koje se redukuje kiseonik
Promena temperature	Male varijacije (12-15 °C)
Uticaj temperature	Mali uticaj na promenu redoks uslova
Udeo rečne vode	Promenljiv u odnosu na vodostaj reke i hidrogeološke uslove sredine

Drugi veoma važan faktor koji utiče na samoprečišćavajući potencijal je udeo rečne vode u bunaru, pošto farmaceutici dospevaju u akvatičnu sredinu usled antropogenih aktivnosti koje se uglavnom odnose na emisiju u površinske vode. Stoga, udeo rečne vode u bunaru, odnosno udeo vode koja se infiltrira iz zaleđa bunara predstavlja veoma bitan faktor za procenu samoprečišćavajućeg potencijala rečne obalske filtracije.

Različiti autori imaju različite pristupe kako da kvantifikuju potencijal rečne obalske filtracije za uklanjanje farmaceutika, kao što su proračun procenta uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije bez analize ostalih parametara (Heberer i dr., 2008), studije u kojima se proračunava procenat uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije u zavisnosti od oksičnosti podzemnih voda (Massmann i dr., 2008; Wiesse i dr., 2011; Storck i dr., 2012), kao i studije u kojima se proračunava procenat uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije u zavisnosti od oksičnosti sredine i temperature podzemne vode (Massmann i dr., 2006; Burke i dr., 2014; Alidina i dr., 2015).



Slika 2.16 Šematski prikaz tipova i različitih hidrogeoloških uslova sredine prilikom rečne obalske filtracije: TIP 1 – Najčešći tip rečne obalske filtracije; TIP 3,4,6 - postoji tok podzemne vode ispod obalskog filtrata; TIP 4 – Formiranje nezasićenog sloja ispod korita reke, pojavljuje se usled prekomerne eksploatacije bunara ili u slučaju velike kolmiranosti dna reke; TIP 5-Korito reke zalazi u celokupan vodonosni sloj do nepropusnog sloja; TIP 6 – Primer sa reni bunarom i drenovima (Hiscock and Grischek, 2002)

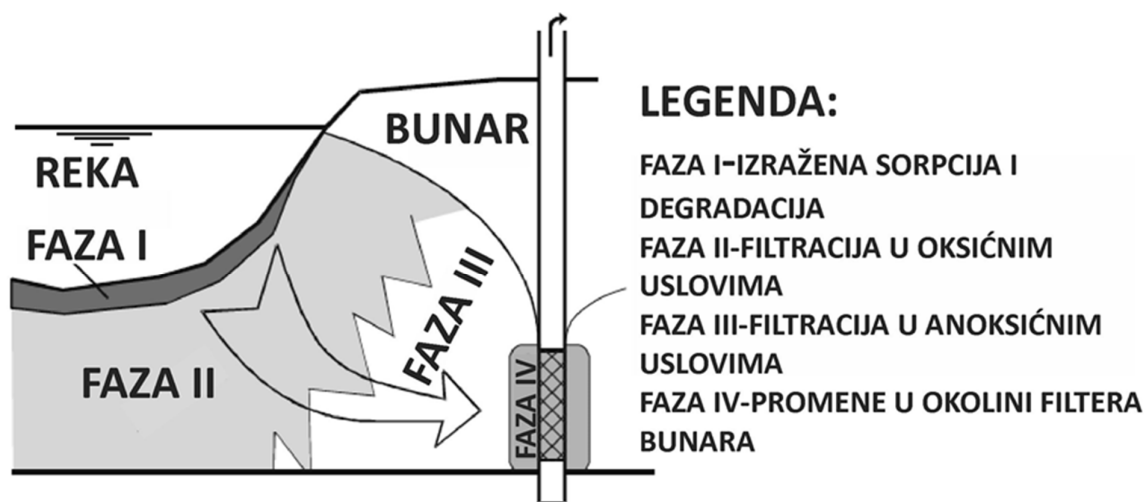
Rečna obalska filtracija predstavlja održivi metod za tretman vode za piće, ali je bitno da je sistem rečne obalske filtracije dizajniran i postavljen na odgovarajućoj lokaciji u hidrogeološkom smislu, uzimajući u obzir karakteristike vodonosnog sloja, oksičnost podzemne vode, kao i vreme infiltracije vode iz reke do vodozahvatnog bunara.

2.3.1 Efekti rečne obalske filtracije

U odnosu na zahvatanje i korišćenje površinske vode za piće, rečna obalska filtracija ima brojne prednosti kao što su: delimična ili potpuna eliminacija suspendovane materije i čestica, biodegradabilnih materija, bakterija, virusa, delimičnu eliminaciju supstanci koje se sorbiraju, ujednačava se temperature vode, zatim ublažavaju se udarne koncentracije u havarijskim uslovima, formira se manje nusproizvoda dezinfekcije, poboljšavaju se ukus i miris i dobija biološki stabilnija voda (Schmidt, 1988; Dimkić i Keckarevic, 1990; Ray i dr., 2002; Kühn i Müller, 2000, 2006; Hiscock i Grischek, 2002; Maeng i dr., 2010; Dimkić i dr., 2011c).

Neželjeni efekti rečne obalske filtracije uključuju: povećanje tvrdoće vode, povećanje koncentracije rastvorenog gvožđa, magnezijuma, amonijum jona, kao posledica promene redoks uslova tokom rečne obalske filtracije (Hiscock i Grischeck, 2002; Dimkić dr., 2012).

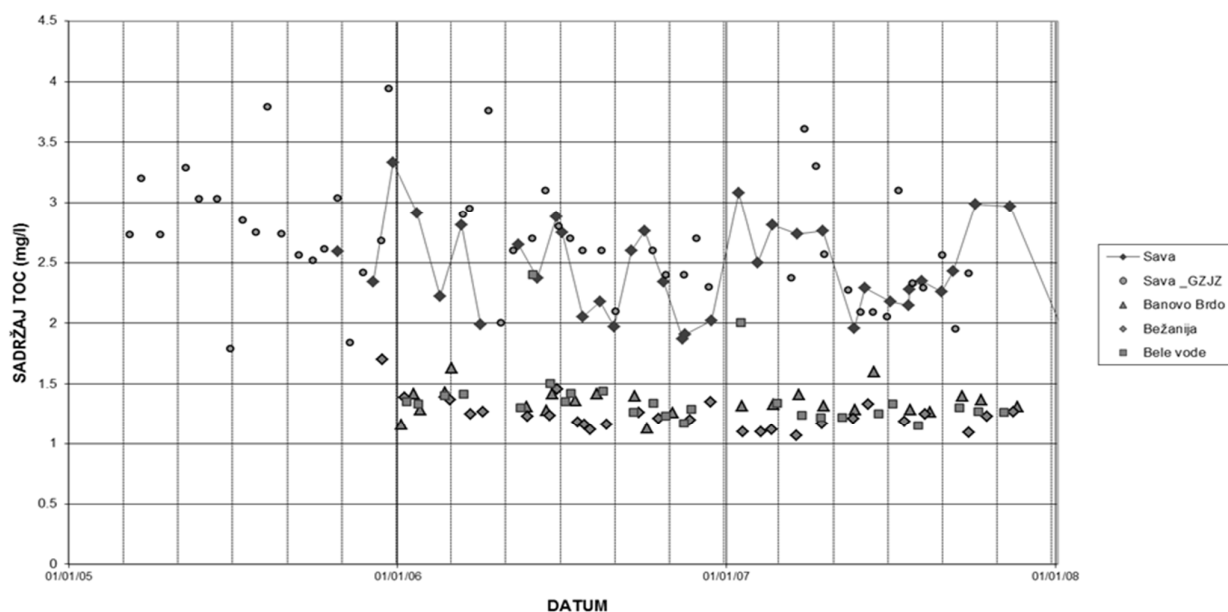
Pozitivni efekti samoprečišćavanja tokom rečne obalske filtracije su uglavnom posledica mešanja vode, razblaženja koncentracije, kao i sorpcije i degradacije zagađujućih supstanci (Hiscock i Grischeck, 2002; Dimkić, 2007; Dimkić i dr., 2012). Glavne dve zone u kojima se odvijaju najintenzivniji procesi samoprečišćavanja su dno reke, gde su najintenzivniji procesi sorpcije i degradacije tokom kratkog vremenskog perioda, kao i druga zona između dna reke i vodozahvatnog objekta, gde su sorpcija i degradacija manje izražene ali je vreme izlaganja navedenim procesima znatno duže (Dimkić, 2011c).



Slika 2.17 Faze filtracije od reke ka bunaru (Dimkić i dr., 2011c)

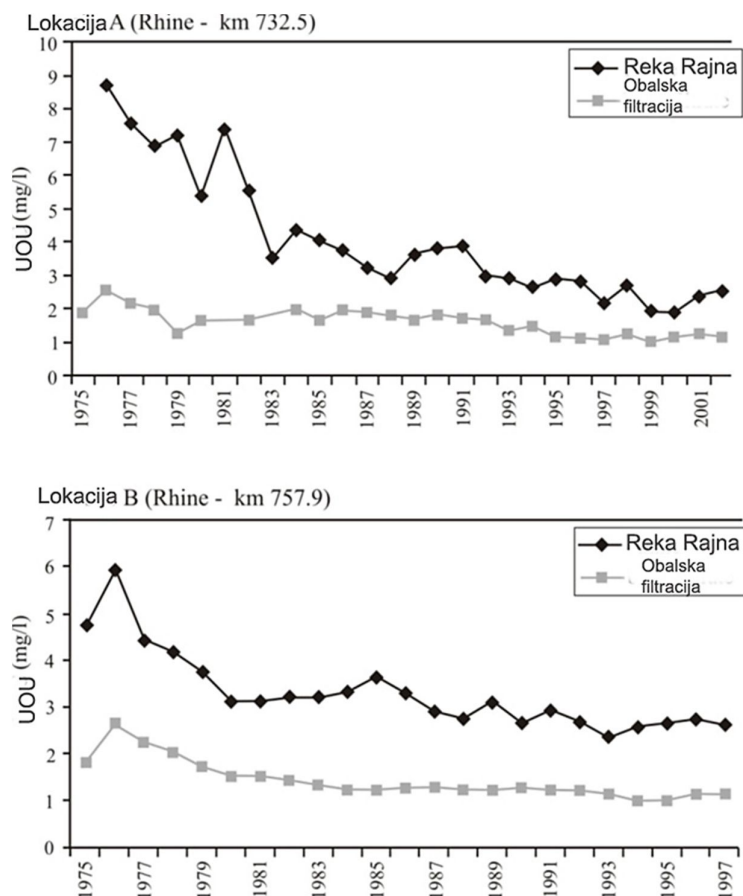
Tokom rečne obalske filtracije izdvajaju se ukupno četiri faze filtracije od reke do bunara. Faza I-filtracija kroz kolmirano dno reke, karakteristični su fini sedimenti i oksidni uslovi, dok je sorpcioni potencijal veoma visok kao i postojanje biohemijske aktivnosti. Faza II-filtracija kroz vodonosni sloj akvifera u oksidnim uslovima, kiseonik rastvoren u vodi se troši na oksidaciju organske materije kao i minerala. Faza III-filtracija u anoksičnim uslovima, dolazi do transformacija usled redoks reakcija (npr. Fe^{3+} prelazi u Fe^{2+}), povećava se ukupan sadržaj rastvorenog gvožđa, mangana, amonijaka. Faza IV-filtracija u pri-filtarskoj zoni bunara, dolazi do intenzivnih mehaničkih, hemijskih i biohemijskih promena u akviferu usled promene redoks uslova u pri-filtarskoj zoni. Takođe, moguće je i odsustvo faze-III, ali to ne znači da ne dolazi do procesa transformacije kvaliteta podzemne vode, odnosno u fazi-III mogući su i anoksični i oksidni uslovi transformacije kvaliteta vode.

Osnovna prednost primene metode rečne obalske filtracije je degradacija organske materije. Na primer, za Beogradsko izvorište (99 radialnih bunara pored reke Save), utvrđeno je da sadržaj organskog ugljenika opada sa 2.5 mg/l u reci Savi, na oko 1 mg/l u podzemnim vodama (Dimkić i dr., 2011c).



Slika 2.18 Rezultati sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) u reci Savi i korespondentnim bunarima Beogradskog izvorišta (Dimkić i dr., 2011c)

Slične rezultate za reku Rajnu i rečnu obalsku filtraciju (Slika 2.19) su dobijeni i za reku Rajnu (Schmidt i dr., 2006).



Slika 2.19 Prosečne godišnje koncentracije ukupnog organskog ugljenika u površinskoj vodi reke Rajne i sirovoj vodi zahvaćenoj na dva izvorišta pored reke Rajne, UOU-ukupan organski ugljenik (Schmidt i dr., 2006)

2.3.2 Uklanjanje organskih mikropolutanata tokom rečne obalske filtracije

Organske supstance se generalno slabo rastvaraju u vodi, tako da su usled male rastvorljivosti i uticaja mikroorganizama detektuju u veoma niskim koncentracijama u podzemnim vodama. Akviferi u kojima preovlađuju oksidni uslovi uslovljavaju intenzivnije procese biodegradacije. Takođe, uloga sorpcije organskih supstanci je dvojaka u odnosu na ukupnu biohemijsku razgradnju supstance. Proces sorpcije može da uspori napredovanje fronta koncentracije organske supstance, što uslovljava dugoročnije izlaganje organske supstance biološkim procesima razgradnje. Sa druge strane mikroorganizmi mogu drugačije uticati na supstance koje su sorbirane na skeletu akvifera u odnosu na rastvorene supstance u vodi.

Rečnom obalskom filtracijom mogu se eliminisati različiti organski mikropolutanti koji se javljaju u površinskim vodama. Međutim, kod hemijski relativno sličnih jedinjenja stepen eliminacije se u nekim slučajevima prilično razlikuje. Neka jedinjenja se mogu redukovati tokom filtracije u podzemlju, kako u aerobnim tako i u anaerobnim uslovima. Jedan od najvažnijih aspekata je svakako značajan uticaj redoks potencijala sredine na efikasnost eliminacije. Osnovni preduslov za mikrobno razlaganje organske materije, odnosno mikropolutanta, je postojanje odgovarajuće biocenoze. Neke materije u tragovima mogu koristiti mnoge baterijske vrste, dok druge koriste samo specijalizovane vrste (Schmidt, 1988).

Mnogi mikroorganizmi mogu imati aktivnost samo pri određenom redoks potencijalu. Stepent biorazgradnje zavisi od dovoljno dugog boravka u podzemnim vodama, jer je proces u nekim slučajevima odložen. Zbog toga je razlaganje organskih mikropolutanata povezano kako sa postojanjem povoljnih redoks uslova, tako i sa dovoljno dugačkim boravkom u zonama intenzivnog uticaja. Stepent eliminacije suštinski razgradljivih materija može se u značajnoj meri razlikovati, zavisno od prisutnih redoks uslova.

Tabela 2.9 Uklanjanje odabranih farmaceutika u različitim redoks uslovima (Schmidt i dr., 2006; Massman i dr., 2008; Meang i dr., 2010; Hoppe-Jones i dr., 2010; Valhondo i dr., 2015)

Farmaceutik	Oksična sredina	Suboksična sredina	Anoksična sredina	Anaerobna sredina
Karbamazepin	-	-	-	+
Trimetoprim	+	-	+	+
Diklofenak	+	+	+	+
4-AAA	+	+	-	-

Redoks sredina akvifera može se smatrati osnovnim hemijskim činiocem eliminacije organskih mikropolutanata (Schmidt i dr., 2007; Massman i dr., 2008; Meang i dr., 2010). Procesi sorpcije na čvrstom materijalu akvifera često dovode do značajnog smanjenja koncentracija hidrofobnih mikropolutanta u vodenoj fazi, polarnija organska jedinjenja uglavnom pokazuju manji afinitet prema matriksu sedimenta. Ipak, transport polarnih jedinjenja kroz akvifer je usporen zbog hidrofobno-jonskih interakcija, čime se produžava vreme delovanja mikroorganizmima i biološke razgradnje. Iako do većeg dela eliminacije uglavnom dolazi unutar prvih nekoliko centimetara ili metara infiltracionog puta, duže vreme boravka ipak može u značajnoj meri da pospeši eliminaciju određenih jedinjenja (Schmidt i dr., 2006). Pojedine studije ukazuju da je ukupna efikasnost obalske filtracije pri eliminaciji organskih mikropolutanata prilično stabilna čak i pri promeni temperature i proticaja površinske vode (Schmidt i dr., 2007). U vodama koje se eksploatišu iz vodozahvatnih bunara, koncentracija zagađujućih supstanci se dopunski smanjuje zbog mešanja sa prirodnom podzemnom vodom iz zaleđa.

Rečna obalska filtracija je takođe odličan način kompenzovanja oscilacija koncentracija i "paketnog" unosa (na primer, usled izlivanja hemikalija ili neispravnosti postrojenja za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda), zbog velikih infiltracionih zona pored reke i hidrodinamičke disperzije u akviferu.

Filtracijom kroz podzemlje smanjuju se efekti udarnih koncentracija zbog različitih udaljenosti koje molekuli vode pređu od reke do bunara. U eksploatacionom bunaru, voda koja se zahvata je mešavina voda koje su napustile reku u različito vreme tokom dužeg perioda.

2.3 ZAKONSKA REGULATIVA

Različiti međunarodni i nacionalni propisi danas sadrže: maksimalne dopuštene koncentracije čitavog niza organskih i neorganskih jedinjenja u vodi za piće, kao i u površinskim i podzemnim vodama (standardi kvaliteta životne sredine). Međutim, većina propisa se odnosi na konvencionalne zagađujuće supstance, dok za mnogobrojne supstance uključujući i farmaceutike nisu utvrđene granične koncentracije koje se mogu tolerisati u vodama. Kako nije moguće pratiti sve supstance koje se mogu naći u vodama, u regulativi su definisane vrednosti za prioritetne supstance. Prioritetne supstance su one koje se najčešće detektuju u vodama i za koje je utvrđeno da imaju negativan uticaj na biljni i životinjski svet.

2.3.1 Okvirna direktiva EU o vodama

Evropski parlament i Savet Evropske unije su 23. Oktobra 2000. godine usvojili Okvirnu direktivu o vodama. Okvirna direktiva o vodama je najznačajniji regionalni zakonodavni okvir u oblasti voda, koji je preduslov za uspešno ostvarivanje koncepta integralnog upravljanja životnom sredinom. Usvajanjem Okvirne Direktive o vodama (2000/60/EC) Evropskog Parlamenta i Saveta postavljena je strategija protiv zagađenja voda i zahtevi za dalje specifične mere u kontroli zagađenja.

Evropski propisi kojima se uspostavljaju mere za sprečavanje zagađenja površinskih voda provode se na dva nivoa:

- Kroz odabir supstanci od značaja za postizanje "dobrog statusa" voda;
- Kroz definisanje mera koje svaka zemlja članica mora preduzeti na nivou rečnog sliva za sprečavanje zagađenja određenim opasnim supstancama.

Značajniji deo strategije za sprečavanje i kontrolu zagađenja površinskih voda nalazi se u članu 16 Direktive 2000/60/EC koji zahteva uspostavljanje liste prioritetnih supstanci i procedura za identifikaciju prioritetnih supstanci i prioritetnih hazardnih supstanci, kao i usvajanje specifičnih mera za sprečavanje zagađenja ovim supstancama. "Prioritetne supstance" su one koje tokom izrade Plana upravljanja rečnim slivom dobijaju prioritet na osnovu definisane procedure određivanja tog prioriteta. To su individualne grupe ili zagađujuće supstance koje predstavljaju značajan rizik za akvatičnu sredinu ili mogu imati uticaj preko akvatične sredine uključujući i rizike od korišćenja vode za vodosnabdevanje.

Za navedene supstance neophodno je preduzeti mere smanjenje emisije u akvatičnu sredinu. Posebno su definisane "prioritetne hazardne supstance", koje su toksične, perzistentne i imaju tendenciju bio-akumulacije ili na drugi način doprinose riziku o zagađenja, za koje je neophodno potpuno prekinuti ili postepeno ukidati izlivanje, emisiju i gubitke, dakle u potpunosti onemogućiti dalje zagađenje životne sredine.

Grupa "prioritetnih zagađujućih supstanci" predstavlja manji deo šire grupe jedinjenja koja u okviru svakog plana upravljanja rečnim slivom mora biti identifikovana od strane svake države članice i predstavlja tzv. "specifične sintetske i nesintetske polutante". Termin "specifični polutanti" obuhvata prioritetne supstance i dodatno još supstance relevantne za sliv koje u toku izrade plana upravljanja rečnim slivom moraju biti identifikovane.

Direktiva 2008/105/EC o standardima kvaliteta životne sredine obuhvata pored supstanci sa liste prioritetnih polutanata i one definisane Direktivama 821/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC i Direktivu 2000/60/EC. Aneksom II Direktive 2008/105/EC definisana je prva lista koja sadrži 33 prioritetne supstance:

- Pesticidi: alahlor, atrazin, hlorpirifos, heksahlorbenzen, diuron, endosulfan, heksahlorcikloheksan (y izomer lindan), izoproturon, simazin, trifluralin;
- Policiklični aromatični ugljovodonici: antracen, naftalen, fluoranten;
- Fenoli: nonilfenoli (4-(para)-nonilfenol, oktilfenoli, pentahlorfenol);
- Aromatični ugljovodonici: benzen, pentahlorbenzen, trihlorbenzeni;
- Metali:kadmijum i njegova jedinjenja, olovo i njegove komponente, živa i njene komponente, nikel i njegove komponente;
- Bromovani difenil etri;
- Hlorovani ugljovodonici: C10-C13 hloralkani, 1,2-dihloretan, trihlormetan (hloroform), dihlormetan, heksahlorbutadien;
- Ftalati: di(2-etilheksil)ftalat (DEHP);
- Organometalna jedinjenja: tributikalajne komponente.

U Direktivi Evropskog Parlamenta i Evropskog saveta o izmenama i dopunama Direktive 2000/60/EC i Direktive 2008/105/EC koji se odnose na prioritetne supstance u politici zaštite voda, donet je predlog o proširenju liste prioritetnih supstanci, uvođenjem novih prioritetnih supstanci koje se moraju pratiti. Lista je proširena sa 33 na 48 supstanci za koje su propisane maksimalno dopuštene koncentracije u površinskim vodama.

Direktiva o podzemnim vodama

Iako su zahtevi vezani za kvantitativni status jasno izloženi u Okvirnoj direktivi o vodama, navedena direktiva ne sadrži konkretne odredbe o hemijskom statusu podzemnih voda. Predlog konkretnih mera za sprečavanje i kontrolu zagađivanja podzemnih voda usvojen je u decembru 2006. godine. Direktiva 2006/118/EC (Direktiva o podzemnim vodama) temelji se na tri osnovna stuba, i to:

- Kriterijumi za procenu dobrog hemijskog statusa, koji su zasnovani na pridržavanju postojećih standarda EU za kvalitet životne sredine (nitrati, proizvodi za zaštitu bilja i biocidna sredstva), uz "granične vrednosti" za zagađujuće materije koje predstavljaju rizik za vodna tela podzemne vode;
- Kriterijumi za utvrđivanje dugotrajnih trendova povećanja koncentracije zagađujućih supstanci u vodnim telima podzemne vode kod kojih je konstatovan rizik – odnose se na principe merenja i zahteve vezane za preokret trendova;
- Zahtevi vezani za sprečavanje/ograničavanje unosa zagađujućih supstanci u podzemne vode, kojima će se obezbediti kontinuitet Direktive 80/68/EEC nakon njenog ukidanja 2013. godine (tj. važiće isto načelo sprečavanja unosa opasnih materija i ograničavanja drugih zagađujućih materija u cilju izbegavanja zagađivanja).

Ostali elementi odnose se na razjašnjenje korišćenja podzemne vode kao vode za piće (iako je to relativno dobro obrađeno u članu 7. ODV-a) i odnosa sa ovom direktivom u vezi sa ciljevima ODV u oblasti zaštite životne sredine. U prilogu su takođe date preporuke za istraživanje ekosistema podzemnih voda, čime se priznaje potreba za naučnim usaglašavanjem. Konačno, traženo je preispitivanje tehničkih aneksa Direktive (posebno u odnosu na utvrđivanje graničnih vrednosti za podzemne vode i način određivanja preokreta trendova), uzimajući u obzir napredak nauke, do kraja 2012. godine, a zatim svakih šest godina.

Ostali zakonski akti EU u domenu podzemnih voda

Cilj Direktive o nitratima (91/676/EEC) je smanjenje zagađenosti voda prouzrokovano odnosno uslovljeno nitratima iz poljoprivrednih izvora i sprečavanje daljeg sličnog zagađivanja. Obavezuje zemlje članice da izdvoje osetljive zone koje odgovaraju svim poznatim područjima na teritoriji zemalja članica koja se dreniraju u vode (uključujući i podzemne vode) izložene zagađivanju i vode koje bi mogle da budu izložene zagađivanju a koje doprinose stepenu zagađenosti. Veza sa politikom u domenu podzemnih voda je jasna (tj., stepen zagađenosti nitratima ne treba da pređe zadatu graničnu vrednost od 50 mg/l). Ovaj argument korišćen je da bi se ta vrednost predložila kao normativ za kvalitet podzemne vode u EU, u okviru nove Direktive o podzemnim vodama (2006/118/EC). Direktiva o vodi za piće (80/778/EEC odnosno 98/83/EC) odnosi se na kvalitet vode namenjene ljudskoj potrošnji. Cilj ove direktive je zaštita ljudskog zdravlja od negativnih uticaja zagađivanja vode namenjene ljudskoj potrošnji, obezbeđenjem da ista bude zdrava i čista. Konkretne odredbe o ciljevima u oblasti životne sredine za zaštićene zone izvorišta vode za piće sadržane su u ODV-u (zahtevi u pogledu kvaliteta vode za piće).

Direktiva o integralnom sprečavanju i kontroli zagađivanja (IPPC, 96/61/ EC) odnosi se na integralno sprečavanje i kontrolu zagađivanja i predviđa mere sprečavanja, odnosno smanjenja emisija u vazduh, vodu i zemljište. Sadrži odredbe o izdavanju dozvola za postojeće i nove objekte, i posebno se poziva na podzemne vode, ukazujući da dozvole treba da sadrže odgovarajuće uslove kojima će se obezbediti zaštita tla i podzemnih voda na osnovu graničnih vrednosti emisije zagađujućih materija koje se mogu dopuniti ili zameniti ekvivalentnim parametrima ili tehničkim merama zasnovanim na najboljim dostupnim tehnikama.

Ostale direktive koje sadrže odredbe o podzemnim vodama su:

- Direktiva o proizvodima za zaštitu bilja (91/414/EEC);
- Direktiva o biocidnim sredstvima (98/8/EC);
- Direktiva o deponijama (99/31/EC);
- Direktiva o kanizacionom mulju (91/271/EEC).

2.3.2 Zakonska regulativa u Republici Srbiji

U Republici Srbiji, krajem 20-og veka, započela je serija donošenja savremenijih, obuhvatnijih i detaljnijih zakona o vodama, zaključno sa sada važećim iz 2010. godine ("Službeni Glasnik RS br. 30/2010"). Neki imaju za cilj oročavanje određenih aktivnosti, a neki su sa samo jasno definisanim merama, zabranama i ograničenjima sa ciljem zaštite i unapređenja kvaliteta voda.

Od posebnog značaja za regulisanje koncentracija mikropolutanata u vodama je član 93. Zakona o vodama.

Član 93. Zakona

Radi sprečavanja pogoršanja kvaliteta vode i životne sredine, određuju se granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih supstanci, i to za:

- 1) Tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju;
- 2) Tehnološke i druge otpadne vode koje se neposredno ispuštaju u recipijent;
- 3) Vode koje se posle prečišćavanja ispuštaju iz sistema javne kanalizacije u recipijent;
- 4) Otpadne vode koje se ispuštaju u recipijent iz septičke i sabirne jame.

Vlada, na predlog ministra nadležnog za poslove zaštite životne sredine, utvrđuje:

- 1) Granične vrednosti emisije iz stava 1. ovog člana, kao i rokove za njihovo dostizanje;
- 2) Granične vrednosti zagađujućih supstanci u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu, uključujući i prioritete i prioritete hazardne supstance u površinskim vodama i rokove za njihovo dostizanje.

U Republici Srbiji granične vrednosti koncentracija za mikropolutanate koja je dopuštena da se pojavljuje u vodama regulisana sledećim uredbama:

- Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovi za njihovo dostizanje;
- Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovi za njihovo dostizanje;
- Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće.

Za problematiku doktorske disertacije najvažniji regulatorni dokument je Pravilnik o načinu određivanja i održavanja zona sanitarne zaštite izvorišta, kojim se bliže definišu uslovi i način određivanja i održavanja zona sanitarne zaštite područja na kom se nalazi izvorište, koje se po količini i kvalitetu može koristiti za javno snabdevanje vodom za piće.

Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovi za njihovo dostizanje

Uredba je doneta je od strane Vlade, na osnovu člana 93. stav 2. tačka 2) Zakona o vodama ("Službeni glasnik RS" broj 30/10 i 93/12) i člana 17 stav 1. i člana 42. stav 1. Zakona o vladi ("Službeni glasnik RS" broj 55/05, 71/05, 101/07, 65/08 i 16/11, 68/12 US, 72/14-US). Uredba je donesena 19.05.2011. godine.

U uredbi su navedene prioritetne supstance čije se koncentracije u vodama moraju pratiti, a neke od supstanci označene su kao hazardne. Hazardnim supstancama se smatraju supstance koje su toksične, perzistentne i imaju tendenciju bio-akumulacije ili dovode do negativnog uticaja na organizme.

Za sve navedene supstance su propisane prosečne godišnje koncentracije (PGK) u $\mu\text{g/l}$, kao i maksimalno dozvoljene koncentracije MDK u $\mu\text{g/l}$. PGK i MDK prema navedenoj uredbi potrebno je pratiti za sledeće supstance:

Prva grupa prioritetnih supstanci: alahlor; antracen; atrazin; kadmijum i njegova jedinjenja(u zavisnosti od tvrdoće vode); hlorfenvinfos; hlorspirinfos (hlorspirinfos-etil) ; ciklodiensi pesticidi (aldrin, dieldrin, endrin, izodrin); ukupni DDT; para-para-DDT; diuron; endosulfan; heksahlorobenzen; heksahlorobutadien; heksahlorocikloheksan; izoproturon; oktilfenoli 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol; olovo i njegova jedinjenja; naftalen; nonilfenoli (4-(para) nonilfenoli; nikel i njegova jedinjenja; pentahlorobenzen; pentahlorofenol; poliaromatični ugljovodonici (PAH): benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren); simazin; terbutrin; trifluralin; polihlorovani bifenili (PCB).

Druga grupa prioritetnih supstanci: Živa i jedinjenja; Benzen; bromovani difenil etri; ugljentetrahlorid; hlorovani C10-13 alkan; 1,2-dihlorethan; dihlormetan; bis(2-etilheksil) ftalat (DEHP); tetrahloretilen; trihloretilen; tributikalajna jedinjenja; trihlorbenzeni; trihlormetan (hloroform); dikofol; perfluoroktan sulfonska kiselina i njeni derivati (PFOS); kvinoksifen; dioksini i jedinjenja slična dioksinu; aklonifen; bifenoks; cibutrin; cipermetrin; dihlorvos; heptahlor; heksabromciklododekan (HBCDD)

Prema članu 4. uredbe standardi kvaliteta životne sredine za površinske vode postižu se smanjivanjem godišnjih nivoa emisije prioritetnih supstanci i prestankom emitovanja prioritetnih supstanci u površinske vode, kao i smanjivanjem koncentracije prioritetnih supstanci do njihovog potpunog eliminisanja u površinskim vodama.

Na osnovu člana 7. utvrđuju se uslovi pri kojima se maksimalne dozvoljene koncentracije mogu prekoračiti.

U članu 8. Navodi se kad se mogu uspostaviti i strožije uslove od navedenih u uredbama, to se odnosi na zaštićenim oblastima na vodnom području, a donosi se u skladu sa zakonom koji uređuje vode.

Član 10: navodi se da je pravno lice, preduzetnik, odnosno fizičko lice koje ispušta prioritetne supstance u površinske vode dužan da uskladi svoje emisije sa standardima kvaliteta životne sredine za površinske vode koje nisu pod uticajem preko-graničnog zagađenja, propisanim ovom uredbom u roku od 15 godina od dana stupanja na snagu ove uredbe.

Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovi za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012)

Pomenuta uredba se ne odnosi samo na granične vrednosti mikropolutanata u površinskim, podzemnim vodama i sedimentu, već i na ostale vrste zagađenja. Za površinske vode, od mikropolutanata su propisane granične vrednosti i to posebno za I, II, III, IV i V klasu površinske vode. Prema uredbi potrebno je pratiti i smanjiti koncentracije: fenolnih jedinjenja, naftnih ugljovodonika, površinski aktivnih materija, adsorbujućih organskih halogena, kao i neki metalni, koji se ne svrstavaju u teške metale.

U podzemnim vodama, prema uredbi neophodno je pratiti aktivne supstance u pesticidima, uključujući njihove relevantne metabolite, produkte degradacije i reakcija, i to na godišnjem nivou, kao prosečnu godišnju koncentraciju u $\mu\text{g/l}$. Pesticidi obuhvataju: organske insekticide, herbicide, fungicide, nematocide, akricide, algicide, slimicide i druge slične proizvode kao što su npr. regulatori rasta, njihove metabolite i proizvode reakcije razgradnje.

Rokovi za dostizanje graničnih vrednosti zagađujućih materija propisanih uredbom za površinske vode i sediment koji nisu pod uticajem preko-graničnog zagađenja, i to za jednu višu klasu u odnosu na sadašnji nivo kvaliteta, osim za dostizanje graničnih vrednosti I klase, određuju se u skladu sa dinamikom utvrđenim planovima upravljanja vodama, a najkasniji rok za njihovo dostizanje je 31. decembar 2032. godine.

Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("Sl. list SRJ", br. 42/98 i 44/99)

Navedenim pravilnikom se propisuje higijenska ispravnost vode za piće koja služi za javno snabdevanje stanovništva ili za proizvodnju namirnica namenjenih prodaji. Pored ostalih bioloških, fizičkih i hemijskih parametara koji utiču na higijensku ispravnost vode za piće, u pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, propisane su maksimalno dopuštene koncentracije organskih, neorganskih supstanci i pesticida u vodi za piće. Propisane su i maksimalno dozvoljene koncentracije i za vreme vanrednog stanja. U vodi za piće potrebno je meriti koncentracije sledećih grupa jedinjenja:

- Aromatični ugljovodonici (benzol, etilbenzol, ksilol, sterol, toluol);
- Policiklične aromatične ugljovodonike (PAH);
- Hlorovani alkani (1,1-dihloreten, 1,2-dihloreten, dihlormetan);
- Hlorovani benzoli (monohlorbenzol, 1,2-dihlorbenzol, 1,3-dihlorbenzol, 1,4-dihlorbenzol, trihlorbenzoli);
- Hlorovani eteni (1,1-dihloreten, 1,2-dihloreten, tetrahloreten, vinilhlorid) itd.;
- Propisane su i dozvoljene koncentracije pesticida u vodi za piće (alahlor, aldrin/dieldrin, atrazin, bentazon, DDT, 2,4-D, heksahlorbenzol, heptahlorheptahlor-epoksid, hlorotoluron, izoproturon, karbofuran, linden, MCPA, metolahlor, molinat, pendimetalin, pentahlorfenol, permetrin, piridat, simazin, trifluralin, hlorfenoksin herbicidi drugačiji od 2,3-D i MCPA 2,4-D, dihlorprop).

Pravilnik o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda (Službeni glasnik RS", broj 30/10)

Status podzemnih voda

Hemijski status podzemnih voda pokazuje da li je vodno telo pod uticajem zagađivanja specifičnim zagađujućim supstancama. Hemijski i kvantitativni status podzemnih voda određuju se za vodna tela podzemnih voda, ili za grupu vodnih tela, ukoliko se to pokaže kao svrsishodno. Za potrebe određivanja hemijskog i kvantitativnog statusa vodno telo podzemnih voda koje zauzima veliku površinu ili je heterogeno po pitanju tipa akvifera, može se podeliti na manje, homogene celine.

Polazna koncentracija za zaustavljanje i preokret stalnih i značajnih uzlaznih trendova zagađujućih supstanci predstavlja 75% granične vrednosti koncentracije za taj parametar. Izuzetno može se usvojiti da polazna koncentracija bude niža ili viša od 75% granične vrednosti koncentracija zagađujućih supstanci kada:

- Se zahteva niža polazna koncentracija;
- Da bi se merama za promenu trenda zagađivanja sprečilo ili umanjilo svako dalje pogoršanje kvaliteta podzemnih voda na ekonomski isplativ način;
- Je izbor druge polazne koncentracije opravdan, odnosno kada granice detekcije ne dozvoljavaju da se odredi promena trenda zagađivanja u visini od 75% vrednosti parametra;

- Je stepen povećanja i promene trenda zagađenja takav da bi se za višu polaznu koncentraciju za promenu trenda zagađenja uvek lako primenile mere koje bi sprečile ili ublažile svaku dalju degradaciju kvaliteta podzemnih voda, na ekonomsko isplativ način.

Odabrana viša polazna koncentracija ne sme uticati na kašnjenje pri dostizanju ciljeva zaštite životne sredine za podzemne vode.

Kvantitativni status vodnog tela podzemnih voda određuje se na osnovu sledećih parametara:

- Nivo podzemnih voda;
- Količine zahvaćenih voda;
- Izdašnost izvora;
- Količina vode za veštačko prihranjivanje.

Zavisno od tipa akvifera, za određivanje kvantitativnog statusa vodnog tela podzemnih voda mogu se koristiti i sledeći parametri:

- Proticaj i vodostaj na vodotocima;
- Padavine, infiltracija i isparavanje;
- Temperatura vode;
- Specifična električna provodljivost kao pokazatelj prodora visoko-mineralizovanih voda.

Ocena kvantitativnog statusa vodnih tela podzemnih voda se vrši na osnovu:

- Proračuna bilansa podzemnih voda, na osnovu rezultata osmatranja parametara kvantitativnog statusa iz člana 17. na odabranim mernim mestima;
- Podataka o povezanosti vodnih tela podzemnih voda sa površinskim vodama i kopnenim ekosistemima direktno zavisnih od podzemnih voda.

Vodno telo podzemne vode ima dobar kvantitativni status ako:

1. Srednje višegodišnje zahvatanje podzemnih voda ne prevazilazi raspoloživi resurs podzemne vode;
2. Na mernim mestima koja reprezentuju više od 70% površine vodnog tela nije registrovan trend opadanja nivoa podzemnih voda;
3. Na mernim mestima koja reprezentuju više od 70% površine vodnog tela je srednji nivo podzemne vode viši od kritičnog nivoa procenjenog na osnovu tromesečnog višegodišnjeg minimuma nivoa;
4. Promena nivoa i količina podzemnih voda koja se zahvata za ljudske potrebe:
 - a) Ne ugrožava dostizanje ciljeva životne sredine za površinske vode koje su povezane sa vodnim telom podzemnih voda;
 - b) Ne prouzrokuje značajnu degradaciju stanja površinskih voda povezanih sa vodnim telom podzemnih voda;
 - c) Ne prouzrokuje značajne i nepovoljne uticaje na kopnene ekosisteme zavisne od vodnih tela podzemnih voda.

Pravilnik o načinu određivanja i održavanja zona sanitarne zaštite izvorišta (Službeni glasnik SRS br. 92/08)

Prema zakonskoj regulativi Republike Srbije, zone sanitarne zaštite reguliše: „Pravilnik o načinu određivanja i održavanja zona sanitarne zaštite izvorišta vodosnabdevanja“. Navedenim pravilnikom bliže se propisuje način određivanja i održavanja zona sanitarne zaštite područja na kom se nalazi izvorište, koje se po količini i kvalitetu može koristiti za javno snabdevanje vodom za piće.

U cilju zaštite vode izvorišta, uspostavljaju se tri zone, i to:

- Zona neposredne sanitarne zaštite – zona I;
- Uža zona sanitarne zaštite – zona II;
- Šira zona sanitarne zaštite – zona III.

Zonu sanitarne zaštite izvorišta čine površinska i pod-površinska oblast sliva i određuje se procenom uticaja nastalih usled aktivnosti na slivu i zavisi od hidrogeoloških karakteristika sliva, vrste izvorišta i njegovog okruženja, količine vode koja se zahvata iz izvorišta i drugih činilaca koji utiču na izdašnost izvorišta i prirodni sastav vode na izvorištu.

Zone sanitarne zaštite izvorišta podzemne vode

Zona I izvorišta podzemne vode formira se na prostoru izvorišta neposredno oko vodozahvatnog objekta. Zona I izvorišta podzemne vode zasađuje se dekorativnim zelenilom, rastinjem koje nema duboki koren i može se koristiti kao senokos. Zona I izvorišta podzemne vode, u kojoj ne boravi stalno zaposlena osoba, ograđuje se radi sprečavanja nekontrolisanog pristupa ljudi i životinja zaštitnom ogradom koja ne može biti bliža od 3 m od vodozahvatnog objekta koji okružuje.

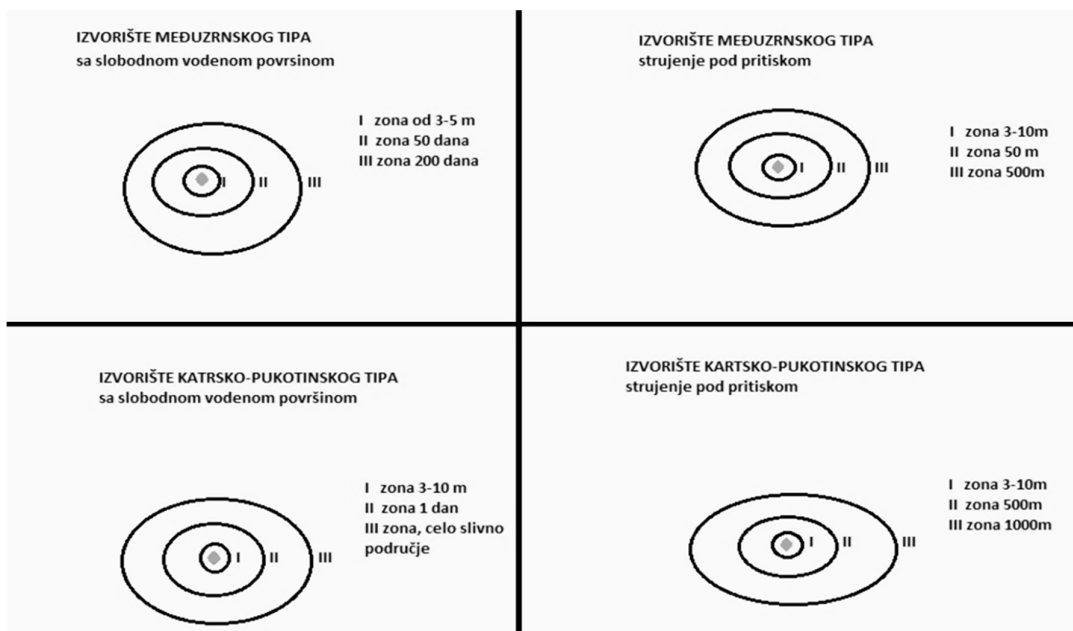
Zona II izvorišta podzemne vode određuje se za dva tipa terena, poroznu sredinu međuzrnskog tipa i poroznu sredinu karstno-pukotinskog tipa. U poroznoj sredini međuzrnskog tipa, kada je podzemna voda sa slobodnim nivoom i kada je vodonosna sredina pokrivena povlatnim zaštitnim slojem koji umanjuje uticaj zagađivača sa površine terena, zona II obuhvata prostor sa kog voda dotiče do vodozahvatnog objekta za najmanje 50 dana. U poroznoj sredini međuzrnskog tipa, kada je podzemna voda pod pritiskom i kada je vodonosna sredina pokrivena povlatnim slojem koji umanjuje uticaj zagađujućih materija sa površine terena, prostiranje zone II ne može da bude kraće od 50 m od vodozahvatnog objekta.

U poroznoj sredini karstno-pukotinskog tipa kada je sredina pokrivena povlatnim zaštitnim slojem koji umanjuje uticaj zagađujućih materija sa površine terena, zona II obuhvata prostor sa kog voda dotiče do vodozahvatnog objekta za najmanje jedan dan. U poroznoj sredini karstno-pukotinskog tipa, kada je podzemna voda pod pritiskom i kada je vodonosna sredina pokrivena povlatnim zaštitnim slojem koji umanjuje uticaj zagađujućih materija sa površine terena, prostiranje zone II ne može da bude kraće od 500 m od vodozahvatnog objekta. Kod izdani u poroznoj sredini karstno-pukotinskog tipa ograđuje se i ponor, vrtača, rased i drugi karstni oblik u okviru zone II u koji voda neposredno ponire i na koji se primenjuju zaštitne mjere kao za zonu I. Zona II se može izjednačiti sa zonom I kada je vodonosna sredina izdani u poroznoj sredini međuzrnskog tipa i izdani u poroznoj sredini karstno-pukotinskog tipa pokrivena povlatnim zaštitnim slojem koji neutrališe uticaj zagađivača sa površine terena.

Zona III izvorišta podzemne vode. U poroznoj sredini međuzrnskog tipa, kada je podzemna voda sa slobodnim nivoom i kada je vodonosna sredina pokrivena povlatnim zaštitnim slojem koji umanjuje uticaj zagađujućih materija sa površine terena, zona III obuhvata prostor sa kog voda dotiče do vodozahvatnog objekta za najmanje 200 dana. U poroznoj sredini međuzrnskog tipa kada je podzemna voda pod pritiskom i kada je vodonosna sredina pokrivena povlatnim zaštitnim slojem koji umanjuje uticaj zagađujućih materija sa površine terena, prostiranje zone III ne može da bude kraće od 500 m od vodozahvatnog objekta.

U poroznoj sredini karstno-pukotinskog tipa, kada je podzemna voda sa slobodnim nivoom i kada je vodonosna sredina pokrivena povlatnim zaštitnim slojem koji umanjuje uticaj zagađujućih materija sa površine terena, zona III obuhvata celo slivno područje. U poroznoj sredini karstno-pukotinskog tipa, kada je podzemna voda pod pritiskom i kada je vodonosna sredina pokrivena povlatnim zaštitnim slojem koji umanjuje uticaj zagađivača sa površine terena, prostiranje zone III ne može biti kraće od 100 m od vodozahvatnog objekta u pravcu toka vode.

Kod izdani u poroznoj sredini karstno-pukotinskog tipa ograđuje se i ponor, vrtača, rasjed i drugi karstni oblik u okviru zone III u koji voda neposredno ponire i na koji se primenjuju zaštitne mere kao za zonu I.



Slika 2.20 Ilustracija granica zona sanitarne zaštite izvorišta podzemne vode (Pravilnik o načinu određivanja i održavanja zona sanitarne zaštite izvorišta (Službeni glasnik RS br. 92/08)

2.3.3 Granične vrednosti za kvalitet podzemne vode

Resurs podzemne vode iako „skriven“ zaštićen površinskim slojevima sedimenata ipak je izložen antropogenom uticaju. Plitki akviferi, posebno akviferi u gusto naseljenim oblastima, podložni su više ili manje antropogenom uticaju. Ljudska delatnost ugrožava ekološki i upotrebnost status resursa podzemne vode. Granične vrednosti parametara kvaliteta podzemne vode predstavljaju kompromis između zaštite i očuvanja ekološkog statusa resursa podzemne vode, i granice između neprihvatljivih restriktivnih mere za ljudsko društvo.

Posebno je čest odnos na relaciji resurs-izvorište podzemne vode. Jedan resurs se ponekad eksploatiše na više lokacija – izvorišta.

Resurs podzemne vode se karakteriše odgovarajućim stepenom zaštite koji se najbliže definiše kroz odgovarajuće granične vrednosti za kvalitet vode resursa. Granične vrednosti za izvorište podzemne vode su u najvećem broju slučajeva strožije u odnosu na granične vrednosti za resurs podzemne vode. Granična vrednost za kvalitet podzemne vode izvorišta ne mora biti u skladu sa normama kvaliteta vode za upotrebu. Prethodno je neophodno imati uvid u definicije i osnovne pojmove. Resurs podzemne vode (RPV) je najširi pojam i može obuhvatiti akvifer, grupu podzemnih akvifera ili porodicu akvifera koji čine deo prirodnog okvira. Resurs je taj koji zadovoljava određene potrebe u vodi.

Izvorište podzemne vode (IPV) pretpostavlja ograničen prostor i deo akvifera koji se koristi za zahvatanje podzemnih voda radi zadovoljenja konkretnih potreba.

Zaštitne zone (ZZ) izvorišta čine zone u kojima se primenjuju restriktivne mere radi zaštite kvaliteta vode. Obično se ove zone dele na užu zonu zaštite, gde su mere restrikcije veoma stroge, i šire zone zaštite, gde su mere restrikcije manje izražene.

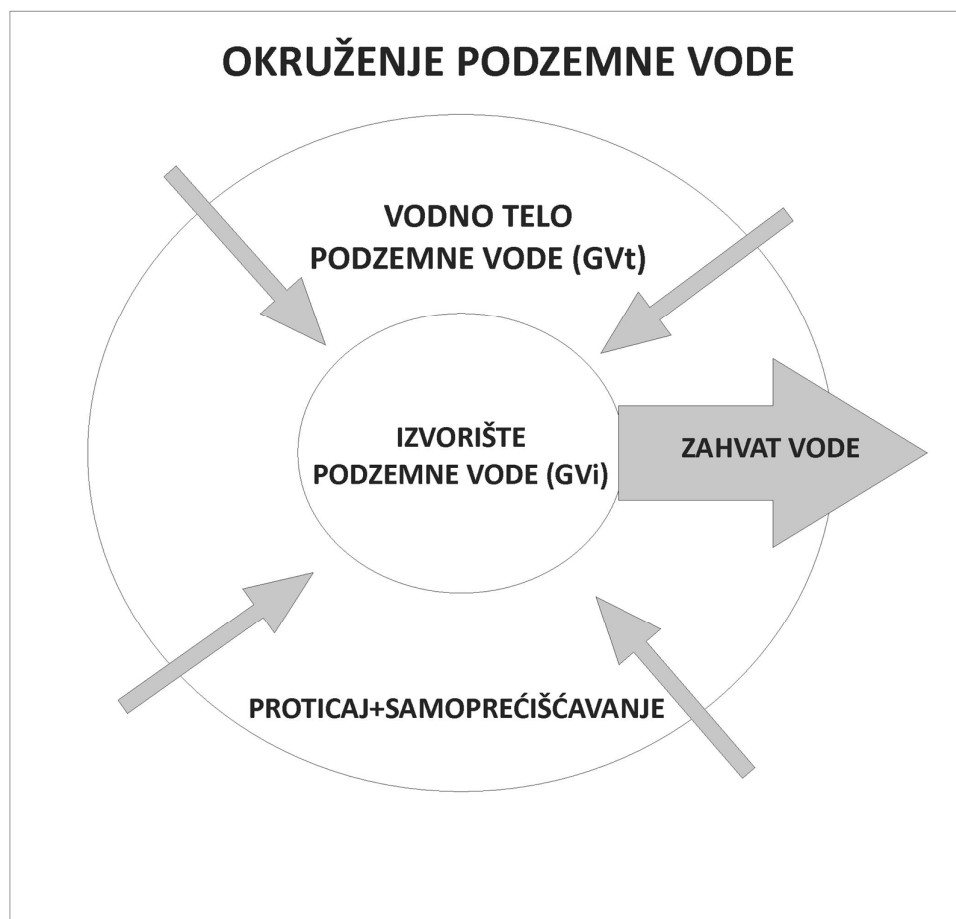
Akvifer (Ak) predstavlja podzemni sloj odnosno slojeve stena ili drugih geoloških naslaga dovoljne poroznosti i vodopropusnosti za značajan proticaj podzemnih voda odnosno zahvatanje značajnih količina podzemne vode.

Vodno telo podzemne vode (VTPV) je određena zapremina podzemne vode unutar jednog ili više akvifera. Granična vrednost za jedno vodno telo podzemne vode (GVt) je gornja granica određenog parametra, izražena kao koncentracija neke zagađujuće materije, grupe zagađujućih materija ili pokazatelja zagađenosti vodnog tela podzemne vode, koju ne treba prekoračiti da bi se zaštitilo ljudsko zdravlje i životna sredina.

Granična vrednost za jedno izvorište podzemne vode (GV_i) je granična vrednost jednog parametra kvaliteta sirove vode zahvaćene iz izvorišta, izražena kao koncentracija neke zagađujuće materije, grupe zagađujućih materija ili pokazatelja zagađenosti izvorišta.

Maksimalno dozvoljena vrednost (MDV) je najviša (najnepovoljnija) vrednost određenog parametra kvaliteta vode koja služi za određenu upotrebu.

Na slici 2.21 prikazan je odnos graničnih vrednosti za vodno telo podzemne vode i izvorište podzemne vode.



Slika 2.21 Odnos graničnih vrednosti: GVt i GV_i (Dimkić i dr., 2008a)

Kada se razmatra kvalitet ili sastav prirodnih vodnih resursa mora se uzeti u obzir činjenica da u prirodi ne postoji čista voda i da prirodna voda sadrži razne primese, u manjoj ili većoj meri. Zbog toga reč "voda" ima dva različita značenja: hemijski čista voda, odnosno jedinstveno hemijsko jedinjenje koje (pod uslovom da ne zanemarimo prisustvo minimalnih količina pojedinih izotopa) ima definisani hemijski sastav, $(H_2O)_n$, kao i tačno utvrđene i specifične fizičko-hemijske osobine, čija priroda i koncentracije određuju kvalitet određenog vodnog resursa i na osnovu tih standarda, određuje se namena korišćenja.

Ako je koncentracija jedne ili više primesa veća od granične vrednosti za određenu namenu, ta koncentracija se mora smanjiti preradom vode do ispunjenja uslova za tu namenu. Za određene prirodne okvire i režim kretanja, voda poprima određene karakteristične attribute kvaliteta. Navedena činjenica naročito važi za podzemnu vodu koja se, uglavnom, sporo kreće i izložena je dugo i intenzivno uticajima prirodne sredine.

Bazičan kvalitet vode je kvalitet koji poseduju površinske i podzemne vode bez antropogenih uticaja (Dimkić, 2007).

Površinske i podzemne vode duž svog toka i površinskog kontakta sa rečnim koritom, kao i procesima u ekosistemu poprimaju prirodne karakteristike, koje zavise od dužine i vremena toka vode. Tokovi vode se mere danima i nedeljama od izvora do ušća. Prirodna mineralizacija vode u morima i okeanima se kreće oko 35 g/l, u površinskim vodama oko 250 mg/l, dok je za podzemne vode mineralizacija uglavnom veća nego za površinske, a znatno manja od mineralizacije mora i okeana, što je posledica dugotrajnog vremena zadržavanja vode. Bazičan kvalitet se javlja kao rezultat mnogobrojnih procesa interakcija između faza voda/stena/gas (Dimkić, 2007).

U tabeli 2.10 prikazane su osnovne karakteristične razlike u kvalitetu površinskih i aerobnih i anaerobnih podzemnih voda.

Tabela 2.10 Karakteristične razlike u odabranim parametrima kvaliteta površinskih voda i aerobnih i anaerobnih podzemnih voda. (Dimkić, 2007)

Parametar	Površinske vode	Podzemne vode	
		Aerobne	Anaerobne
Temperatura, t°C	Promenljiva sezonski; najčešći raspon 4-25°C	Uglavnom slabo promenljiva; najčešći raspon 8-15 °C	
Ukupna organska materija (COD, TOC, BOD i potrošnja KMnO ₄)	Pojava uz čestu antropogenu kontribuciju	Obično niže koncentracije od (2); javlja se kao prirodna, bazična koncentracija (fon); u slučaju dodatka usled ljudske delatnosti dejstvom samoprečišćavajućih mehanizama teži da dostigne bazičnu koncentraciju. Generalno je bolja razgradnja organskih polutanata u aerobnim nego u anaerobnim uslovima.	
Gvožđe i mangan	Obično vrlo niska koncentracija, osim u eutrofičnim vodama	Moguća pojava u nižim koncentracijama C _{Fe} <1 mg/l	Česta pojava u višim, pa i znatno višim koncentracijama nego u površinskim i aerobnim podzemnim vodama
Rastvoreni kiseonik	Često blizu zasićenja (10 mg/l)	Prisutan u manjim koncentracijama od koncentracije zasićenja	Praktično odsutan
Vodonik sulfid	Obično potpuno odsutan	Obično potpuno odsutan	Često prisutan u manjoj ili većoj koncentraciji
Amonijum	Odsutan; prisutan samo u zagađenim vodama	Odsutan	Često prisutan u osnovnom (bazičnom) sastavu vode i/ ili usled antropogenog uticaja
Nitrati	Obično niska koncentracija (5-10 mg/l), osim u zagađenim vodama	Bazično se javlja najčešće u niskim koncentracijama; u većim koncentracijama se javlja usled antropogenog uticaja	Obično se ne javlja
Mineralni ili organski mikropolutanti	Prisutni usled antropogenog uticaja	Bazično i po pravilu odsutni. Prisutni u slučaju antropogenog uticaja	
Mikroorganizmi	Prisutni usled antropogenog uticaja	Ne patogene bakterije, gljivice, kvasci, patogeni organizmi bazično odsutni	

Granična vrednost vodnog tela podzemne vode (GVt) treba da bude bliska prirodnoj vrednosti određenog parametra za određeni akvifer/vodno telo podzemne vode – bazičan kvalitet (BK). Vrednost BK određenih parametara odnosno vrsta vodnih tela podzemne vode može da bude veća ili manja u zavisnosti prirodnih uslova (sastav matriksa izdani i hidrodinamički režim podzemnih voda). Zbog toga je prvi korak kod utvrđivanja GV procena bazičnog kvaliteta podzemne vode (Dimkić i dr., 2008b). Navedeni princip je naglašen u Direktivi EU o podzemnim vodama (aneks IIA. 1. d)), koja sadrži smernice za utvrđivanje graničnih vrednosti.

Prema istoj direktivi (aneks II. A), određivanje graničnih vrednosti treba da bude zasnovano na:

- Stepenu interakcije podzemne vode i povezanih akvatičnih i zavisnih kopnenih ekosistema;
- Remećenju realnih ili potencijalnih opravdanih namena ili funkcija podzemne vode;
- Hidrogeološkim karakteristikama, uključujući i podatke o prirodnim koncentracijama.

Na osnovu pomenutih elemenata, prilikom utvrđivanja graničnih vrednosti treba razmotriti dve vrste kriterijuma (Radna grupa C – podzemne vode, aktivnost “Ispunjavanje uslova statusa i trendovi”,

Hemijski status podzemnih voda i granične vrednosti:

- Kriterijumi vezani za životnu sredinu (povezani akvatični ekosistemi i zavisni kopneni ekosistemi) ;
- Kriterijumi vezani za način korišćenja (voda za piće u zaštitnim zonama izvorišta pijaće vode i druge opravdane namene: navodnjavanje useva, industrija i sl.).

U cilju definisanja GV, uvodi se novi izraz - vrednost kriterijuma (VK) odnosno relevantnih standarda za razne namene (normativi za vodu za piće, normativi za navodnjavanje), ili relevantnih standarda zaštite kvaliteta životne sredine ako se razmatra zaštita povezanih površinskih voda ili kopnenih ekosistema zavisnih od PV (Dimkić i dr., 2008b).

Na osnovu navedenih kriterijuma mogu se odrediti dve vrste graničnih vrednosti (ekološke granične vrednosti i upotrebne granične vrednosti), mada će obe biti zasnovane na poređenju VK sa BK.

U opštem smislu, postoje dve opcije:

- BK je veće od VK ($VK < BK$); u ovom slučaju upotrebno GV treba da bude jednako BK ($GV = BK$);
- BK je manje od VK ($VK > BK$); u ovom slučaju $BK < GV \approx VK$.

Za vodno telo podzemne vode važi relacija: $GV_t = BK + \Delta m$, što znači da je granična vrednost za vodno telo podzemne vode jednaka prirodnoj vrednosti za određeni parametar na koju se dodaje povećanje (Δm) usled antropogenog uticaja za koji je procenjeno da može da se toleriše. Iz društveno-ekonomskih i praktičnih razloga, prihvatljivo je da GV bude veće od BK. Tolerancija treba da bude prihvatljiva sa oba stanovišta: stepena restrikcije prema ljudskim aktivnostima i uticaja na podzemne vode (Dimkić i dr., 2008b).

Granična vrednost za izvorište podzemne vode može biti strožija od granične vrednosti za vodno telo podzemne vode (odnosno manja ili jednaka): $GV_i \leq GV_t$ Prelazak sa GV_t na GV_i je posledica efekata samoprečišćavanja podzemne vode pri filtraciji.

GVi teži jednakosti ili prirodnim vrednostima određenog parametra za dato vodno telo podzemne vode: $GVi = BK$. GVi (odnosno BK) može biti više nego propisom utvrđene maksimalne vrednosti određenog parametra za određenu upotrebu (maksimalno dozvoljena vrednost – MDV): $GVi \geq MDV$. Ukoliko postoji, razlika između GVi i MDV se odstranjuje putem tehnološkog postupka pripreme vode (Dimkić i dr., 2008b).

2.3.4 Koncept tehnološke linije i zaštite izvorišta podzemne vode

Prilikom definisanja koncepta tehnološke linije i zaštite izvorišta neophodno je na adekvatan način odrediti lokaciju izvorišta, kao i tehničke elemente u okviru tehnološke linije izvorišta. Najvažniji elementi tehnološke linije izvorišta s obzirom na tretman kvaliteta vode je pored predtretmana i/ili tretmana vode faza filtracije vode kroz izdan.

Cilj i zadatak filtracije kroz izdan je da sa ostalim delovima tehnološke linije izvorišta obezbedi zahtevani kvalitet vode, kao i njegovu sigurnost. Potrebno je sve faze tehnološke linije u pripremi vode za piće odgovarajuće koncipirati i uskladiti, kako bi konačan rezultat bio povoljan: obezbeđivanje dovoljne količine vode, dobijanje zahtevanog kvaliteta vode, ekonomski aspekt i odnos izvorišta prema okolini.

Da bi se navedeno postiglo, potrebno je definisati sadašnji i budući kvalitet resursa sirove vode, određivši kritične (karakteristične) opšte i pojedinačne parametre.

Značajno je postaviti izvorište u aerobnoj sredini, jer aerobni uslovi izvorišta podzemne vode obezbeđuju bolje prečišćavajuće efekte filtracije kroz izdan. Jedna od aktivnosti je prevođenje svođenje oksidabilnih supstanci u sirovoj vodi predtretmanom na odgovarajuću meru. Pored toga, potrošnja kiseonika u izdani može zavisiti i od drugih okolnosti (eventualno oksidabilne supstance u izdani, mineraloški sastav izdani, kao i hidrogeoloških uslovi za difuziju kiseonika u izdani i drugo).

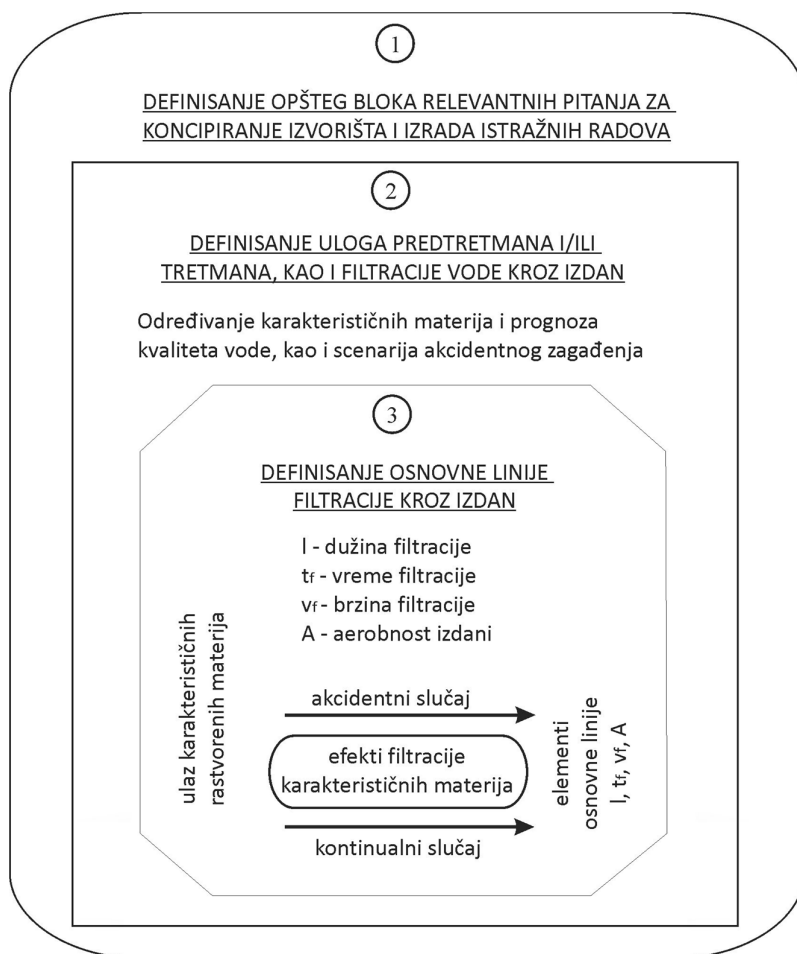
Efeki samoprečišćavanja imaju određeni pozitivan uticaju u odnosu na prirodan-bazičan kvalitet vode, kao i na održavanje vodozahvatnih objekata.

Osnovni elementi filtracije vode kroz izdan su: dužina filtracije, vreme i brzina filtracije podzemne vode na putu od mesta infiltracije do vodozahvatnog objekta (Dimkić, 2007).

Neophodno je definisati karakteristične materije koje poseduju relevantne osobine za koncipiranje izvorišta. Relevantne osobine mogu biti:

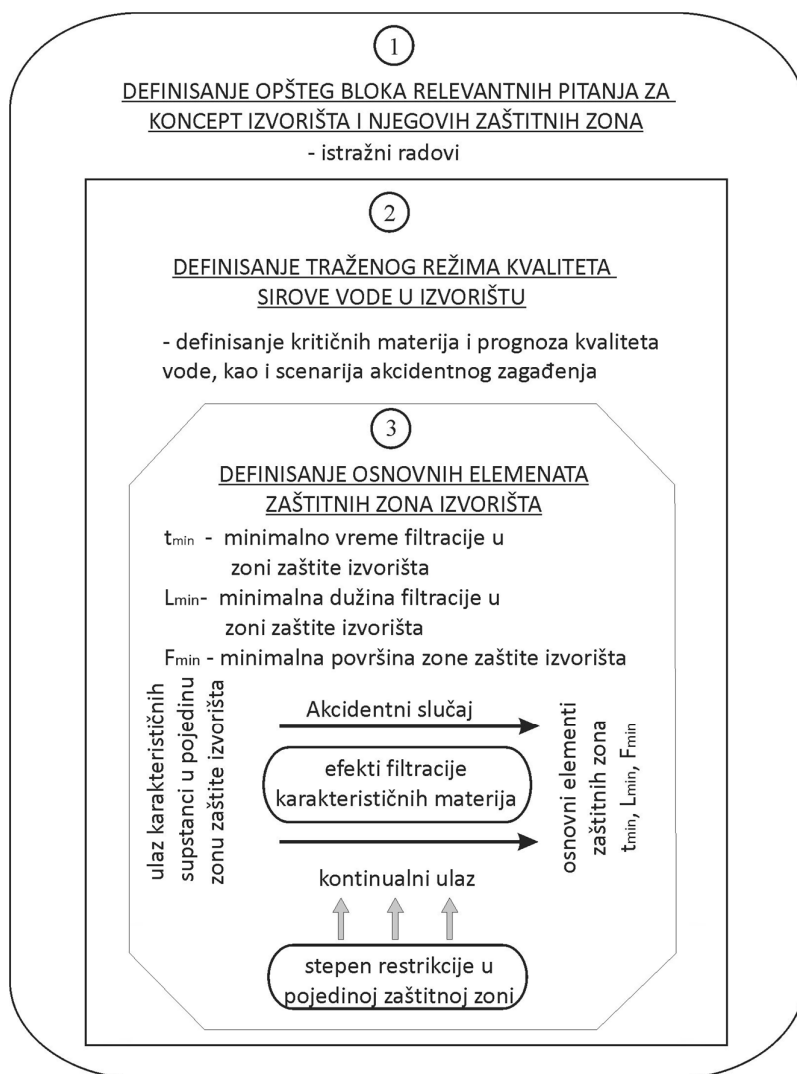
- Mobilnost u poroznoj sredini;
- (Ne) sorbljivost;
- (Ne) degradibilnost;
- (Ne) štetnost;
- Mogućnost pojave u visokim koncentracijama;
- Mogućnost akcidenta i dr.

Analiza osobina i ponašanja karakterističnih supstanci pri akcidentnom i kontinualnom unosu supstance u izdan trebalo bi da rezultuje definisanjem i proverom elemenata tehnološke linije izvorišta, kako za fazu filtracije kroz izdan, tako i za fazu tretmana vode (Slika 2.22).



Slika 2.22 Određivanje osnovnih elemenata linije filtracije kroz akvifer (Dimkić, 2007)

Zaštitne zone izvorišta se definišu na praktično isti način kao i elementi linije filtracije kroz izdan (Slika 2.23). Umesto elemenata linije filtracije, kao tražene izlazne veličine koje karakterišu zaštitne zone su: T_{min} - minimalno vreme filtracije u zoni zaštite izvorišta, L_{min} - minimalna dužina filtracije u zoni zaštite izvorišta, F_{min} - minimalna površina zaštitnih zona izvorišta. Od stepena restrikcije prilikom određivanja zona sanitarne zaštite izvorišta zavise elementi sistema zaštitnih zona: L_{min} , t_{min} , i F_{min} .



Slika 2.23 Određivanje osnovnih elemenata zaštitnih zona izvorišta podzemne vode (Dimkić, 2007)

3. PREDMET, PROBLEM, CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

Podzemne vode su izuzetno značajan element sistema voda na planeti Zemlji i predstavljaju dominantni izvor snabdevanja vodom za piće. Podzemne vode nisu samo prirodni resurs već i bitan segment životne sredine i jedan od osnovnih činilaca hidrološkog ciklusa. Zbog male brzine kretanja podzemne vode, u odnosu na brzinu kretanja površinskih voda, rastvorena supstanca u vodi akvifera dugotrajno je izložena različitim fizičkim i biohemijskim procesima koji se odigravaju u vodi, skeletu akvifera ili na granici između različitih faza (voda, skelet akvifera, vazduh). Dovoljno dugom filtracijom kroz akvifer menja se kvalitet vode, najčešće u smeru njegovog poboljšanja, usled fizičkih, hemijskih i biohemijskih procesa. Pri projektovanju, razvoju i zaštiti izvorišta, akvifer treba tretirati kao fizičko – hemijsko - biološki reaktor, čiji samoprečišćavajući potencijal treba na adekvatan način analizirati i iskoristiti. Brojni transformacioni procesi: sorpcija, oksido-redukcija i biorazgradnja kombinovano sa efektima razblaženja i disperzije dovode do značajnog poboljšanja parametara kvaliteta vode koji predstavljaju indikatore antropogenih uticaja i mogu se naći u rečnim vodotocima. Indikatori antropogenih uticaja koji će biti posebno detaljno analizirani u okviru istraživanja su grupe odabranih farmaceutika i produkata degradacije farmaceutika, odnosno metabolita.

Većina sistema rečne obalske filtracije locirana u Evropi su uspešno implementirana kao prirodni sistemi filtracije podzemne vode čime se postiže proizvodnja visokokvalitetne vode za piće. Navedenu činjenicu potvrđuju i brojne studije u kojima je pokazano da je rečna obalska filtracija efikasan i ekonsomski isplativ metod nakon koga se finalnim tretmanom dobija voda za piće u kojoj su znatno smanjene koncentracije organske materije i farmaceutika (Heberer i dr., 2002; Grünheid i dr., 2005; Schmidt i dr., 2007). Efikasnost primene metode rečne obalske filtracije za uklanjanje farmaceutika zavisi od nekoliko parametara: hidraulička provodljivost, oksični uslovi, mehanizmi sorbiranja i degradacije, udeo rečne vode u bunaru, vreme filtracije od reke do bunara i udaljenost bunara od reke.

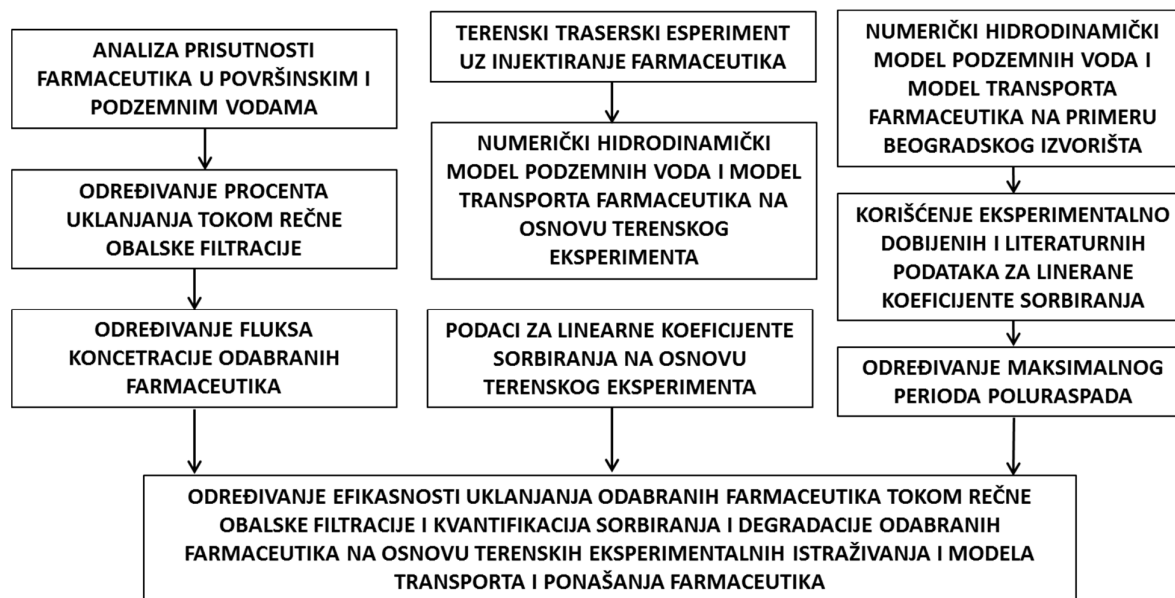
Predmet istraživanja je proučavanje ponašanja i analiza transporta odabranih farmaceutika u podzemnim vodama. Analizirani farmaceutici se nepotpuno uklanjaju u postrojenjima za tretman otpadnih voda, a u većini slučajeva u Republici Srbiji se direktno ispuštaju u površinske vode i kao takvi dospevaju i u podzemne vode.

Za reke Republike Srbije, kao i za obližnje aluvijalne podzemne vode zabeležena je pojava pojedinih farmaceutika, prilikom sprovođenja nekoliko kratkoročnih istraživanja (Terzić i dr., 2008; Petrović i dr., 2014). Navedena istraživanja nisu uključivala analizu uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije, kao i detaljnije analize mehanizama transporta farmaceutika u podzemnim vodama. Takođe sprovedena istraživanja su sadržala analize malog broja uzoraka površinskih i podzemnih voda na malom broju lokacija što je nedovoljno za ocenu samoprečišćavajućeg potencijala rečne obalske filtracije za uklanjanje farmaceutika.

Problematika istraživanja se odnosi na evidentnu pojavu farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama. Koncentracije analiziranih farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama su znatno manje nego u površinskim vodama, usled efekata rečne obalske filtracije. Kako bi se optimizovala metoda rečne obalske filtracije neophodno je imati hidogeološke informacije o specifičnim lokacijama i sprovesti terenske i laboratorijske eksperimente kako bi se na adekvatan način procenilo ponašanje farmaceutika.

Osnovni cilj istraživanja je određivanje efikasnosti uklanjanja odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije i kvantifikacija procesa sorbiranja i degradacije na osnovu eksperimentalnih podataka. Istraživanje u okviru doktorske disertacije (Slika 3.1) koje je sprovedeno po prvi put u Republici Srbiji ima za cilj dobijanja sledećih rezultata:

1. Utvrđivanje pojave odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama;
2. Utvrđivanje karakterističnih hidogeoloških, hidrodinamičkih i oksičnih/anoksičnih uslova aluvijalnih podzemnih voda;
3. Određivanje procenta uklanjanja odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije;
4. Određivanje stepena sorbiranja odabranih farmaceutika na osnovu terenskih eksperimentalnih istraživanja, primenom hidrodinamičkog modela i modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama;
5. Određivanje maksimalnog perioda poluraspada primenom hidrodinamičkog modela i modela transporta na osnovu podataka o stepenu sorbiranja.



Slika 3.1 Šema sprovedenog istraživanja u okviru doktorske disertacije

Na osnovu rezultata istraživanja dobijeni su novi podaci i informacije koje će se koristiti za procenu ponašanja farmaceutika, kao i za projektovanje i optimizaciju novih sistema za efikasnu zaštitu i upravljanje podzemnim vodama. Potpuno novi rezultati se odnose na određivanje stepena eliminacije farmaceutika tokom primene metode rečne obalske filtracije, kao i teorijsko i eksperimentalno poređenje realnih podataka o stepenu sorbiranja i razgradnje farmaceutika.

Pojava farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama

Kako bi se dobili podaci o pojavi farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama analizirana je pojava odabranih farmaceutika i metabolita u periodu između 2009 – 2015. godine. Tokom istražnog perioda analizirano je ukupno 184 uzorka, od toga 61 uzorak površinskih voda i 123 uzorka podzemnih voda. Uzorci površinske vode su analizirani na različitim lokacijama: reka Dunav (pet lokacija), reka Sava (jedna lokacija), reka Velika Morava (jedna lokacija) i reka Tisa (jedna lokacija).

Tri specifične istražne lokacije, gde je frekvencija uzokovanja površinskih i aluvijalnih podzemnih voda najveća su analizirane detaljno u okviru doktorske disertacije. Navedene lokacije su:

- Uzorci površinske vode reke Dunav kod Kovina i aluvijalna podzemna voda sa lokacije drenažnog sistema Kovin – Dubovac;
- Uzorci površinske vode reke Velike Morave (Ljubičevski most) i uzorci aluvijalne podzemne vode na lokaciji Izvorišta podzemnih voda Ključ (vodozahvatni bunari u blizini Velike Morave);
- Uzorci površinske vode reke Save kod Beograda i uzorci aluvijalne podzemne vode na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda.

Na osnovu podataka o pojavi farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama identifikovani su farmaceutici koji se učestalo pojavljuju. U okviru doktorske disertacije je prikazana frekvencija pojave, prosečne koncentracije, kao i minimalne i maksimalne koncentracije farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama. Do sada nisu sprovedena sistematska istraživanja praćenja pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama u R. Srbiji, tako da su novodobijeni podaci poslužili kao osnova za procenu efikasnosti uklanjanja detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Utvrđivanje karakterističnih hidrogeoloških, hidrodinamičkih i oksičnih/anoskičnih uslova aluvijalnih podzemnih voda

Na osnovu projektne dokumentacije Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, kao i istraživanja u okviru projekta MNPTR TR 37014, prikupljeni su podaci i hidrogeološke podloge za tri specifične lokacije uzrokovanja površinskih i podzemnih voda drenažni sistem Kovin-Dubovac, izvorište Ključ i Beogradsko izvorište podzemnih voda). Takođe, korišćeni su podaci o praćenju režima površinskih i podzemnih voda.

Na osnovu raspoloživih informacija, sistematizovani su podaci sa ciljem dobijanja podloga za formiranje hidrogeoloških i hidrodinamičkih modela podzemnih voda. Pored toga, sistematizovani su raspoloživi podaci o praćenju određenih fizičko-hemijskih parametara površinskih i podzemnih voda, koji su poslužili između ostalog i za ocenu oksičnih/anoksičnih uslova u podzemnim vodama.

Određivanje procenta uklanjanja odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije

Na osnovu podataka o pojavi odabranih farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama, statistički su obrađeni podaci i dobijeni su rezultati o prosečnim koncentracijama. Za uzorke površinskih i podzemnih voda u kojima nije zabeležena pojava farmaceutika, prilikom proračuna prosečne koncentracije uzete su vrednosti $\frac{1}{2}$ limita detekcije (LOD). Poređenjem prosečnih koncentracija detektovanih farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama dobijeni su podaci o procentu uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije za tri specifične istražne lokacije uzorkovanja. Na osnovu podataka o pojavi, frekvenciji detekcije, koncentraciji farmaceutika i prosečnom protoku površinskih voda određeni su prosečni fluksevi koncentracije farmaceutika koji su korišćeni kao ulazni podaci za numeričke modele transporta farmaceutika u podzemnim vodama prilikom definisanja samoprečišćavajućeg potencijala aluvijalnih podzemnih voda na odabranim lokacijama.

Na osnovu podataka o pojavi u površinskim i podzemnim vodama tokom trajanja istraživanja i na osnovu pripadnosti različitim terapeutskim klasama farmaceutika, izabrana su četiri farmaceutika (karbamazepin, trimetoprim, diklofenak i metabolit metamizola (4-AAA) N-acetil-4-aminoantipirin), za koje je detaljnije analizirano uklanjanje tokom rečne obalske filtracije. Hidrogeološki uslovi sredine, hidrodinamički uslovi podzemnih voda i oksičnost/anoksičnost sredine su analizirani sa ciljem utvrđivanja uticaja na uklanjanje odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije na tri specifične istražne lokacije

Određivanje stepena sorbiranja odabranih farmaceutika na osnovu terenskih i laboratorijskih eksperimentalnih istraživanja, primenom hidrodinamičkog modela podzemnih voda i modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama

Tokom istraživanja sproveden je terenski eksperiment injektiranja farmaceutika zajedno sa traserom (Cl⁻) na oglednom polju drenažnog sistema Kovin-Dubovac, sa ciljem dobijanja kvalitativnih i kvantitativnih podataka o stepenu sorbiranja, kao i kvalitativnih podataka o potencijalu za degradaciju ispitivanih farmaceutika. Na osnovu terenskog eksperimenta dobijena je kriva proboja koncentracije trasera, kao i kriva proboja ispitivanih farmaceutika. Na osnovu razlike u brzini proboja koncentracije farmaceutika i brzine proboja koncentracije trasera, dobijeni su podaci o stepenu sorbiranja u prirodnim terenskim eksperimentalnim uslovima.

Podaci koji su dobijeni eksperimentalno na terenu su obrađeni, a nakon toga je definisan hidrodinamički model podzemnih voda i mikro-model transporta ispitivanih farmaceutika u podzemnim vodama. Kalibracijom hidrodinamičkog modela i modela transporta, dobijeni su linerani koeficijenti sorbiranja odabranih farmaceutika.

Dobijeni rezultati su upoređeni sa podacima koji su dobijeni laboratorijskim eksperimentom određivanja izotermi sorbiranja ispitivanih farmaceutika (Radović i dr., 2016) u saradnji sa Tehnološko-metalurškim fakultetom u Beogradu, Laboratorija za masenu spektrometriju, za uzorak sedimenta na istoj lokaciji gde je sproveden i terenski eksperiment (drenažni sistem Kovin-Dubovac).

Poređenjem eksperimentalnih i literaturnih podataka o stepenu sorbiranja ispitivanih farmaceutika dobijeni su ulazni podaci za model ponašanja i transporta farmaceutika na lokaciji Beogradskog izvorišta koji se koristi za definisanje stepena uklanjanja farmaceutika tokom prolaska kroz aluvijalni akvifer.

Određivanje maksimalnog perioda poluraspada primenom hidrodinamičkog modela i modela transporta na osnovu podataka o stepenu sorbiranja

U okviru doktorske disertacije definisan je i hidrodinamički mikro-model podzemnih voda i model transporta farmaceutika za odabranu lokaciju Beogradskog izvorišta podzemnih voda. Ulazni podaci za model su dobijeni na osnovu raspoloživih hidrogeoloških podloga, podataka o praćenju režima površinskih i podzemnih voda, podataka o prosečnim koncentracijama farmaceutika i odabranih fizičko-hemijskih parametara površinskih i podzemnih voda.

Za model transporta su korišćeni podaci o prosečnom fluksu farmaceutika u površinskim vodama, kao i podaci o linearnim koeficijentima sorbiranja ispitivanih farmaceutika, koji su dobijeni na osnovu terenskih eksperimentalnih istraživanja. Kalibracijom modela i korišćenjem eksperimentalno dobijenih podataka o linearnim koeficijentima sorbiranja i poređenjem sa literaturnim podacima dobijeni su maksimalni periodi poluraspada za ispitivane farmaceutike za različite koeficijente sorbiranja. Na osnovu dobijenih maksimalnih perioda poluraspada farmaceutika, može se predvideti ponašanje odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Na osnovu dobijenih podataka može se prognozirati kvalitet podzemne vode pre linije tretmana vode, što omogućuje optimizaciju tehnologije prerade vode.

Definisanje hipoteza

Izradom modela za analizu ponašanja odabranih farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama identifikuju se i razvijaju različite opcije i scenariji tokova i transporta farmaceutika. Analizom i evaluacijom podataka dobijeni su rezultati koji pružaju podršku i podloge prilikom donošenja odluka za izgradnju novih sistema za zaštitu, korišćenje i upravljanje vodama, koji su efikasniji, ekonomski isplativiji i primenjiviji.

Na osnovu predmeta, problema i ciljeva istraživanja, kao i na osnovu literaturnih podataka i očekivanih rezultata istraživanja koji bi trebali da doprinesu novom teorijskom razumevanju metode rečne obalske filtracije formulisane su hipoteze u okviru doktorske disertacije:

- Ispitivani farmaceutici se efikasno uklanjaju tokom rečne obalske filtracije;
- Kvantifikovani su linearni koeficijenti sorbiranja ispitivanih farmaceutika bazirani na originalnim i jedinstvenim rezultatima terenskih eksperimentalnih istraživanja;
- Kvantitativno su dokazani procesi samoprečišćavanja tokom rečne obalske filtracije uz određivanje maksimalnog perioda poluraspada ispitivanih farmaceutika.

Na osnovu podataka višegodišnjeg praćenja koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama, kao i na osnovu terenskih i laboratorijski ispitivanja kvantifikovan je stepen sorbiranja i degradacije odabranih farmaceutika u odnosu na novodefinisane i predložene matematičke modele transporta farmaceutika. Dobijeni podaci za odabrane lokacije su upoređeni sa literaturnim podacima. Na osnovu optimizacije usvojenog stepena sorbiranja i degradacije definisani su kriterijumi za modele transporta farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama, koji služe kao polazna osnova za postavke budućih izvorišta podzemne vode.

Za lokalne vodovode nisu poznati alati i mehanizmi za procenu ponašanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije, tako da primena matematičkih modela i novorazvijenih softvera za postavljanje okvira i preporuka za procenu ponašanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije može naći široku primenu za dizajniranje i zaštitu budućih izvorišta podzemnih voda. Primena matematičkih modela, okviri i preporuke za dizajniranje i zaštitu budućih i postojećih aluvijalnih izvorišta podzemnih voda mogu poslužiti kao alat za procenu efekata rečne obalske filtracije čime bi se izbeglo sprovođenje skupih pilot studija i eksperimenata za svaku specifičnu lokaciju posebno. Stoga sprovedeno istraživanje je inovativno i služi za bolje razumevanje i korišćenje metode rečne obalske filtracije za ispunjavanje velikog broja ciljeva tretmana i zaštite vode.

4. METODE ISTRAŽIVANJA

Na osnovu prethodno navedenih ciljeva definisani su istraživački zadaci na osnovu kojih su prikupljeni i obrađeni podaci neophodni za postavljanje modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama:

1. Prikupljanje literaturnih podataka o efikasnosti uklanjanja odabranih farmaceutika u postrojenjima za tretman otpadnih voda;
2. Prikupljanje literaturnih podataka o pojavi odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama;
3. Uzrokovanje i analiza podataka o oksičnosti/anoskičnosti sredine na odabranim lokacijama u podzemnim vodama;
4. Uzorkovanje i analiza podataka o prisutnosti analiziranih farmaceutika na odabranim lokacijama u površinskim i podzemnim vodama;
5. Terensko i literaturno prikupljanje hidrogeoloških podloga za izradu hidrodinamičkog modela;
6. Prikupljanje literaturnih podataka o stepenu sorbiranja i degradacije odabranih farmaceutika;
7. Sprovođenje terenskog traserskog eksperimenta uz injektiranje farmaceutika u podzemnim vodama;
8. Definisane ulaznih parametara za postavke modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama;
9. Verifikacija rezultata dobijenih modelom transporta farmaceutika, poređenjem sa eksperimentalno dobijenim podacima;
10. Evaluacija, interpretacija rezultata i primena modela transporta farmaceutika prilikom predviđanja budućih koncentracija farmaceutika u podzemnim vodama.

Na osnovu istraživačkih ciljeva, definisanja problema i utvrđivanja parametara za njegovo rešavanje, korišćene su metode teorijske analize, modelovanja, komparacije, indukcije i sinteze. Za dokazivanje postavljenih hipoteza koristiće se rezultati dobijeni modelovanjem.

Prilikom sprovođenja istraživanja i analize rezultata koristiće se:

- Analitičke metode i metode uzorkovanja;
- Hidrogeološke metode;
- Metode proračuna transporta i transformacije kvaliteta podzemnih voda.

4.1 ANALITIČKE METODE, METODE UZORKOVANJA I MERNA OPREMA

Za prikupljanje podataka, uzorkovanje i analizu podataka o oksičnosti/anoksičnosti sredine na odabranim lokacijama u podzemnim vodama, kao i za uzorkovanje i analizu podataka o prisutnosti analiziranih farmaceutika na odabranim lokacijama u površinskim i podzemnim vodama korišćene su sledeće metode:

- Metode uzorkovanja;
- Metode analize hemijskih parametara kvaliteta vode;
- Metoda analize prisustva odabranih farmaceutika.

Metode uzorkovanja

Za potrebe sprovođenja istražnih radova, uzorkovanje površinskih i podzemni voda, uzimanje uzoraka taloga sa dne reke, korišćeni su sledeći standardi i metode za uzorkovanje:

- SRPS EN ISO 5667-1, Kvalitet vode-Uzimanje uzoraka - Deo 1: Smernice za izradu programa uzimanja uzoraka i postupke uzimanja uzoraka;
- JUS ISO 5667-6 1997, Kvalitet vode-Uzimanje uzoraka- Deo 6: Smernice za uzimanje uzoraka iz reke i potoka;
- JUS ISO 5667-11 2005, Kvalitet vode-Uzimanje uzoraka-Deo 11: Smernice za uzimanje uzoraka podzemnih voda;
- JUS ISO 5667-12 2005, Kvalitet vode-Uzimanje uzoraka-Deo 12: Smernice za uzimanje uzoraka taloga sa dna;
- JUS ISO 5667-12 2005, Kvalitet vode-Uzimanje uzoraka-Deo 12: Smernice za uzimanje uzoraka taloga sa dna;
- SRPS EN ISO 19458, Kvalitet vode-Uzimanje uzoraka za mikrobiološke analize.



Slika 4.1 Prikaz opreme i postupka uzorkovanja podzemnih voda iz pojedinih pijezometara (Foto dokumentacija - Institut za vodoprivredu Jaroslav Černi)

Metode analize hemijskih parametara kvaliteta vode

ispitivanja vezana za kvalitet površinskih i podzemnih voda realizovana su u Laboratoriji za fizičko – hemijsko i biološko ispitivanje vode, Instituta za vodoprivredu “Jaroslav Černi” u Beogradu.

Na odabranim većim rekama, kao i korespondentnim bunarima i pijezometrima sprovedena su „in-situ“ merenja fizičko- hemijskih parametara: temperatura vode, pH, elektroprovodljivosti, rastvorenog kiseonika i redoks potencijala. „In situ“ merenja su sprovedene korišćenjem HQ40D multiparameterske sonde, dok je „In situ“ titracija sprovedena korišćenjem „Eppendorf top buret M“ uređaja (Slika 4.2).



Slika 4.2 Prikaz sonde za sprovođenje „In-situ“ merenja (Foto dokumentacija-terenski ekperiment 2014. godine)

Nakon „in situ“ merenja uzimani su uzorci vode za laboratorijske analize hemijskog sastava podzemne i rečne vode. Metode sprovedenih fizičko-hemijskih ispitivanja vode date su u tabeli 8.

Tabela 4.1. Prikaz metoda ispitivanja hemijskih parametra uzorkovane vode

Ispitivanje	Metoda ispitivanja
Temperatura vode	Priručnik ¹ , metod P-IV-1
pH	Priručnik ¹ , metod P-IV-3
Specifična električna provodljivost	Priručnik ¹ , metod P-IV-11
Redoks potencijal	² SMEWW 21st, metoda 2580V
Rastvoreni kiseonik	U.S.EPA, 1979a metoda 360.1
Ukupni ispareni ostatak na 105°C	² SMEWW 21st, metoda 2540B
TOC – (Ukupan organski ugljenik)	² SMEWW 21st , metoda 5310C

¹Priručnik Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, NIP "Privredni pregled", Beograd, 1990.

²SMEWW 21st, Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater 21st Edition 2005 APHA, AWWA, WEF

Metoda pripreme i analize prisustva odabranih farmaceutika

Korišćene hemikalije

Analitički standardi visoke čistoće (95 %) dobijeni su od domaćih farmaceutskih kompanija (Hemofarm, član STADA grupe, R. Srbija, Zorka Pharm, Vršac, R. Srbija). Dva metabolita metamizola 4-AAA i 4-FAA su nabavljeni od "Sigma Aldrich". Svi korišćeni rastvarači namenjeni za HPLC su dobijeni od FLUKA (Buchs, Švajcarka) ili Sigma Aldrich (St. Louis, MO). Destilovana voda je dobijena propuštanjem vode iz vodovoda kroz aparat za dejonizaciju "Gen Pure" (TKA, Niederelbert, Nemačka). Rastvori pojedinačnih analitičkih standarda su pripremljeni u metanolu koncentracije 100 mg/l i skladišteni u zamrzivač. Radni standardi su pripremani jednom nedeljno u različitim koncentracijama, mešanjem odgovarajućih količina standardnog rastvora i metanola. Svi rastvori su čuvani na temperaturi od -4°C.

Sva ispitivanja odabranih farmaceutika urađena su u saradnji sa Tehnološko-metalurškim fakultetom (TMF), Laboratorija za masenu spektrometriju na Katedri za analitičku hemiju. Deo rezultata je objavljen u okviru radova, čiji su podaci korišćeni u okviru doktorske disertacije (Radović i dr., 2012; Radović i dr., 2015; Radović i dr., 2016).

U periodu između 2009-2010. godine uzorci vode su pripremljeni metodom ekstrakcije na čvrstoj fazi ("solid phase extraction" - SPE) koja je razvijena i optimizovana u Laboratoriji za masenu spektrometriju TMF-a. Pripremljeni ekstrakti su analizirani korišćenjem analitičke metode tečne hromatografije tandem masene spektrometrije (LC-MS/MS). Detaljne informacije u vezi sa korišćenom analitičkom procedurom, instrumentalnim parametrima, vremenima odziva SPE; kalibracionim krivama, kao i tačnost metode, preciznost metode, limiti detekcije i kvantifikacije metode su detaljno opisani u prethodno objavljenom radu (Grujić i dr., 2009). Posle 2010. godine uzorci površinskih i podzemnih voda su analizirani primenom neznanto modeifikovane metode koja je takođe prethodno publikovana i razvijena (Grujić i dr., 2009; Jauković i dr., 2014).

Tada je i uvedena i nova grupa farmaceutika, 7 kardiovaskularnih farmaceutika, koji su analizirani u periodu of 2010-2015. godine. Navedena metoda je validovana i rezultati su prikazani u dodatnom materijalu rada (Kovačević i dr., 2017).

Ukratko uzorci su prekoncentrisani korišćenjem kertridža Oasis HLB (hidrofilni N-vinilpirodin i lipofilni divinilbenzen, 200 mg/6 ml; od proizvođača Waters, Milford, SAD), kao i sa 100 ml uzorka vode, gde je pH vrednost podešena na 6. Pakovanje kertridža je postepeno ekstrahovano sa mešavinom metanol-dihlormetan (1:1) u zapremini 15 ml. Ekstrakt je uparen do suve materije i rekonstruisan u 1 ml metanola. Nakon toga ekstrakt je filtriran kroz (PVDF – poliviniliden difluorid) filter prečnika 0,45 µm, proizvođača Roth (Karlsruhe, Nemačka), sve do viala koja je ubačena u autosempler i analizator. Spoljni metod kalibracije sa odgovarajućim poklapajućim standardima matriksa je korišćen. Podudarni standardi matriksa su pripremljeni dodavanjem 1 ml standardnog rastvora (koncentracije 100 µg/l za svaki analit) sve do blank ekstrakta prateći SPE proceduru.

Za separaciju analita je korišćen sistem „Surveyor HPLC sistem“ („Thermo Fisher Scientific, SAD“), sa kolonom “Zorbax Eclipse® XDB–C18 column, 75 mm×4.6 mm ID” i veličinom čestica 3.5 μm (“Agilent Technologies”, Santa Klara, CA, SAD). Predkolona dimenzija 12.5 mm×4.6 mm ID i veličine čestica 5-μm (Agilent Technologies) je korišćena takođe. Za LC-MSⁿ analizu farmaceutika u pozitivnom jonizujućem modu, mobilna faza je bila sačinjena od mešavine metanol (A), destilovana voda (B), 9 10 % - ne acetalne kiseline. Promene gradijenta su išle sledećim tokom: 0 min B 30 % C 2 %; 30 min B 80 % C 2 %; 30,01 min B 98 % C 2%; 33 min B 98 % C 2 %. Inicijalni uslovi su ponovo uspostavljeni i zadržani 5 min. Protok mobilne faze je bio podešen na 0,3 ml/min. Zapremina injektora je 10 μL. Maseni spektri su dobijeni korišćenjem “LTQ Fleet” linearnim hvatačem jona i masenim spektrometrom (Thermo Fisher Scientific). Jonizacija elektrosprejem je korišćena kako bi se sprovedla masena spektrometrija. Voltaža elektrospreja je podešena na 5 kV, dok je protok gasa podešen na 35 proizvoljnih jedinica (prema skali proizvoljnih jedinica u opsegu 0–100 definisanom prema sistemu “LTQ Fleet”). Kapilarna temperatura je podešena na 350 °C. Za svaki analit sprovedena je selekcija prekursor jona, optimalna energija sudara i najzastupljenijeg fragment jona u svakom modu za praćenje reakcije (SRM mod) kako bi se kvantifikovali podaci. Dodatna reakcija fragmentacije je odabrana za proces potvrde rezultata. Specifični operativni uslovi su optimizovani i mogu se naći u dodatnom materijalu rada (Kovačević i dr., 2017)

U tabeli 4.2 su prikazani limiti detekcije (“limit of detection” - LOD) i limiti kvantifikacije (“limit of quantification” - LOQ). U toku istražnog perioda, kalibrisani su različiti limiti detekcije i limiti kvantifikacije analitičke metode. U zavisnosti od perioda uzorkovanja tokom proračuna prosečne koncentracije ispitivanih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama, za uzorke u kojima nisu registrovani farmaceutici, uzete je vrednost koncentracije od ½ LOD za navedeni vremenski period.

Različiti LOD i LOQ ukazuju na osetljivost analitičke metode, a samim time i utiču na konačne rezultate zbog veoma malih koncentracionih nivoa ispitivanih farmaceutika u površinskim i pogotovo u podzemnim vodama.

Tabela 4.2 Limiti detekcije i kvantifikacije analiziranih farmaceutika za različite periode uzorkovanja između 2009 – 2015. godine

Analizirani farmaceutici	Limit detekcije - LOD (ng/l)					Limit kvantifikacije - LOQ (ng/l)				
	2009.	2010.	2011.	2012.	2013-2015.	2009.	2010.	2011.	2012.	2013 – 2015.
Trimetoprim	0,63-0,67	1.3-10.1	0.4	0.4-1.9	0.1-5	2.11-2,23	6.4-33.8	1.2	1.2-6.3	0.34-5
Sulfametaksazol	6,55-9,80	3.5-19.7	2.3	2.3-5.9	2.63-10	21,83-32,68	11.5-65.8	7.6	7.6-29.4	8.77-10
Azitromicin	0,56-2,19	2.6-9.6	0.8	0.8-16.8	0.8-10	1,86-7.30	8.6-32.2	2.8	2.8-55.9	2.8-10
Doksiciklin	1,82-13,64	6.1-11.5	2.0	2.0-3.9	2	6,07-45,45	22.9-8.5	6.8	6.8-13.0	6.8
Eritromicin	0,36-3.5	1.4-10.7	0.8	0.8-3.5	0.67-10	11.7-28,74	20.5-38.5	2.5	6.8-13.0	2.24-10
Bromazepam	0,36-3,61	0.2-2.1	0.3	0.3-5.0	6.92	1,20-12,03	0.6-7.1	0.9	0.9-16.7	23.08
Karbamazepin	1,18-5,74	0.5-4.2	0.1	0.1-0.6	1.69-10	3.94-19,12	1.5-11.6	0.2	0.2-2.1	3.34 -10
Lorazepam	1,46-6,34	0.4-3.8	0.2	0.2-1.3	0.2	4,88-21,14	1.3-12.8	0.7	0.7-4.2	0.7
Diazepam	0.1-12,50	0.7-6.4	0.5	0.5-3.0	5.59	0.32-41,67	2.2-11.2	1.6	1.6-10.2	18.64
Diklofenak	3.14-4,80	1.8-11.0	1	1.4-7.8	1.4-10	10.46-16,00	6.0-36.8	4.7	4.7-26.1	4.7-10
4-formilaminoantipirin (4-FAA)	-	1.0-6.7	0.3	0.3-2.8	0.79-10	-	3.3-22.4	1.0	1.0-9.4	2.64-10
N-acetil-4-aminoantipirin (4-AAA)	-	1.1-7.8	0.4	0.4-3.6	0.93-10	-	3.5-26.1	1.3	1.3-12.1	3.10-10
Enalapril			0.6	0.6-2.5	4.72			1.9	1.9-8.4	15.74
Atorvastatin			1.8	1.8-1.9	1.8			6.1	6.1-6.4	6.1
Amlodipin			4	4-6.1	3.59-10			13.3	13.3-20.5	10-11.97
Cilazapril	NISU ANALIZIRANI		0.6	0.6	2.21	NISU ANALIZIRANI		2.0	2.0	7.37
Metoprolol			0.3	0.3-3.4	0.46			1.0	1.0-11.3	1.53
Bisprolol			0.5	0.5-0.9	0.5 -10			1.6	1.6-3.1	1.6-10
Simvastatin			1.3	1.3-11.5	1.3			4.2	4.2-57.4	4.2
Paracetamol	2,06-21,74	3.5-17.5				6,87-72,46	11.8-58.5			
Amoksicilin	3,11-5,62	1.8-14.5				10,37-18,73	5.9-48.3			
Ampicilin	1,36-5,76	2.6-11.8				4,52-19,19	8.8-59.2			
Fenobarbiton	6,86-28,85	7.1-61	NISU ANALIZIRANI			22,88-96,15	23.8-192.9	NISU ANALIZIRANI		
Acetisal	1,42-17,54	5.2-8.9				4,72-58,48	17.2-23.0			
Ibuprofen	0,82-6,62	2.7-8.6				2,73-22,08	9.2-115.2			

4.2 HIDROGEOLOŠKI POSTUPCI I MERNA OPREMA

Za prikupljanje i obradu podataka o hidrogeološkim podlogama i sprovođenje traserskog eksperimenta korišćene su hidrogeološke metode:

- Merenje nivoa;
- Merenje protoka;
- Metoda određivanja krive granulometrijskog sastava metodom suvog prosejavanja;
- Metoda obrade $S/Q = f(t)$ - praćenje promene specifične izdašnosti po vremenu.

Merenja nivoa vode (In situ) u bunarima i pijezometrima;

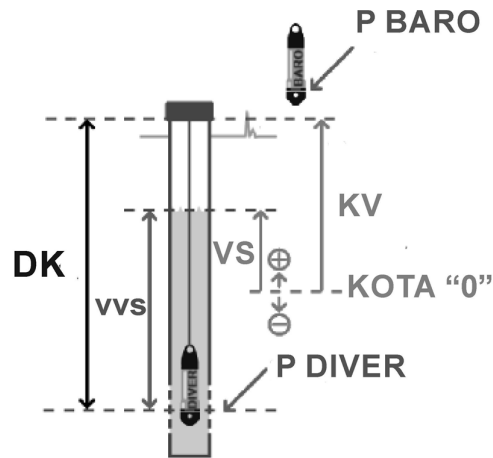
Zbog činjenice da su odabrani bunari i pijezometri za praćenje transformacije kvaliteta vode bilo je neophodno izvršiti određena merenja nivoa vode u bunarima i pijezometrima. Nivo vode u bunarima meren je pomoću ručnog merača ili pomoću automatskog merača nivoa podzemnih voda – „diver“.



Slika 4.3 Prikaz ručnog merača nivoa i automatskog merača nivoa („diver“) podzemnih voda (Foto dokumentacija-terenski eksperiment 2014. godine)

Automatski merač nivoa podzemnih voda („diver“) određuje visinu vodenog stuba merenjem pritiska vode pomoću ugrađenog senzora pritiska. Kako i promene u vazdušnom pritisku okoline utiču na merenja, potrebno je izvršiti kompenzaciju. To se radi merenjem pritiska u reonu merenja korišćenjem posebnog baro „diver“ ili se te vrednosti unesu ručno. Kompenzacija se vrši lako i brzo uz pomoć softverskog paketa Logger Data Manager (LDM).

Na slici 4.4 je prikazan primer praćenja nivoa podzemnih voda u osmatračkom objektu u kome je „diver“



Slika 4.4 Primer praćenja nivoa podzemnih voda u osmatračkom objektu gde je postavljen „diver“ Meri se nivo podzemne vode (visina stuba - VS) u odnosu na kotu referentnog nivoa – kota “0”. Promene nivoa podzemne vode (visina vodenog stuba – VVS) se beleže u odnosu na referentnu postavljenu vrednost – kota “0”. Kota vrha mernog objekta (KV) se meri u odnosu na referentnu postavljenu vrednost – kota “0”. “diver” je okačen na optički kabel (dužna kabla – DK). “Baro – „diver“ meri atmosferski pritisak (pBARO), dok „diver“ meri pritisak tečnosti izražen preko visine kolone (VK) i atmosferskog pritiska (pDIVER).

Visina vodenog stuba (VVS) može se izraziti preko sledećeg izraza:

$$VVS = 9806.65 \cdot \frac{pDIVER - pBARO}{\rho \cdot g} \quad (4.1)$$

Gde je: p – pritisak [Pa], ρ – gustina vode [kg/m^3], g – gravitaciono ubrzanje [m/s^2].

VS u odnosu na kotu „0“ može se izraziti na sledeći način:

$$VS = KV - DK + VVS \quad (4.2)$$

Zamenom VVS iz jednačine (28) u jednačinu (29) dobijamo:

$$VS = KV - DK + 9806.65 \cdot \frac{pDIVER - pBARO}{\rho \cdot g} \quad (4.3)$$

Merenja protoka u bunarima

Merenja protoka u bunarima hidrometrijskim krilom:

Postupak merenja hidrometrijskim krilom je posredan. Zasniva se na ispitivanju polja brzina, pri čemu se proticaj određuje integracijom elementarnih proticaja izračunatih pomoću niza lokalnih brzina izmerenih u proticajnom profilu.

Osnovni element hidrometrijskog krila je njegov obrtni deo (elisa ili venac čašica) koji se, kada se krilo unese u vodu, okreće pod uticajem vodene struje. Upotreba hidrometrijskog krila se zasniva na pretpostavci da postoji funkcionalna zavisnost između brzine vodene struje i brzine okretanja obrtnog dela krila.

U odnosu na konstrukciju obrtnog elementa, hidrometrijska krila mogu biti:

- Krilo sa elisom koja se obrće oko horizontalne osovine, gde se osovina pri merenju postavlja paralelno pravcu vodene struje;
- Krilo sa vencom čašica koje se obrću oko vertikalne osovine, gde se pri merenju osovina postavlja upravno na struju vodenog toka.

Prilikom sprovođenja istraživanja korišćeno je merno krilo sa elisom. Merene su brzine u bunaru na nekoliko profila po dubini. Postupak se sastojao od merenja brzine ispod samoizlivne cevi, a potom na metru dublje od prvog mernog profila. Poslednji merni profil bio je ispod donje ivice filtra (u zoni taložnika nije rađeno merenje). Na svakom mernom profilu rađene su tri serije merenja broja obrtaja hidrometrijskog krila i kao konačna usvajala se srednja vrednost merenja. Nakon dobijenih rezultata računata je brzina kretanja vode na svakom profilu iz koje se dalje računao proticaj bunara.

Proticaj se određuje indirektno, merenjem brzina hidrometrijskim krilom u nizu tačaka jednog poprečnog preseka. Ukupan protok vode kroz poprečni presek dobija se sumiranjem parcijalnih protoka Q_i :

$$Q = \sum_{i=1}^N Q_i \quad (4.4)$$

Merenje protoka ultrazvučnim meračem protoka:

Protok je jedna od najznačajnijih veličina koja se meri u hidrotehnici. Postoji čitav niz postupaka kojima se protok meri (ultrazvučna metoda, elektromagnetni talasi, elektroprovodnost, elektromehanički propeleri itd..). Kako se protok fluida može razlikovati po brojnim parametrima (volumen, brzina, nivo, čistoća, itd..) razlikuju se i metode koje treba odabrati za dati slučaj.

Kao što parametri fluida utiču na odabir adekvatne merne metode, tako i kanal (ili cevovod) kroz koji fluid teče, takođe ima značajnog udela u odabiru merne metode (oblik i geometrija kanala ili cevovoda).

Nivus PCMPPro je savremeni mikroprocesorski uređaj koji omogućava programiranje radnih parametara mernog sistema, memorisanje rezultata merenja i njihov zapis na prenosivi memorijski medijum, kao i daljinsku komunikaciju sa centralnim računom.

Uređaj za merenje protoka Nivus PCMPPro (Slika 4.5) prvenstveno je namenjen za merenje protoka u kanalizaciji, ali se može koristiti i za merenja protoka čistijih fluida. Jedini uslov u pogledu „čistoća“ je da fluid sadrži dovoljnu koncentraciju mikro čestica, pošto se rad uređaja zasniva na principu Doplerovog efekta.

Ultrazvučni merač protoka NIVUS PCM poseduje sondu za nivo i sondu za brzinu. Princip rada se svodi na sledeće: sondom za nivo meri se dubina vode u kolektoru, a na osnovu unapred zadatog poprečnog preseka kolektora i stanja mulja na dnu, računa površina poprečnog preseka (mernog preseka).

Ultrazvučno merilo protoka na bazi Doplerovog efekta Nivus PCM Pro predstavlja veliku pomoć u merenjima komunalnih i otpadnih voda. Varijacije sonde i senzora omogućavaju korišćenje uređaja u raznim aplikacijama.

Mogućnost korišćenja analognih i digitalnih ulaza/izlaza omogućava povezivanje uređaja sa eksternim sensorima ili pak sa logerima i akvizicijom drugih proizvođača (mereni protok može biti samo jedna od veličina koja se meri u sistemu – monitoring i/ili upravljanje). Instalacija (postavljanje uređaja na merni profil) relativno je brza i ne zahteva posebne pripreme. Uređaj poseduje memoriju dovoljno velikog kapaciteta, kao i adekvatnu frekvenciju beleženja podataka.



Slika 4.5 Ultrazvučno merilo protoka Nivus PCM Pro (Foto dokumentacija-terenski eksperiment 2014. godine)

Metoda određivanja krive granulometrijskog sastava metodom suvog prosejavanja

Određivanje krive granulometrijskog sastava je sprovedeno korišćenjem metode-standarda SRPS. U.B1. 018. Granulometrijski sastav se određuje prosejavanjem materijala korišćenjem garniture sita prema JUS-u L.J9.010 sa sledećim otvorima u [mm]: 0,063; 0,090; 0,125; 0,250; 0,500; 0,710; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 11,2; 16,0; 22,4; 31,5; 63,0; 125,0.

Podaci o krivi granulometrijskog sastava korišćeni su za proračun koeficijenata filtracije uzoraka, korišćenjem empirijske formule USBR (Vuković i Soro, 1992).

$$K = 0.36 \cdot d_{20}^{2.3} \quad (4.5)$$

Gde je:

K- koeficijent filtracije [cm/s]; d_{20} [mm] prečnik zrna 20 % krive granulometrijskog sastava.

Metoda obrade $S/Q = f(Q)$

Metodologija obrade prilagođena je koncepciji testiranja bunara, karakteru i kvalitetu rezultata sprovedenih opita crpenja. Obrada rezultata sprovedenih opita crpenja na bunarima rađena je prema grafoanalitičkom metodom dijagrama zavisnosti $S/Q = f(Q)$

Prema navedenoj metodologiji obrade opita crpenja mogu se interpretirati podaci sa bunara, kao i pijezometara u tranzitnoj zoni, odnosno oblasti u kojoj se strujanje može tretirati kao kvazi-ustaljeno (oblast koja je praktično definisana uslovom $u < 0,05$ - bezdimenzionalni parametar bunara). Ovaj uslov se u opštem slučaju ne može unapred proveriti, već to mora biti rezultat kompleksnije analize. Specifična depresija u bunaru i pijezometrima, dobijena obradom $S_b/Q_b = f(Q_b)$, grafički se prikazuje kao jednačina prave.

Linearni karakter diferencijalne jednačine omogućava opisivanje radijalnog strujanja podzemnih voda i u uslovima promenljivog proticaja bunara. To se postiže razlaganjem složenog strujanja na skup elementarnih, a zatim algebarskim sabiranjem njihovih analitičkih izraza.

Sprovedena istraživanja su podrazumevala slučaj promene protoka bunara u toku vremena. Kao jednostavan slučaj naveden je primer bunara sa trenutnim uključenjem konstantnog proticaja Q_1 u trenutku t_1 i naglom (trenutnom) promenom proticaja u trenutku t_2 . t_3 (Slika 4.6). Od trenutka vremena t_2 i t_3 proticaj bunara je Q_2 i Q_3 (Pušić, 1996).

U periodu rada bunara ($t > t_1$) elementarna (a i ukupna) depresija je (Theis, 1935):

$$S_1 = \frac{Q_1}{4\pi T} \cdot W(u_1), u_1 = \frac{r^2 \mu}{4T(t-t_1)} \quad (4.6)$$

Gde je: S – depresija [m]; Q – proticaj bunara [m^3/s]; π – Ludolfov broj (3.141592...); T – koeficijent vodoprovodnosti izdani [m^2/s]; u - bezdimenzionalni parametar, [-]

U periodu posle promene proticaja bunara ($t > t_2$), elementarna depresija je:

$$S_2 = \frac{Q_2 - Q_1}{4\pi T} \cdot W(u_2), u_2 = \frac{r^2 \mu}{4T(t - t_2)} \quad (4.7)$$

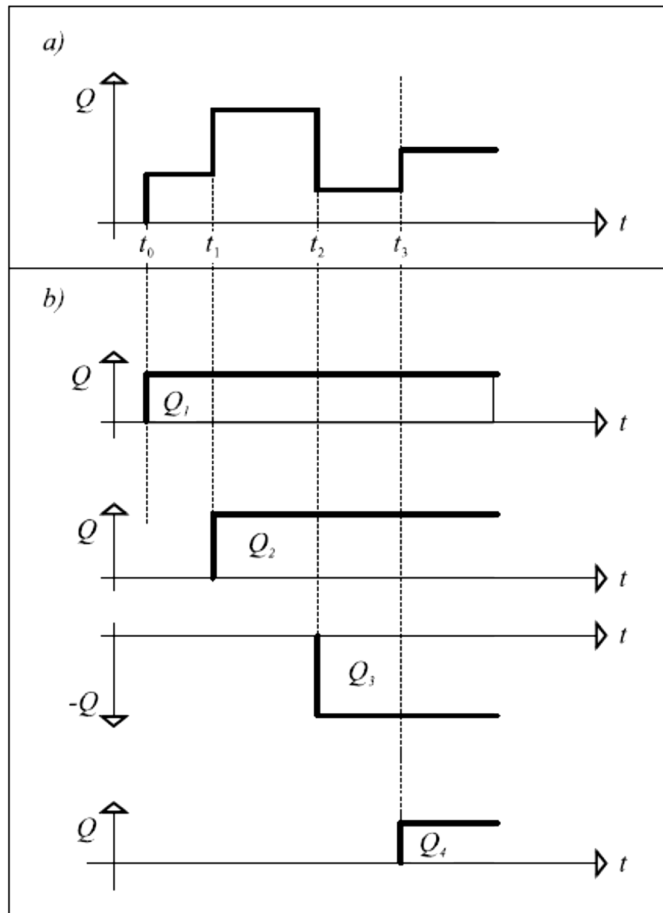
U periodu posle promene proticaja bunara ($t > t_3$), elementarna depresija je:

$$S_3 = \frac{Q_3 - Q_2}{4\pi T} \cdot W(u_3), u_3 = \frac{r^2 \mu}{4T(t - t_3)} \quad (4.8)$$

Ukupna depresija u vremenu $t > t_3$ se dobija kao zbir elementarnih, koje su rezultat dva elementarna proticaja, $Q_1, Q_2 - Q_1, Q_3 - Q_2$:

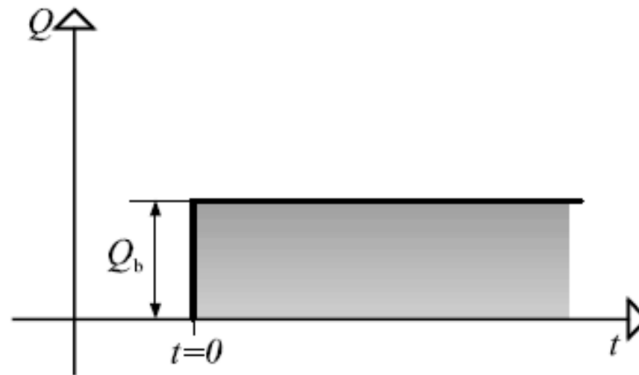
$$S = S_1 + S_2 + S_3 \quad (4.9)$$

Hidrogram se razlaže na elementarne, za koje pojedinačno važi jednačina Tajsa.



Slika 4.6 Slučaj složenog hidrograma (a) slučaj složenog hidrograma koji je razložen na elemente (b) (Pušić, 1996)

Tajs je dao i analitičko rešenje diferencijalne jednačine, koje je našlo veliku praktičnu primenu. Ovim rešenjem se razmatra slučaj crpenja iz usamljenog savršenog bunara, sa konstantnim proticajem, koji je trenutno počeo (Slika 4.7).



Slika 4.7 Hidrogram crpenja iz bunara, sa trenutnim uključanjem i konstantnim proticajem - Q_b (Pušić, 1996)

Pretpostavljeni su sledeći granični i početni uslovi:

Granični uslovi:

$$\text{Za } r \rightarrow 0 \text{ i } t > 0 \quad \frac{Q_b}{2\pi T} = \lim_{r \rightarrow 0} \left(r \frac{\partial \Pi}{\partial r} \right) \quad (4.10)$$

Proticaj iz bunara ($r \rightarrow 0$) u periodu crpenja ($t > 0$) je konstantan ($Q_b = \text{Const.}$).

$$\text{Za } r \rightarrow \infty \text{ i } t > 0 \quad S = 0; \quad \frac{\partial S}{\partial r} = 0; \quad \Pi(\infty, t) = \Pi_0 \quad (4.11)$$

Na beskonačnom udaljenju od bunara ($r \rightarrow \infty$) na početku i tokom vremena crpenja iz njega ($t > 0$), sa proticajem $Q_b = \text{Const.}$, depresija je nula ($S = 0$), pijezometarski nivo izdani je horizontalan ($\partial S / \partial r = 0$) i neporemećen (jednak je nivou pre početka crpenja, početnom nivou, $\Pi(\infty, t) = \Pi_0$).

Početni uslov:

$$\text{Za } t = 0; \quad S = 0; \quad \Pi(r, 0) = \Pi_0; \quad (4.12)$$

U periodu pre početka crpenja ($t < 0$), depresija je nula ($S = 0$), a pijezometarski nivo u svim tačkama strujnog polja je isti, $\Pi(r, 0) = \Pi_0$.

Za gornje granične i početne uslove, Tajs je 1935. godine dao analitičko rešenje u sledećem obliku (Pušić, 1996):

$$S = \frac{Q_b}{4\pi T} \int_u^y \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (4.13)$$

Gde je: S – depresija [m]; Q_b – proticaj bunara [m^3/s]; π – Ludolfov broj (3.141592...); T – koeficijent vodoprovodnosti izdani [m^2/s]; u - bezdimenzionalni parametar, [-]; y – varijabla integrala.

$$u = \frac{r^2 \varepsilon}{4Tt} \quad (4.14)$$

Gde je: r - udaljenost posmatrane tačke od u bunaru [m]; ε - specifična izdašnost izdani [-]; t - vreme od početka crpljenja, [s].

Eksponecijalni integral u jednačini (4.19) se često u stručnoj literaturi označava kao bunarska funkcija, $W(u)$ i piše se kao:

$$W(u) = \int_u^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy = -E_i(-u) \quad (4.15)$$

Bunarska funkcija se može izraziti i u obliku reda:

$$W(u) = 0.5772 - \ln u + u - \frac{u^2}{2 \cdot 2!} + \frac{u^3}{3 \cdot 3!} - \frac{u^4}{4 \cdot 4!} \quad (4.16)$$

Gde je: 0.577215665... - veličina, u matematici poznata kao Ojlerova konstanta.

Lokalni hidraulički otpori bunara:

Kod idealizovanog bunara, nivo vode u unutrašnjosti bunarske cevi je jednak (pijezometarskom, ili slobodnom) nivou u poroznoj sredini na spoljnoj konturi bušotine. Međutim, u stvarnosti nije tako. Čak i kod novog bunara, koji je urađen po „svim propisima“ postoji razlika između ova dva nivoa, koja se javlja usled hidrauličkog otpora vode na putu od konture bušotine do unutrašnjosti bunara. Tokom vremena, ovaj hidraulički otpor se brže ili sporije povećava, proces poznat pod imenom „starenje bunara“. Pojava starenja bunara se uočava i pri konstantnom i pri promenljivom kapacitetu bunara, a često uz njegovo istovremeno smanjenje. Ona je posledica začepjenja pornog prostora i otvora na filtru bunara, a naziva se kolmiranje bunara. Uzroci kolmiranja su mnogobrojni, pojednostavljeno, oni su mehaničke i biohemijske prirode. Povećani hidraulički gubici u zoni bunara se često nazivaju i parazitski hidraulički gubici. Prema tome, može se reći da registrovana depresija u bunaru sadrži, pored depresije koja je rezultat filtracije vode kroz poroznu sredinu i depresiju, koja je posledica pojave dopunskih, parazitskih hidrauličkih gubitaka, koji se formiraju u samoj konstrukciji bunara i njegovoj prifilterskoj zoni (Pušić, 1996):

$$S_b = S_0 + \delta S \quad (4.17)$$

S_b - registrovana (ukupna) depresija u bunaru, [m],

S_0 - depresija u bunaru, kao rezultat strujanja u poroznoj sredini (u skladu sa Darsijevim zakonom strujanja) [m],

δS - dopunska, parazitska depresija u bunaru [m].

Za razliku od S_0 , koja je rezultat laminarnog strujanja u poroznoj sredini, δS može da u sebi sadrži parazitske hidrauličke gubitke i laminarnog, S_L , i kvadratnog, S_T , karaktera (usled filtracionog toka u laminarnom, odnosno turbulentnom režimu).

Tako se može napisati da je:

$$\delta S = S_L + S_T \quad (4.18)$$

odnosno, ukupna depresija u bunaru je:

$$S_b = S_0 + S_L + S_T \quad (4.19)$$

Uvodeći funkcionalnu zavisnost depresije i proticaja, uz odgovarajuće koeficijente, dobija se izraz za ukupnu depresiju u bunaru, napisan na drugi način:

$$S_b = A_0 Q + A_1 Q + B Q^2 \quad (4.20)$$

gde je: A_0 - koeficijent gubitka energije, koji je posledica filtracije vode u poroznoj sredini, [s/m^2]. Izražava se kao:

$$A_0 = \frac{1}{2\pi T} \ln \frac{R_A}{r_0}; R_A = f(t) \quad (4.21)$$

A_1 - koeficijent gubitka energije, odnosno hidrauličkih gubitaka u laminarnom režimu strujanja, (s/m^2), B - koeficijent hidrauličkih gubitaka, u turbulentnom režimu strujanja, (s^2/m^5).

4.3. METODE PRORAČUNA TRANSPORTA I TRANSFORMACIJE KVALITETA PODZEMNIH VODA

Procesi prenosa supstance podzemnom vodom se obično opisuju sledećim jednačinama:

Jednačina kontinuiteta kretanja podzemne vode:

$$\nabla \cdot (T \nabla \Pi) = \varepsilon \frac{\partial \Pi}{\partial t} - q \quad (4.22)$$

Gde je: Π je pijezometrijski nivo u vodonosnom sloju, [m]; T je koeficijent vodoprovodnosti, [m^2/s]; ε je specifična izdašnost izdani, [-]; q je vertikalno doticanje vode u izdan po jedinici površine, [m/s]; ∇ je Hamiltonov operator; a t je vreme, [s]. U zavisnosti od konteksta, Hamilton ili nabla operator

može da označava $\nabla f = \left[\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right]$ i divergencija $\nabla \cdot \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$.

U slučaju da je rastvorena materija traser transport mase se izražava disperzionom ili traserskom jednačinom strujanja podzemnih voda:

$$\frac{\partial (n_{ef} C)}{\partial t} + \nabla \cdot (C \vec{v}) - \nabla \cdot (D' \nabla C) = q_c \quad (4.23)$$

Gde je: n_{ef} - efektivna poroznost (-); C - koncentracija materije u vodi, [kg/m^3]; \vec{v} je Darsijeva brzina; S je koncentracija materije na česticama tla, (kg/kg); $D' = D \cdot n$ i D je koeficijent hidrauličke disperzije, [m^2/s]; a t je vreme, (s).

Sabirak $\nabla \cdot (C\bar{v})$ se naziva advektivni član, dok se član $\nabla \cdot (D'\nabla C)$ najčešće naziva difuzivni član iako se pomoću njega modeliraju i difuzija i disperzija; $q_c = q_c(x, t)$ predstavlja izvore i ponore materije.

Pored efekta difuzije i disperzije istom formom (jednačina 4.23) opisuje se i prostiranje hidrauličkog potencijala u jednačini podzemnog strujanja, iako su različite fizičke pojave.

Sorpcija i degradacija

U slučaju kada se modeliraju sorpcija, degradacija ili hemijske reakcije, u jednačini transporta (4.23) postoje dodatni članovi.

Sorpcija predstavlja zadržavanje rastvorene supstance iz vode u čvrstoj fazi i njeno postepeno oslobađanje nazad u vodu. Sorpcijom rastvorene supstance u poroznoj sredini usporava se brzina njenog napredovanja u odnosu na tok. Koncentracija materije u čvrstoj fazi S opisuje se jednačinom:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = a(C - bS) \quad (4.24)$$

pri čemu parametar a definiše brzinu razmene supstance između vode i čvrste faze, a parametar b opisuje odnos koncentracije u čvrstoj i tečnoj fazi u ravnotežnom stanju.

Kada postoji sorpcija, jednačina koja opisuje koncentraciju u vodi glasi:

$$\frac{\partial(n_{ef}C)}{\partial t} + \nabla \cdot (C\bar{v}) - \nabla \cdot (D'\nabla C) + (1 - n) \cdot a(C - bS) = q_c \quad (4.25)$$

pri čemu poslednji član na levoj strani predstavlja supstancu koja je prešla iz tečne u čvrstu fazu. Jednačine (4.24) i (4.25) su spregnute i potrebno ih je rešavati istovremeno.

Usled hemijskih ili nuklearnih reakcija, kao i prisustva bakterija, može doći do razgradnje molekula rastvorene supstance. Proces se naziva degradacija ili razgradnja i u odsustvu transporta može se modelirati jednačinom:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\ln 2}{t^{1/2}} C \quad (4.26)$$

Gde je: $t^{1/2}$ period poluraspada supstance u vodi (s).

Ukoliko u modelu postoji i sorpcija i degradacija, transportna jednačina koja opisuje koncentraciju supstance u vodi glasi:

$$\frac{\partial(n_{ef}C)}{\partial t} + \nabla \cdot (C\bar{v}) - \nabla \cdot (D'\nabla C) + (1 - n) \cdot a(C - bS) + \frac{\ln 2}{t^{1/2}} \cdot n_{ef}C = q_c \quad (4.27)$$

Degradacija može postojati i u čvrstoj fazi. Tada je koncentracija supstance na čvrstoj fazi umesto jednačinom (4.26) opisana formulom:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = a(C - bS) - \frac{\ln 2}{\bar{t}^{1/2}} S \quad (4.28)$$

Gde je: $\bar{t}^{1/2}$ -period poluraspada u čvrstoj fazi (s).

Često se pretpostavlja da je kretanje vode veoma sporo u odnosu na brzinu reakcije a , tako da su u svakom trenutku koncentracija supstance u vodi i u čvrstoj fazi u ravnoteži, što je ekvivalentno pretpostavci da je brzina razmene a beskonačna. Deljenjem jednačine (4.28) sa a dobija se: $C = b S$. Množenjem jednačine (59) sa $(1-n)$ i dodavanjem jednačini (58) uz eliminaciju S dobija se jednačina:

$$\frac{\partial(n_{ef}C)}{\partial t} + \frac{1-n}{b} \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (C\bar{v}) - \nabla \cdot (D'\nabla C) + \frac{\ln 2}{t^{1/2}} \cdot n_{ef}C + \frac{1-n}{b} \frac{\ln 2}{t^{1/2}} C = q_c \quad (4.29)$$

koja izražava održanje mase supstance istovremeno i u vodi i u čvrstoj fazi

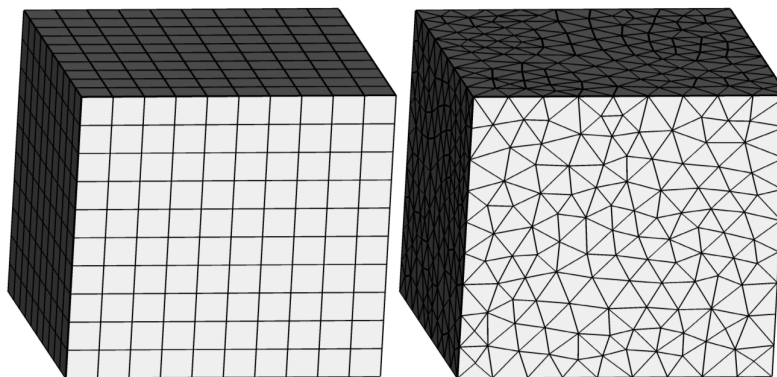
Jednačina (4.31) ukazuje da su uzeti u obzir procesi konvekcije, difuzije, disperzije, sorpcije i razgradnje materije. Ostali procesi nisu uzeti u obzir sistemom jednačina, pa se pri opisivanju prenosa materije ili zanemaruju, ili se njihovi efekti na određeni način obuhvataju matematičkim izrazima opisanih procesa.

Procesi koji se opisuju jednačinom (4.29) su u prirodi raznovrsniji i složeniji nego što to sama jednačina prikazuje. Ipak, jednačina (4.29) je prihvaćena za opisivanje procesa selektivnog transporta filtracijom kroz poroznu sredinu. Jednačina svakako pretpostavlja veoma uprošćen model onoga što se stvarno događa u prirodi.

Granični uslovi, diskretizacija jednačine (4.29), kao i rešavanje sistema algebarskih jednačina detaljno je prikazano u literaturi (Vidović i dr., 2014; Dotlić, 2015).

Podzemno strujanje se opisuje parcijalnim diferencijalnim jednačinama koje su najčešće suviše komplikovane da bi se rešile analitički (4.29). Kod strukturnih mreža sve ćelije su topološki ekvivalentne (npr. sve ćelije su kvadri ili su sve ćelije tetraedri) i u svakom unutrašnjem čvoru susreće se isti broj ivica. Kod nestrakturnih mreža ovo ne važi. Nestrakturne mreže je lakše uklopiti u komplikovanu geometriju modela, ali zahtevaju komplikovanije i sporije računске tehnike (Slika 4.8).

Metod konačnih razlika (ili konačnih priraštaja) u svojoj osnovnoj formi može da radi samo na strukturnim mrežama. Sa druge strane, metod konačnih elemenata može da radi i sa nestrakturnim mrežama.



Slika 4.8 Primer strukturne (levo) i nestrakturne (desno) mreže (Dotlić, 2015).

Obrada podataka i postavke mikromodela lokacije su realizovani pomoću softverskog paketa W.O.D.A. („Well Outline and Deisgn Aid“) koji rešava jednačine podzemnog strujanja u anizotropnoj diskontinualnoj sredini primenom metoda konačnih zapremina koji je razvijen u Institutu za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ (Vidović i dr., 2014; Dotlić, 2015). „Lizza“ predstavlja grafički i korisnički interfejs pomoću koga se definiše model podzemnih voda za koje se sprovodi proračun.

Solver WODA. radi na nestrakturnim mrežama koristeći metod konačnih zapremina. Metod se često opisuje kao metod konačne razlike za nestrakturne mreže. Od ova tri tipa metoda, metod konačnih zapremina je najmlađi a pojavio se sedamdesetih godina dvadesetog veka. Opis metoda konačnih zapremina, teorijske osnove, diskretizacija, nelinearnost, balans i rešavanje nelinearnih jednačina su detaljno opisani u radovima (Vidović i dr., 2014; Dotlić, 2015).

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1 ANALIZIRANI FARMACEUTICI U POVRŠINSKIM I ALUVIJALNIM PODZEMNIM VODAMA REPUBLIKE SRBIJE

Utvrđivanje pojave analiziranih farmaceutika na odabranim većim rekama u R. Srbiji kao i u korespondentnim bunarima, sprovedeno je sa ciljem utvrđivanja frekvencije pojave, kao i opsega koncentracije analiziranih farmaceutika. Na osnovu podataka o pojavi analiziranih farmaceutika, proračunate su prosečne koncentracije u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama. Na osnovu podataka o prosečnim koncentracijama detektovanih farmaceutika i podataka o prosečnim protocima u rekama određeni su prosečni fluksevi koncentracije farmaceutika koji se koriste kao ulazni podaci prilikom definisanja samoprečišćavajućeg potencijala aluvijalnih podzemnih voda na odabranim lokacijama.

U periodu između 2009-2015. godine ukupno je analizirano ukupno 25 farmaceutika i metabolita u 184 uzorka površinskih i podzemnih voda, od toga 10 farmaceutika je detektovano u površinskim vodama i 8 farmaceutika u podzemnim vodama. Karbamazepin i metaboliti metamizola 4-AAA i 4-FAA imaju najveću frekvenciju pojave u površinskim vodama (57.3–68.8 %), kao i u podzemnim vodama (19.5-43.9 %) respektivno. Najveće koncentracije u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama zabeležene su za metabolite metamizola 4-AAA (520 ng/l) i 4-AAA (248 ng/l), za površinske vode, kao i 4-AAA (28 ng/l) i 4-FAA (150 ng/l) za podzemne vode respektivno.

U Republici Srbiji nije do sada dugoročno praćena pojava farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama, tako da je u okviru doktorske disertacije po prvi put sprovedeno dugoročno i sistematsko (7 godina) ispitivanje pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama. Tokom istražnog perioda samoprečišćavajući potencijal aluvijalnih podzemnih voda analiziran je za tri specifične lokacije (aluvijon reke Dunav, aluvijon reke Velike Morave i aluvijon reke Save). Sistematsko praćenje pojave farmaceutika na odabranim lokacijama ima za cilj određivanje prosečne koncentracije ispitivanih farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama, kao i proračun procenta uklanjanja odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Drugi cilj dela istraživanja koji se odnosi na analizu farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama je utvrđivanje prioriternih faktora koji imaju najveći uticaj prilikom uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije, kao što su: vreme infiltracije vode od reke do bunara, udeo rečne vode u ispitivanim bunarima, kao i oksičnost sredine.

5.1.1 Odabir farmaceutika za analizu

Od 25 analiziranih farmaceutika, 12 je analizirano kontinualno u periodu između 2009-2015. godine: sulfametaksazol, trimetoprim, eritromicin, azitromicin, doksiciklin, diazepam, bromazepam, lorazepam, karbamazepin, dikofenak i dva metabolita metamizola 4-AAA i 4-FAA.

U početnoj fazi istraživanja od 2009-2010. godine analizirano je 7 farmaceutika (paracetamol, amoksicilin, ampicilin, fenobarbiton, acetisal, ibuprofen, metamizol), ali pošto navedeni farmaceutici nisu detektovani u površinskim i podzemnim vodama nisu analizirani u periodu između 2010-2015. godine.

Dodatna grupa od sedam kardiovaskularnih farmaceutika je uključena u analizu: enalapril, cilazapril, atorvastatin, simvastatin, amlodipin, metoprolol, bisprolol.

Lista analiziranih farmaceutika sa periodom uzorkovanja i limitima detekcije (LOD) i limitima kvantifikacije (LOQ) su prikazani u tabeli 5.3.

Analizirani farmaceutici pripadaju različitim klasama, tako da je odabir farmaceutika koji su analizirani sproveden na osnovu literaturnih podataka o pojavi farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama u R. Srbiji kao i na osnovu pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama u različitim regionima sveta (Mompelat i dr., 2009). Dalje sužavanje izbora, obima istraživanja, kao i odabir farmaceutika je sproveden na osnovu podataka o pojavi farmaceutika koji su dobijeni u početnim fazama istraživanja.

Tabela 5.1 Rezultati prve dve kampanje uzorkovanja farmaceutika na površinskim vodotocima

Kampanja jul 2009.	Detektovani farmaceutik	Koncentracija (ng/l)
Sava	Trimetoprim	4
	Karbamazepin	6
Tisa	Karbamazepin	94
	Lorazepam	34
	Trimetoprim	39
Morava	Karbamazepin	35
Dunav-Kovin	Karbamazepin	23
Dunav-Stari Banovci	Karbamazepin	13
Dunav-Ledinci	Karbamazepin	37
Dunav-Veliko Gradište	Karbamazepin	27
	Trimetoprim	29
Kampanja oktobar 2009.	Detektovani farmaceutik	Koncentracija (ng/l)
Dunav-Kovin	4-FAA	144
	4-AAA	191
	Trimetoprim	110
Dunav-Veliko Gradište	4-AAA	181
	4-FAA	141
	Trimetoprim	90
Velika Morava	4-AAA	247
	Trimetoprim	223
	Karbamazepin	30
Tisa	4-FAA	213
	4-AAA	327
	Karbamazepin	44
Sava	4-AAA	120
	Trimetoprim	112

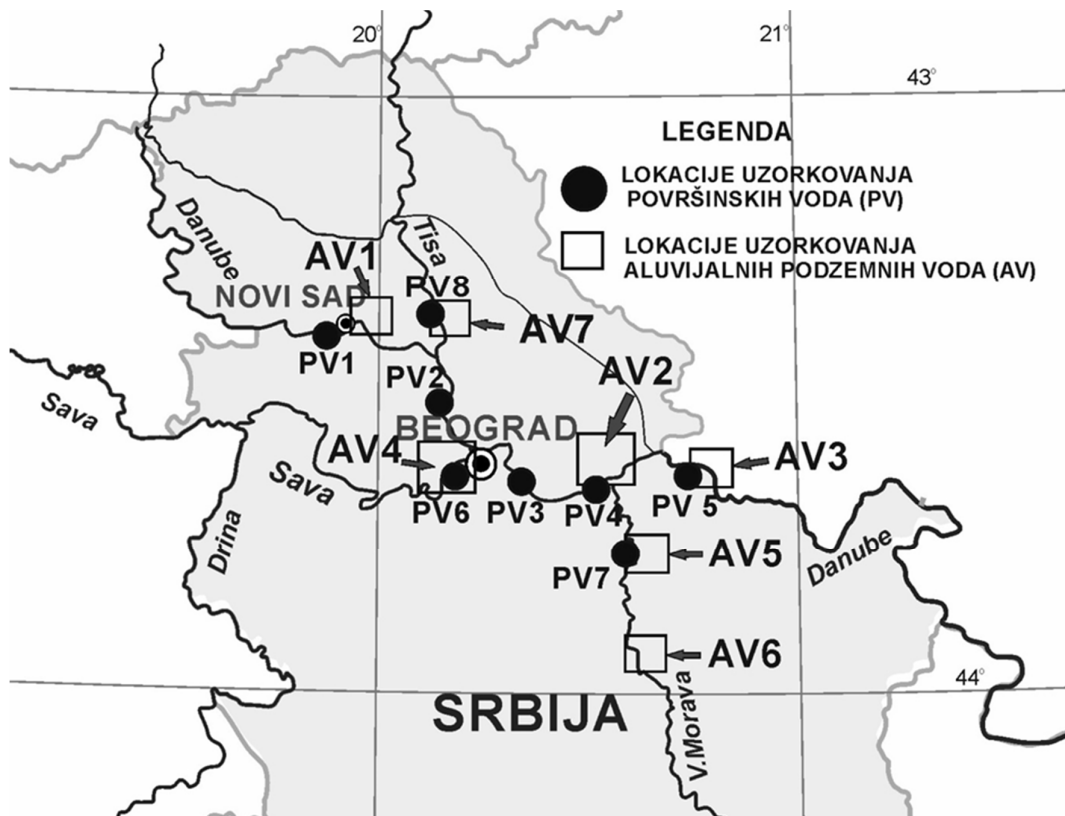
Metaboliti metamizola su odabrani jer spadaju u grupu analgetika i antipiretika koji se koriste konstantno i u velikim količinama (Molodovan, 2006). Iako se metamizol ne detektuje u površinskim i podzemnim vodama, metaboliti metamizola su često prisutni u akvatičnoj sredini.

Navedeni metaboliti metamizola su veoma stabilni u akvatičnoj sredini i detektuju se u komunalnim otpadnim vodama, bolničkim otpadnim vodama, kao i u površinskim i podzemnim vodama sa relativno visokim koncentracijama (Wiegel i dr., 2004; Zuehlke i dr., 2004, 2007; Moldovan, 2006; Feldmann i dr., 2008).

Takođe, metaboliti metamizola su detektovani sa veoma visokom koncentracijom u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda (Martínez Bueno i dr., 2007; Qi i dr., 2015), što ukazuje na mali stepen degradacije konvencionalnim tehnologijama za tretman otpadnih voda. Malo je toga poznato o ponašanju 4-AAA i 4-FAA u životnoj sredini. Gómez i dr., (2008) su istraživali uticaj foto-degradacije na metamizol i metabolite metamizola. Utvrđeno je da su 4-AAA i 4-FAA rezistentni na proces foto-degradacije, tako da je potrebno mnogo vremena da bi navedeni proces imao uticaj na razgradnju. Navedeni metaboliti metamizola mogu poslužiti i kao indikatori antropogenog zagađenja površinskih voda, koje potiče iz otpadnih voda (Kahle i dr., 2009). Zbog prethodno navedenih činjenica metaboliti razgradnje farmaceutika su značajni, tako da je neophodno pratiti njihovu pojavu i ponašanje u životnoj sredini.

5.1.2. Lokacije uzorkovanja

Takom istražnog perioda (2009-2015), analizirano je 184 uzorka, od toga 61 uzorak površinskih voda i 123 uzorka podzemnih voda. Uzorci površinskih voda (PV) su prikupljeni sa odabranih većih reka u R. Srbiji. U reci Dunav analizirano je prisustvo farmaceutika na 5 lokacija, u reci Velikoj Moravi na jednoj lokaciji, u reci Savi na jednoj lokaciji i reci Tisi na jednoj lokaciji. Lokacije uzorkovanja su prikazane na slici 5.1, kao i lista svih uzoraka površinske vode (PV) i aluvijalne podzemne vode (AV) u tabeli 5.2.



Slika 5.1 Mapa Republike Srbije sa korespondentnim lokacijama uzorkovanja površinskih (PV) i aluvijalnih podzemnih voda (AV)

Uzorci površinske i podzemne vode su uzimani periodično uglavnom u proleće i jesen svake godine. Uzorci površinske i podzemne vode su uzimani istovremeno tokom istražnog perioda. Uzorkovanje površinskih voda sprovedeno je na sredini toka reke na dubini od jedan metar. Uzorci podzemne vode su prikupljeni iz bunara i osmatračkih pijezometara u neposrednoj blizini analiziranih reka. U slučaju bunara sa pumpom uzorci su prikupljeni potapanjem peristatičke pumpe do nivoa filtera ili drenova i zahvatanjem uzoraka, dok je u slučaju pijezometara peristatička pumpa potapana do nivoa filtera, a uzorci su uzimani nakon ispušavanja minimum tri zapremine pijezometra. Uzorci za analizu prisutnosti farmaceutika su prikupljeni u zatamnjenim staklenim flašama zapremine 1 litar. Uzorci su nepripremljeni odlagani u zamrzivač sve do trenutka sprovođenja analize (generalno 2-3 dana nakon uzorkovanja). Pre pristupanja analizi uzoraka površinskih i podzemnih voda na prisutnost ispitivanih farmaceutika uzorci vode su filtrirani kroz filter od staklenih vlakana prečnika 1- μm (Whatman GmbH, Dassel, Nemačka).

Tabela 5.2 Broj uzoraka i oznake uzoraka površinskih voda (PV) i aluvijalnih podzemnih voda (AV)

TIP UZORKA	OZNAKA UZORKA	BROJ UZORKA
POVRŠINSKA VODA REKA DUNAV		
Novi Sad	PV1	4
Stari Banovci	PV2	2
Ritopek	PV3	2
Kovin	PV4	13
Veliko Gradište	PV5	3
PODZEMNA VODA – ALUVIJON REKE DUNAV		
Izvorište Novi Sad – Ratno Ostrvo	AV1	3
Drenažni sistem Kovin-Dubovac	AV2	39
Izvorište Veliko Gradište	AV3	4
POVRŠINSKA VODA REKA SAVA		
Beograd	PV6	14
PODZEMNA VODA ALUVIJON REKE SAVE		
Beogradsko izvorište podzemnih voda	AV6	45
POVRŠINSKA VODA REKA VELIKA MORAVA		
Ljubičevski most	PV7	14
PODZEMNA VODA ALUVIJON REKE VELIKE MORAVE		
Izvorište Ključ	AV5	17
Izvorište Brzan	AV6	3
POVRŠINSKA VODE REKA TISA		
Titel	PV8	9
PODZEMNA VODA ALUVIJON REKE TISE		
Drenažni sistem Knićanin-Čenta	AV7	12

Boldovane su lokacije koje su detaljnije analizirane u okviru doktorske disertacije

5.1.3 Monitoring analiziranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama Republike Srbije

Od ukupno 25 analiziranih farmaceutika, 10 je detektovano u površinskim vodama, 8 u podzemnim vodama Republike Srbije (Tabela 5.3). Karbamazepin, 4-AAA i 4-FAA su najčešće detektovani farmaceutici u analiziranim površinskim i podzemnim vodama R. Srbije.

U tabelama 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, prilog 1 prikazani su rezultati detekcije analiziranih farmaceutika u analiziranim površinskim vodama dok su u tabelama 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 1.10 prilog 1 prikazani rezultati detekcije analiziranih farmaceutika u analiziranim podzemnim vodama.

Detektovane koncentracije karbamazepina u površinskim vodama su u opsegu koncentracije 4-94 ng/l sa procentom detekcije 57.3 %. Karbamazepin je detektovan u 43.9 % uzoraka podzemne vode sa opsegom koncentracije od 2-57 ng/l, što je nešto niže od koncentracije u površinskim vodama.

Visoka frekvencija detekcije karbamazepina u površinskim i podzemnim vodama može se pripisati: relativno niskom sorpcionom potencijalu i relativno dugom perzistentnosti karbamazepina (Yu i dr., 2013; Bertelkamp i dr., 2014), relativno malom procentu uklanjanja u postrojenjima za tretman otpadnih voda (Rivera-Utrilla i dr., 2013; Luo i dr., 2014), kao i širokoj i kontinualnoj upotrebi (kao antiepileptik). Koncentracije karbamazepina detektovane u većim rekama i aluvijalnim podzemnim vodama R. Srbije su približno iste koncentracijama zabeleženim u drugoj studiji sprovedenoj u R. Srbiji (Petrović i dr., 2014), kao i sa zabeleženim koncentracijama karbamazepina u većim rekama Kine (Wu i dr., 2015; Yan i dr., 2015) i većim rekama u Francuske (Tamtam et al. 2008, de Jongh i dr., 2012).

Koncentracije karbamazepina u R. Srbiji su manje od koncentracija zabeleženih u površinskim vodama Nemačke 250-1100 ng/l (Ternes, 1998; Wiegel i dr., 2004; Zuehlke i dr., 2004), kao i od koncentracija zabeleženih u podzemnim vodama Evrope (Loos i dr., 2013) i SAD (Fram i Belitz 2011).

Među analiziranim benzodijazepinima koji pripadaju terapijskoj klasi antiepileptika i psihijatrijskih farmaceutika, samo je lorazepam detektovan u dva uzorka površinske vode (20-34 ng/l), kao i u tri uzorka podzemne vode (4-30 ng/l). Prethodno u R. Srbiji lorazepam je detektovan u površinskim vodama sa opsegom koncentracije 30-37 ng/l (Petrović i dr., 2014). Navedene koncentracije antiepileptika i antipsihotika su znatno manje nego koncentracije zabeležene u Evropi (Mendoza i dr., 2016). U R. Srbiji su detektovani samo karbamazepin i lorazepam, što može ukazati da je upotreba antiepileptika i antipsihotika manja nego u Evropi, a razlike u pojavi farmaceuticima u površinskim i podzemnim vodama R. Srbije u odnosu na druge regione mogu zavisi od upotrebe i oblasti u kojoj su sprovedena uzorkovanja i analize.

Dva analizirana metabolita metamizola 4-AAA i 4-FAA su detektovana u više od polovine uzoraka površinskih voda. Detektovane koncentracije 4-AAA u površinskim vodama su u opsegu 11-520 ng/l. Registrovane koncentracije 4-AAA u R. Srbiji su generalno niže od koncentracija detektovanih u Nemačkoj 939-1000 ng/l (Zuehlke i dr., 2004; Wiegel i dr., 2004) i registrovanih koncentracija u Španiji 811-871 ng/l (Gracia-Lor et al. 2011; Gracia-Lor et al. 2014). Međutim, koncentracije 4-AAA registrovane u površinskim vodama Holandije su nešto manje 37-63 ng/l (de Jongh i dr., 2012). Frekvencija pojave 4-AAA u analiziranim aluvijalnim podzemnim vodama je manja nego u površinskim vodama dok je opseg koncentracije u podzemnim vodama od 5-128 ng/l.

Rezultati detekcije 4-AAA dobijeni u okviru doktorske disertacije su bliski rezultatima pojave 4-AAA u Nemačkoj 190 ng/l (Zuehlke i dr., 2007), i nešto niže od koncentracija zabeleženih u Španiji 362-680 ng/l (Teijon i dr., 2010; Cabeza i dr., 2012). Koncentracije 4-FAA zabeležene u površinskim vodama R. Srbije su u opsegu od 7-248 ng/l, što je malo niže od registrovane koncentracije 4-FAA u Nemačkoj 803-1000 ng/l (Zuehlke i dr., 2004; Wiegel i dr., 2004) i približno isto koncentracijama zabeleženim u rekama Holandije 164 ng/l (de Jongh i dr., 2012).

Frekvencija pojave 4-FAA u ispitivanim podzemnim vodama je niža od frekvencije pojave u ispitivanim površinskim vodama R. Srbije. U aluvijalnim podzemnim vodama registrovane su koncentracije 4-FAA u opsegu 4-150 ng/l. Navedeni opseg koncentracije je približno isti registrovanim koncentracijama 4-FAA u različitim studijama (Zuehlke i dr., 2007; de Jongh i dr., 2012). Na osnovu dobijenih podataka u okviru doktorske disertacije, o frekvenciji detekcije 4-AAA i 4-FAA u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama R. Srbije, može se zaključiti da su metaboliti metamizola 4-AAA i 4-FAA postojani u akvatičnoj sredini, što je u skladu sa prethodnim istraživanjima (Wiegel i dr., 2004). Nešto niže koncentracije 4-AAA i 4-FAA zabeležene u toku istraživanja mogu ukazivati da je opterećenje navedenim farmaceuticima manje nego u drugim analiziranim zemljama iako je činjenica da se otpadne vode u R. Srbiji uglavnom ne tretiraju. Manji opseg registrovane koncentracije metabolita metamizola 4-AAA i 4-FAA može biti posledica manjeg antropogenog opterećenja (manjeg broja stanovnika) u odnosu na veličinu rečnog basena (prijemnu moć recipijenata).

Tabela 5.3 Frekvencija pojave, minimalne i maksimalne koncentracije i procenat uklanjanja detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije (n.d. – Nisu detektovani; n – Broj uzoraka; n.p – Nije proračunato – niska frekvencija pojave; ½ LOD vrednost je usvojena za uzorke u kojima nisu detektovani analizirani farmaceutici tokom proračuna prosečne koncentracije)

DETEKTOVANI FARMACEUTI U PERIODU IZMEĐU 2009 – 2015. GODINE			POVRŠINSKE VODE		PODZEMNE VODE		UKLANJANJE TOKOM REČNE OBALSKE FILTRACIJE
Terapeutska klasa	Skraćenica	Frekvencija pojave (n=61)	min/max (ng/l)	Frekvencija pojave (n=123)	min/max (ng/l)		
Sulfametaksazol		SMZ	3.2 %	11/23	n.d.	n.d.	n.p.
Azitromicin	Antibiotici	AZT	3.2 %	20/56	3.2 %	18/83	n.p.
Trimetoprim		TMP	8.2 %	4/223	n.d.	n.d.	100 %
Karbamazepin	Antiepileptici i psihijatrski farmaceutici	CBZ	57.3 %	4/94	43.9 %	2/57	65.4 %
Lorazepam		LRZ	3.2 %	20/34	2.4 %	4/30	n.p.
Diklofenak	Analgetici i antiinflamatorni farmaceutici	DCF	3.2 %	18/53	1.6 %	13/18	n.p.
N-formil-4-amino-antipirin		4-FAA	59 %	7/248	29.1 %	4/150	70 %
N-acetil-4-amino-antipirin		4-AAA	68.8 %	11/520	19.5 %	5/128	91.2 %
DETEKTOVANI KARDIOVASKULARNI FARMACEUTI U PERIODU IZMEĐU 2010 – 2015. GODINE			Frekvencija pojave (n=28)	Min/max (ng/L)	Frekvencija pojave (n=99)	Min/max (ng/L)	UKLANJANJE TOKOM REČNE OBALSKE FILTRACIJE
Metoprolol	Kardiovaskularni farmaceutici	MTP	10.7 %	4/35	3 %	4/14	n.p.
Bisprolol		BSP	3.5 %	6	3 %	5/6	n.p.

U okviru sprovedenog istraživanja diklofenak je detektovan u površinskim vodama u opsegu koncentracije od 18-53 ng/l, dok je u aluvijalnim podzemnim vodama detektovan u opsegu koncentracije 13-18 ng/l. Slična koncentracija diklofenaka je detektovana u površinskim vodama Portugala 11 ng/L (de Jesus-Gaffney i dr., 2015), kao i u podzemnim vodama Singapura 17 ng/l (Tran i dr., 2014) i podzemnim vodama u Španiji 55 ng/l (Cabeza i dr., 2012). Diklofenak ima relativno malu frekvenciju detekcije u ispitivanim površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama R. Srbije. Mala frekvencija detekcije može se pripisati relativno visokoj foto-degradaciji diklofenaka u površinskim vodama i visokom stepenu degradacije u aerobnim podzemnim vodama (Stamm i dr., 2008).

Među ispitivanim antibioticima sulfametaksazol je detektovan u opsegu koncentracije od 11-23 ng/l u površinskim vodama što je približno isto koncentraciji zabeleženoj u prethodno sprovedenom istraživanju u Portugalu (de Jesus - Gaffney i dr., 2015).

Azitromicin je detektovan u opsegu koncentracije 20-56 ng/l u površinskim vodama što je nešto niže od koncentracija zabeleženih u Hrvatskoj 300 ng/l (Terzić i dr., 2014) i Kini 166 ng/l (Yan i dr., 2015). Frekvencija detekcije azitromicina je relativno mala, međutim samo je azitromicin detektovan u ispitivanim aluvijalnim podzemnim vodama u opsegu koncentracije od 18-83 ng/l. Registrovane koncentracije azitromicina u ispitivanim aluvijalnim podzemnim vodama su slične koncentracijama prethodno zabeleženim u podzemnim vodama u Kini 73 ng/l (Ma i dr., 2015).

U okviru sprovedenog istraživanja trimetoprim je detektovan samo u površinskim vodama sa opsegom koncentracije od 4-223 ng/l i relativno malom frekvencijom detekcije 12% što je u skladu sa podacima objavljenim u studiji sprovedenoj u R. Srbiji (Petrović i dr., 2014). Trimetoprim nije detektovan u ispitivanim podzemnim vodama R. Srbije, dok je u SAD detektovan u proseku sa 18 ng/l (Fram i Belitz 2011), u Španiji, opseg koncentracije 5-9 ng/l (López-Serna i dr., 2013) i podzemnim vodama u Kini 40 ng/l (Ma i dr., 2015).

Doksiciklin i eritromicin nisu registrovani u ispitivanim uzorcima površinskih i podzemnih voda. Eritromicin je do sada detektovan samo u površinskim vodama R. Srbije sa koncentracijom od 291 ng/l (Petrović i dr., 2014), dok u podzemnim vodama R. Srbije nema evidencije o pojavi. Različite koncentracije ispitivanih antibiotika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama mogu biti posledica različitih obrazaca korišćenja antibiotika, cene i dostupnosti antibiotika, kao i gustine naseljenosti populacije i rasporeda medicinskih ustanova. Takođe, sezonski i antropogeni aspekti mogu uticati na pojavu antibiotika u površinskim i podzemnim vodama. Navedene sezonske razlike potiču od različitog obima upotrebe antibiotika, naročito u zimskom periodu usled učestalijih infekcija (Stamm i dr., 2008). Varijacije u koncentracijama antibiotika u podzemnim vodama mogu biti posledica različitih hidrogeoloških uslova sredine, kao i stepena sorbiranja i degradacije na ispitivanim lokacijama. Pojava antibiotika, u ovom slučaju azitromicina, sulfametaksazola i trimetoprime u površinskim vodama u Republici Srbiji predstavlja problem pošto može da dovede do rezistentnosti flore i faune na navedene antibiotike.

U okviru istraživanja metoprolol je detektovan u tri uzorka površinskih voda sa relativno niskim opsegom koncentracije 4-35 ng/l, kao i u podzemnim vodama u opsegu koncentracije 4-14 ng/l. Bisoprolol je detektovan u samo jednom uzorku površinske vode sa koncentracijom 6 ng/l, kao i u tri uzorka podzemne vode sa opsegom koncentracije 5-6 ng/l.

Detektovane koncentracije metoprolola i bisoprolola su relativno male sa malim procentom detekcije. Pozitivna detekcija metoprolola i bisoprolola može biti posledica nižeg stepena degradacije i sorpcije u odnosu na ostale ispitivane kardiovaskularne farmaceutike.

Ostali analizirani farmaceutici nisu detektovani u uzorcima površinskih i podzemnih voda.

Opseg koncentracije za sve analizirane farmaceutike je bio dosta različit na različitim lokacijama uzorkovanja. Prostorne razlike u koncentracijama analiziranih farmaceutika u površinskim vodama mogu biti posledica različitih tipova vodnih tela (Wang i dr., 2015), različitog oticaja vode, kao i različitog antropogenog pritiska.

Za literaturne podatke o pojavi farmaceutika u podzemnim vodama, često nisu poznati podaci o: tipu vodozahvatnog objekta, hidrogeološkim uslovima, hidrodinamičkim uslovima podzemnih voda, udaljenosti reke od bunara. Literaturne podatke o pojavi farmaceutika u podzemnim vodama koji ne sadrže pomenute informacije treba uzeti u obzir sa rezervom, pošto podaci koji često nisu dostupni značajno utiču na pojavu farmaceutika u podzemnim vodama, što je detaljnije analizirano u okviru doktorske disertacije.

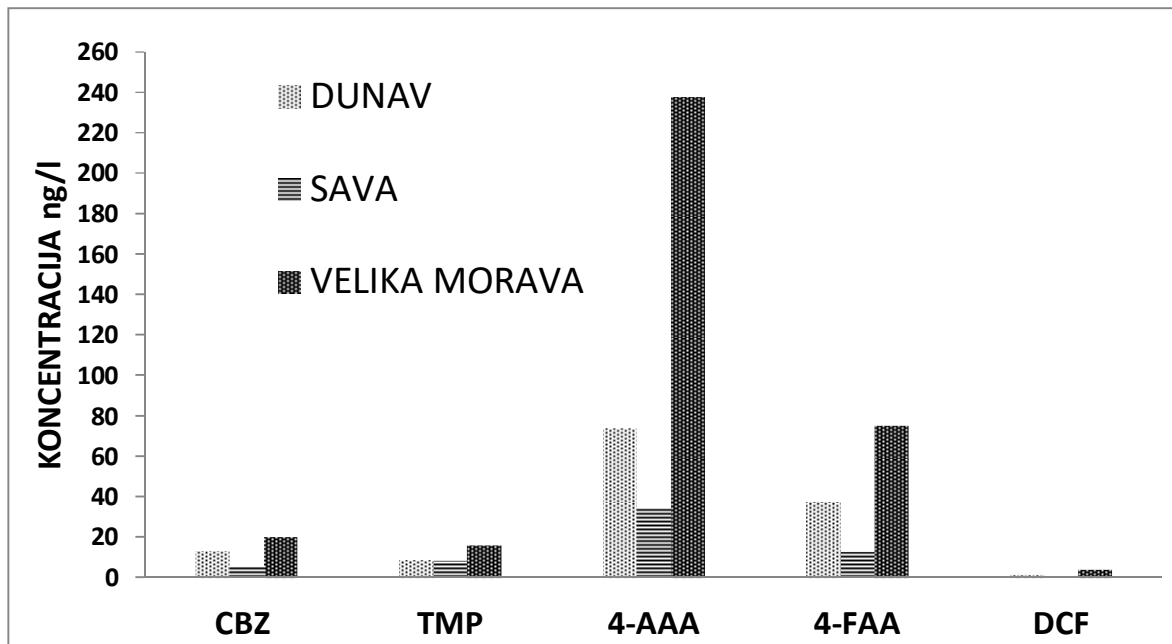
Iako postoji nekoliko istraživanja koja ukazuju na sezonske razlike u pojavi farmaceutika u akvatičnoj sredini usled promene temperature (Masmann i dr., 2008; Daneshvar i dr., 2010; Alidina i dr., 2015), u okviru sprovedenog istraživanja nije uočen značajan uticaj sezonskih promena temperature na pojavu farmaceutika u akvatičnoj sredini, kao i na procenat uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Jedan od razloga može biti i relativno konstantna temperatura u svim ispitivanim aluvijalnim akviferima, kao i slični vremenski intervali uzimanja uzoraka površinskih i aluvijalnih podzemnih voda. Prema literaturnim podacima pojedini analizirani farmaceutici (diklofenak) se delimično ili u potpunosti uklanjaju usled promene temperature, dok su karbamazepin i metaboliti metamizola rezistentni na promene temperature (Heberer i dr., 2009; Massmann i dr., 2008; Aldina i dr., 2015). Zbog nekonzistentnosti promene koncentracije ispitivanih farmaceutika pod uticajem temperature, nije moguće predvideti trend pojave farmaceutika u akvatičnoj sredini usled uticaja klimatskih promena (Sprenger i dr., 2011). Fluktacije nivoa površinske i podzemne vode imaju znatno veći uticaj na promene koncentracije farmaceutika tokom rečne obalske filtracije, što je navedeno i u radu (Derx i dr., 2013).

Na osnovu dobijenih podataka o prosečnim koncentracijama ispitivanih farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama R. Srbije, proračunati su procenti uklanjanja tokom rečne obalske filtracije za trimetoprim 100 %, karbamazepin 64 %, kao i za metabolite metamizola 4-FAA 70 % i 4-AAA 91.2 % koji se odnose na sve istražne lokacije (Tabela 5.3). Ostali analizirani farmaceutici nisu detektovani ili je frekvencija detekcije u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama suviše mala kako bi se mogao kvantifikovati procenat uklanjanja tokom rečne obalske filtracije.

Tri specifične istražne lokacije, gde je frekvencija uzokovanja površinskih i aluvijalnih podzemnih voda najveća, analizirane su detaljno u okviru doktorske disertacije. Navedene lokacije su:

1. Uzorci površinske vode reke Dunav (PV4, slika 5.1) i aluvijalna podzemna voda sa lokacije drenažnog sistema Kovin – Dubovac (AV2, slika 5.1);
2. Uzorci površinske vode reke Velike Morave (PV7, slika 5.1) i uzorci aluvijalne podzemne vode na lokaciji Izvorišta podzemnih voda Ključ (neeksplatacioni bunari) (AV5, slika 5.1);
3. Uzorci površinske vode reke Save (PV6, slika 5.1) i uzorci aluvijalne podzemne vode na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda (AV4, slika 5.1).

Koncentracije odabranih farmaceutika su različite za tri odabrane specifične istražne lokacije. Na slici 5.2 prikazani su međusobni odnosi prosečne koncentracije farmaceutika detektovanih farmaceutika za površinske vode tri istražne lokacije.



Slika 5.2 Odnos između prosečnih koncentracija odabranih farmaceutika za tri reke Republike Srbije ($\frac{1}{2}$ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici)

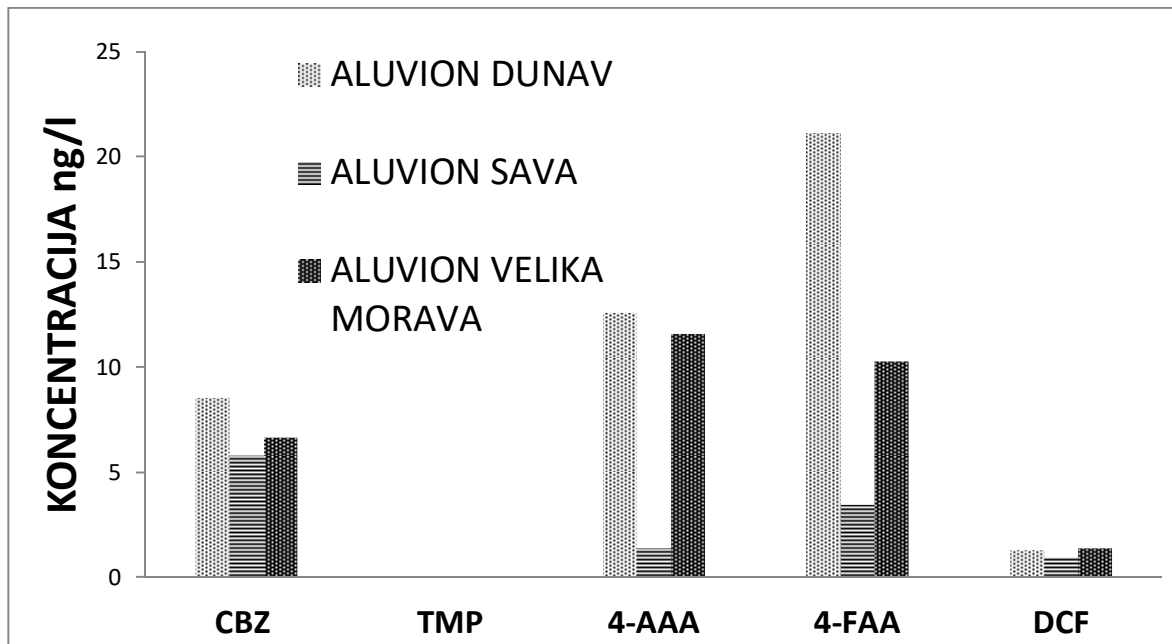
Rezultati ukazuju da prosečne koncentracije analiziranih farmaceutika variraju za različite reke u R. Srbiji, tako da je prosečna koncentracija odabranih farmaceutika najveća u reci Velikoj Moravi, zatim sledi reka Dunav, dok je najmanja prosečna koncentracija analiziranih farmaceutika registrovana u reci Savi.

Rezultati ukazuju da je reka Velika Morava najopterećenija antropogenim uticajem i emisijom analiziranih farmaceutika, dok je najmanje opterećena reka Sava. Opterećenje Velike Morave je antropogenim uticajem je mnogo veće u odnosu na ostale reke posmatrajući prosečan višegodišnji prosečan proticaj u odnosu na broj populacije na slivu (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 Prosečan višegodišnji prtokaj na većim rekama u Republici Srbiji u odnosu na populaciju (SUV, 2016)

Reka	Okvirna populacija na slivu u R. Srbiji (miliona stanovnika)	Stanica	Prosečan godišnji protokaj 1946-2006. godine (m ³ /s)
Dunav	7	Veliko Gradište	5413
Sava	3	Sremska Mitrovica	1535
Tisa	2	Novi Bečej	802
Velika Morava	4	Ljubičevski Most	234

Dobijeni rezultati za prosečne koncentracije odabranih farmaceutika za tri korespondentne lokacije uzorkovanja aluvijalnih podzemnih voda su prikazane na slici 5.3.



Slika 5.3 Odnos između prosečnih koncentracija odabranih farmaceutika za tri aluvijona Republike Srbije (Za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici usvojena je koncentracija C=0 ng/l)

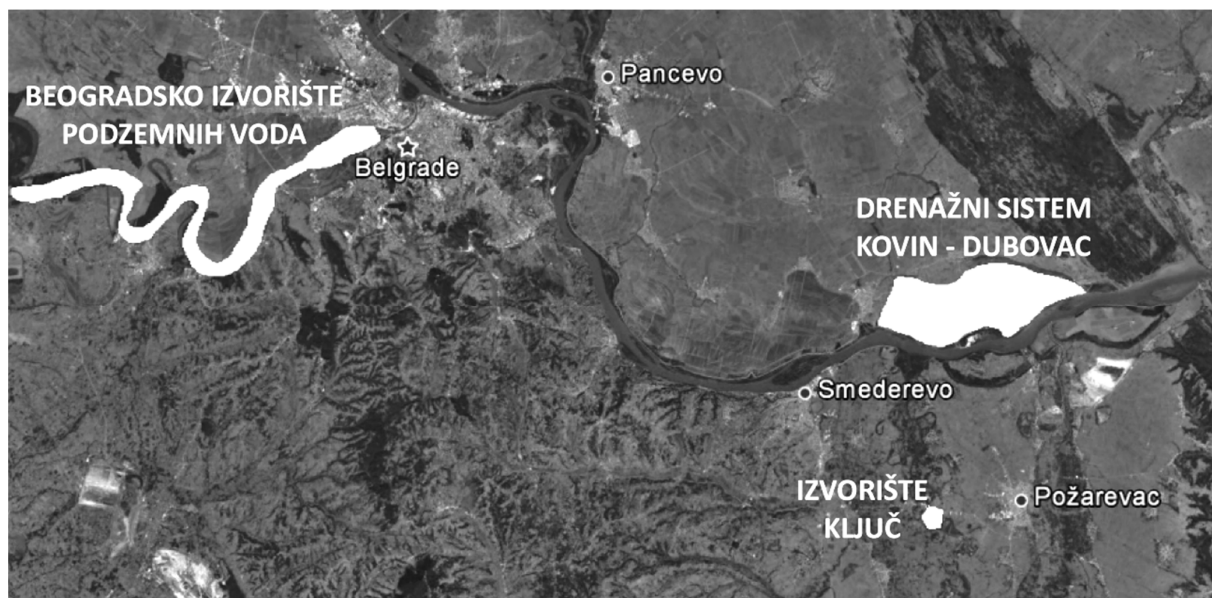
Karbamazepin je detektovan na sve tri lokacije, sa prosečnim koncentracijama koja je u opsegu od 6-8.5 ng/l. Trimetoprim nije detektovan na tri odabrane lokacije u aluvijalnim podzemnim vodama, dok su veće koncentracije metabolita metamizola 4-AAA i 4-FAA zabeležene za aluvijon Dunava i aluvijon Velike Morave u odnosu na aluvijon reke Save, što je posledica anizotropije izdani Beogradskog izvorišta, vremena filtracije vode od reke do bunara, kao i načina zahvatanja podzemne vode-reni bunari. Diklofenak je detektovan sa veoma malom koncentracijom i malom frekvencijom pojave za sve tri istražne lokacije.

Najveći uticaj na koncentraciju farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama mogu imati tip vodozahvatnog objekta, različiti hidrogeološki i hidrodinamički uslovi, što je detaljnije analizirano u okviru doktorske disertacije (Poglavlje 5.3).

5.2 KARKATEISTIČNI HIDROGEOLOŠKI USLOVI I USLOVI OKSIČNOSTI NA ODABRANIM LOKACIJAMA ISTRAŽIVANJA

Hidrogeološki uslovi utiču na efikasnost samoprečišćavajućeg potencijala akvifera, kao i na uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Tri lokacije aluvijona u R. Srbiji (Dunav, Velika Morava i Sava) su praćene tokom istražnog perioda (Slika 5.4).

Na navedenim lokacijama, analizirane su hidrogeološke karakteristike, kao i oksični/anoksični ulovi sredine, što je prikazano u tabeli 5.5.



Slika 5.4 Karakteristične lokacije uzorkovanja aluvijalnih podzemnih voda (Google Earth, 2017)

Generalno, svako istražno područje predstavlja različiti hidrogeološki entitet. Monitoring odabranih hemijskih parametara tipičnih za svaki istražni aluvijon je sproveden "In situ" i laboratorijskim analizama uzoraka aluvijalne podzemne vode u Institutu za vodoprivredu "Jaroslav Černi". Rezultati sprovedenih istraživanja prikazani su u tabeli 5.4. Vrednosti koje su prikazane se odnose na celokupno izvorište ili drenažni sistem i odražavaju stanje podataka za različite bunare i pijezoetre u periodu između 2009-2014. godine.

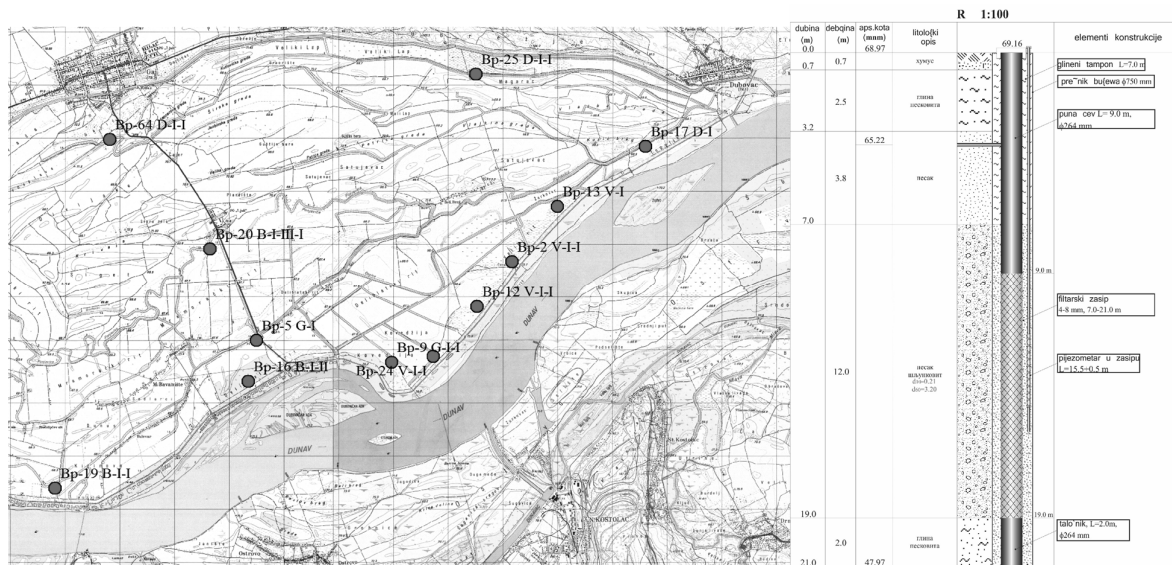
Tabela 5.5 Vrednosti analiziranih parametara za karakteristične lokacije u periodu između 2009-2014

LOKACIJA	ALUVIJON REKE DUNAV (DRENAŽNI SISTEM KOVIN – DUBOVAC)				ALUVIJON REKE VELIKE MORAVE (IZVORIŠTE KLJUČ)				ALUVIJON REKE SAVE (BEOGRADSKO IZVORIŠTE PODZEMNIH VODA)			
	min	prosek	max	br. podataka	min	prosek	max	br. podataka	min	prosek	max	br. podataka
Eh (mV)	20	96	279	61	312	371	420	15	48	107	261	350
O ₂ (mg/l)	0	0.06	0.80	79	4.4	5.77	9.1	18	0.00	0.17	1.8	358
Ukupan suvi ostatak 105 °C (mg/l)	223	377	709	87	256	600	996	32	227	320	546	170
d ₅₀ (mm)	0.14	4.38	13	41	0.5	3	10.8	15	0.37	1.75	10.3	2500

Oksido/redukcioni potencijal (Eh), koncentracija rastvorenog kiseonika (O_2) praćeni su kako bi se definisali oksidni/anoksidni uslovi sredine na tri ispitivane lokacije. Oksidni/anoksidni uslovi sredine su bitni za određivanje uticaja na uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Pored parametara koji određuju oksidnost/anoksidnost sredine, prema raspoloživim podacima za 50 % krive granulometrijskog sastava matriksa akvifera (d_{50}), definisani su koeficijenti filtracije aluvijalnih akvifera, kao i vreme infiltracije vode od reke ka bunarima i pijezometrima aluvijalnih akvifera na ispitivanim lokacijama. Na osnovu podataka o ukupnom isparenom ostatku (UIO), određen je udeo rečne vode na specifičnim lokacijama.

5.2.1 Aluvijon reke Dunav

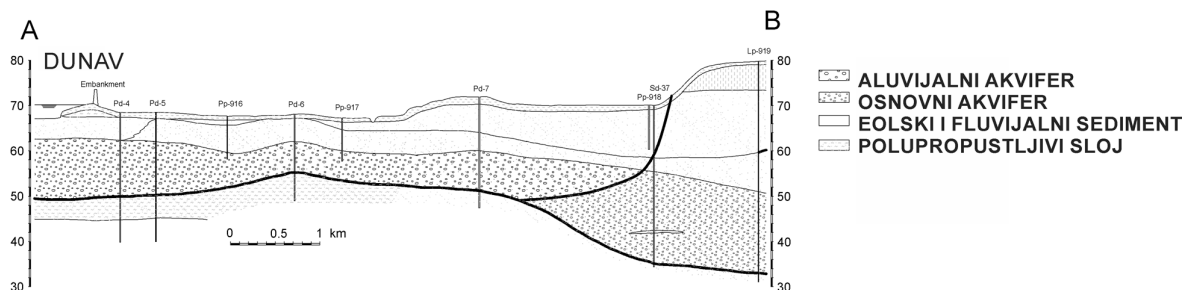
Prostor drenažnog sistema Kovin-Dubovac zauzima površinu južne Banatske depresije, kao deo aluvijona reke Dunav između dva pomenuta naselja. Nakon rekonstrukcije hidroelektrane Đerdap 1, 1972. godine, nivoi podzemne vode uzvodno od hidroelektrane su trajno povišeni, što je zahtevalo izgradnju zaštitnog drenažnog sistema, koji uključuje izgradnju nasipa, drenažnih kanala i linije drenažnih bunara. Uloga drenažnog sistema Kovin–Dubovac je održavanje konstantnog nivoa podzemnih voda kako bi se smanjio uticaj izgradnje Hidroelektrane Đerdap 1 (Slika 5.5).



Slika 5.5 Topografska karta drenazni sistem Kovin – Dubovac (1:25000), položaj ispitivanih drenaznih bunara i pijezometara i tehnički profil bunara Bp-12 (1:100)

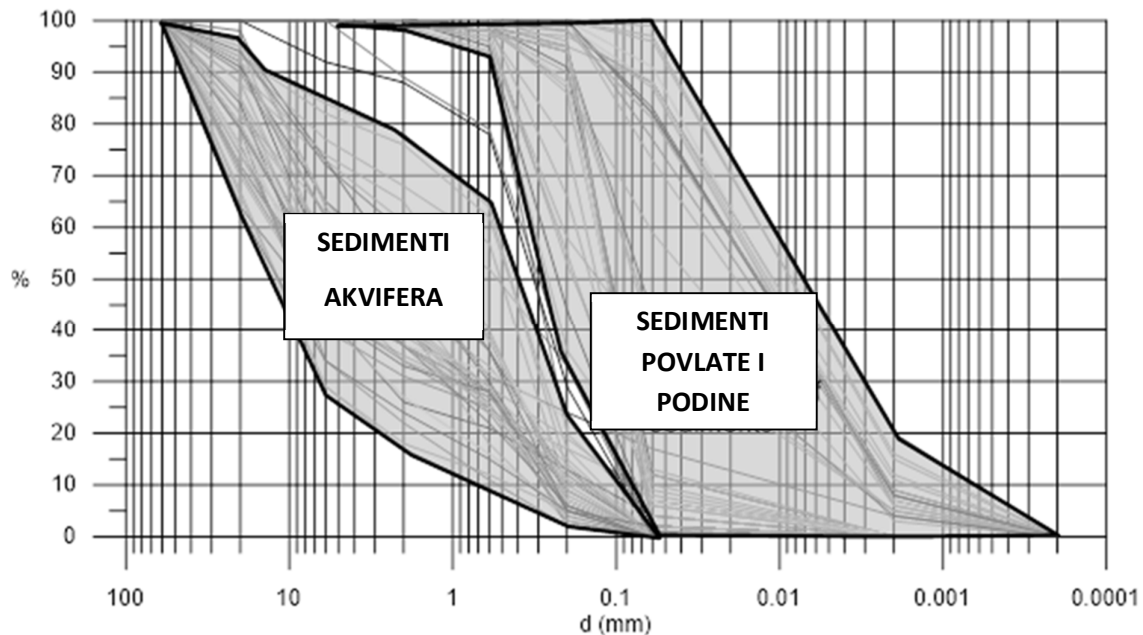
Detalnija slika drenaznog sistema Kovin Dubovac sa dispozicijom drenaznih kanala i bunara je prikazana u prilogu 2 doktorske disertacije (prilog 2: slika 2.1).

Aluvijalna ravan na području Kovin-Dubovac je formirana tokom holocena, nakon snažnih erozionih procesa kojima su potpuno erodovane starije kvartarne i deo gornje pontskih naslaga. Apsolutne visine aluvijalne ravni su oko 73 mnm u zapadnom i oko 68-69 mnm u središnjem delu tj. u području Mramoračkog i Deliblatskog rita. Širina aluvijalne ravni je 2-7.5 km. U geološkoj građi aluvijalne ravni Dunava, u donjem delu, se nalaze mlađe kvartarni-gornje pleistocenski i holocenski šljunkovi i peskoviti šljunkovi izrazito neujednačene granulacije sa valuticama veličine i preko 120 mm. Iznad njih su srednjezrni šljunkovi, peskoviti šljunkovi i šljunkoviti peskovi. Veću heterogenost i granulometrijsku neujednačenost ovi sedimenti imaju u severnom, posebno severoistočnom delu aluvijalne ravni. Debljina šljunkovito-peskovitih naslaga mlađeg kvartara na području aluvijalne ravni je neujednačena. Minimalna debljina je u severozapadnom delu aluviona i iznosi 1.5-2.0 m. Debljina mlađe kvartarnih šljunkovito-peskovitih naslaga u priobalju je od oko 7 m do 20 m. Srednja debljina je u istočnom delu oko 12 m, a u zapadnom oko 17 m (Slika 5.6). U prilogu 2 je detaljnije prikazan profil od Dunava duž drenaznog sistema Kovin-Dubovac.



Slika 5.6 Tipični profil od Dunava duž drenaznog sistema Kovin-Dubovac

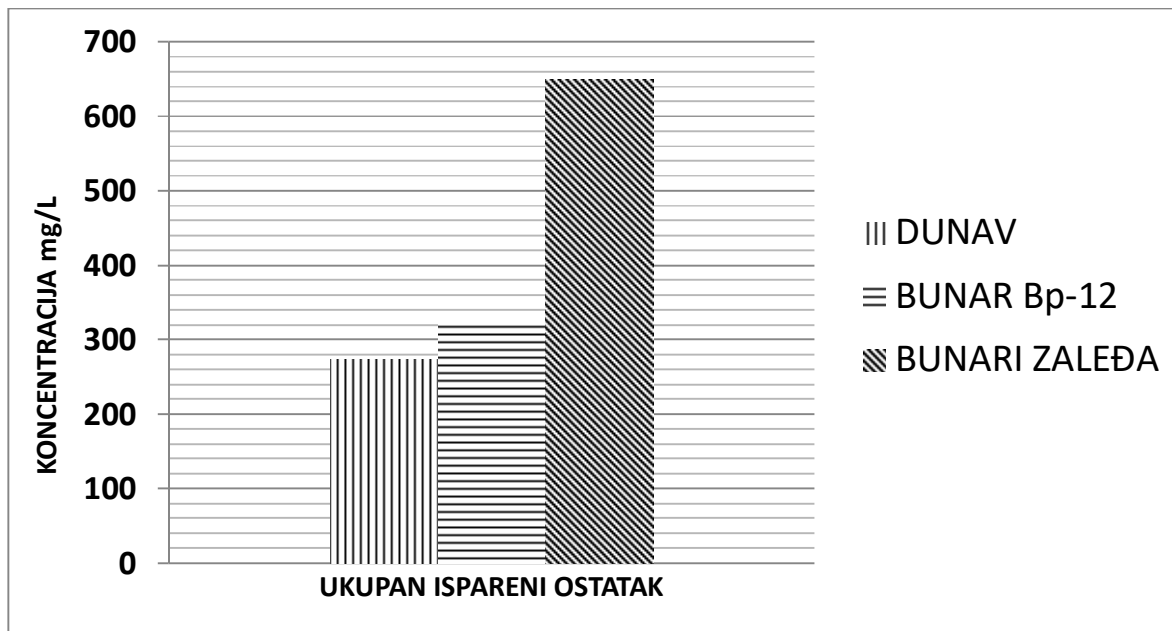
Veličina sedimenata osnovnog akvifera d_{50} (prečnik zrna frakcije d_{50}) je generalno između 0.5-20 mm (Slika 5.7), dok je veličina frakcije sedimenta aluvijalnog akvifera d_{50} generalno između 0.08 i 0.3 mm. Polupropustljivi sediment povlate i podine su d_{50} između 0.007 i 0.02 mm.



Slika 5.7 Krive granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na lokaciji drenažnog sistema Kovin Dubovac (Dimkić i Pušić, 2014)

Koeficijent filtracije vodonosnog sloja je u proseku između $K=0.5-7 \times 10^{-3}$ m/s, dok je koeficijent filtracije povlate i podine 1×10^{-5} m/s. Na osnovu navedenih filtracionih karakteristika akvifera u hidrodinamičkom smislu navedeni akvifer aluvijona reke Dunav je tipična troslojevita sredina (povlata-vodonosni sloj-podina), dok su koeficijenti filtracije relativno homogeni sa mogućim provodljivijim proslojcima. Bunari prve drenažne linije i pijezometri su locirani na oko 300 m od reke Dunav, tako da je na osnovu raspoloživih podataka relativno vreme putovanja vode od reke ka analiziranim bunarima je između 30-40 dana.

Udeo rečne vode u bunarima je određen na osnovu podataka o ukupnom isparenom ostatku, poređenjem izmerenih prosečnih koncentracija za reku Dunav, koncentracije u posmatranom bunaru i koncentracije u zaleđu. Na osnovu navedenih podataka pretpostavljen je okvirni stepen infiltracije rečne vode u posmatranom bunaru (Slika 5.8).



Slika 5.8 Ukupan ispareni ostatak za Dunav, bunar Bp-12 i bunare u zaleđu (n=9, podaci na osnovu 9 uzoraka)

Na osnovu podataka o koncentraciji suve materije u vodi, pretpostavljeno je da praktično nema razblaženja podzemne vode u bunarima u kojima je analizirana pojava ispitivanih farmaceutika, odnosno da voda u bunaru potiče uglavnom od rečne vode.

Na prostoru drenažnog sistema Kovin-Dubovac u okviru aluvijona Dunava, srednja vrednost redoks potencijala podzemne vode je $E_h \approx 96$ mV. Srednja vrednost rastvorenog kiseonika (O_2) u podzemnoj vodi je oko 0.06 mg/l., što znači da je podzemna voda generalno anoksična.

5.2.2 Aluvijon reke Velike Morave

Izvorište podzemnih voda Ključ snabdeva vodom za piće grad Požarevac i locirano duž aluvijona reke Velike Morave (Slika 5.9).

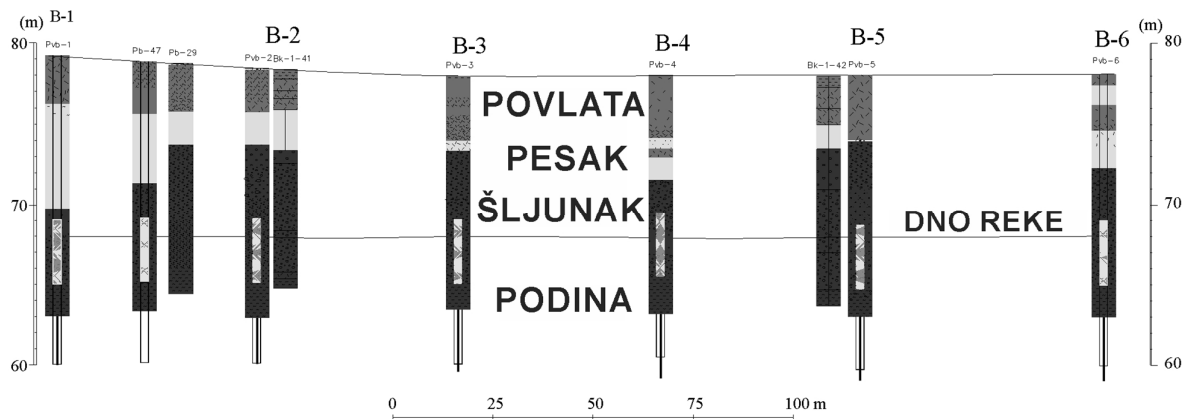
Akvifer aluvijona reke Velike Morave na lokaciji izvorišta Ključ je sačinjen od jezerskih/rečnih i aluvijalnih sedimenata, čija je ukupna debljina između 15 i 20 m. Deo akvifera iz koga se crpi podzemna voda je predominantno sačinjen od peskovitih šljunaka. Debljina navedenih šljunkovitih slojeva od 6 do 11 m, na udaljenosti od reke Velike Morave od 8-12 m. Iznad sekvence šljunka nalazi se peskoviti sloj čija je debljina od 2 do 6 m. Istražno područje aluvijalnog akvifera je prekriveno polupropustljivom povlatom koja se sastoji od lesa i glinovitih i praškastih materijala čija debljina varira od 3 do 5 m.



Slika 5.9 Lokacija Izvorišta Ključ sa odabranim bunarima i pijezometrima (Google Earth) i profil bunara Vb-2

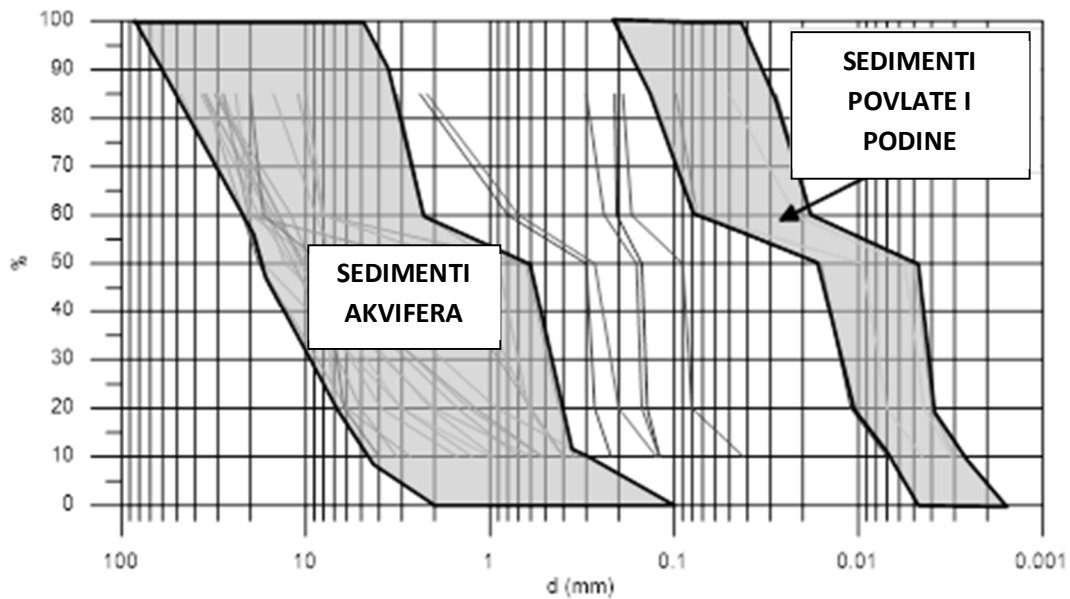
Detaljnija slika Izvorišta Ključ sa dispozicijom istražnih bunara na lokaciji uzorkovanja, kao i bunara i pijezometara u zaleđu bunara Vb-2 je prikazana u prilogu 2 doktorske disertacije (prilog 2: slika 2.5).

Tipičan litološki profil izvorišta Ključ je prikazan na slici 5.10 (u prilogu 2 prikazana je veća slika), zajedno sa linijom dna reke Velike Morave što ukazuje na hidrauličku povezanost reke sa bunarima.



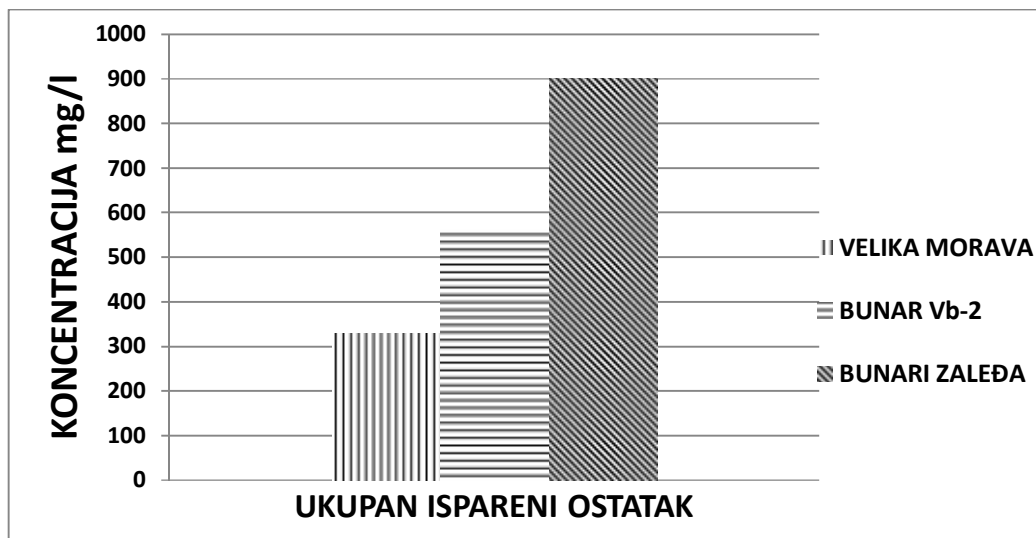
Slika 5.10 Tipičan litološki profil izvorišta Ključ

Generalno, koeficijent filtracije šljunkovitog dela akvifera (vodonosni sloj) na lokaciji izvorišta Ključ ima koeficijent filtracije $K=7 \times 10^{-3}$ m/s, dok peskoviti deo vodonosnog sloja akvifera ima koeficijent filtracije $K=10^{-5}-10^{-4}$ m/s. Koeficijent filtracije polupropustljive povlate i podine je $K = 10^{-8}-10^{-6}$ m/s. Hidrogeološke karakteristike šireg prostora izvorišta Ključ su relativno uniformne.

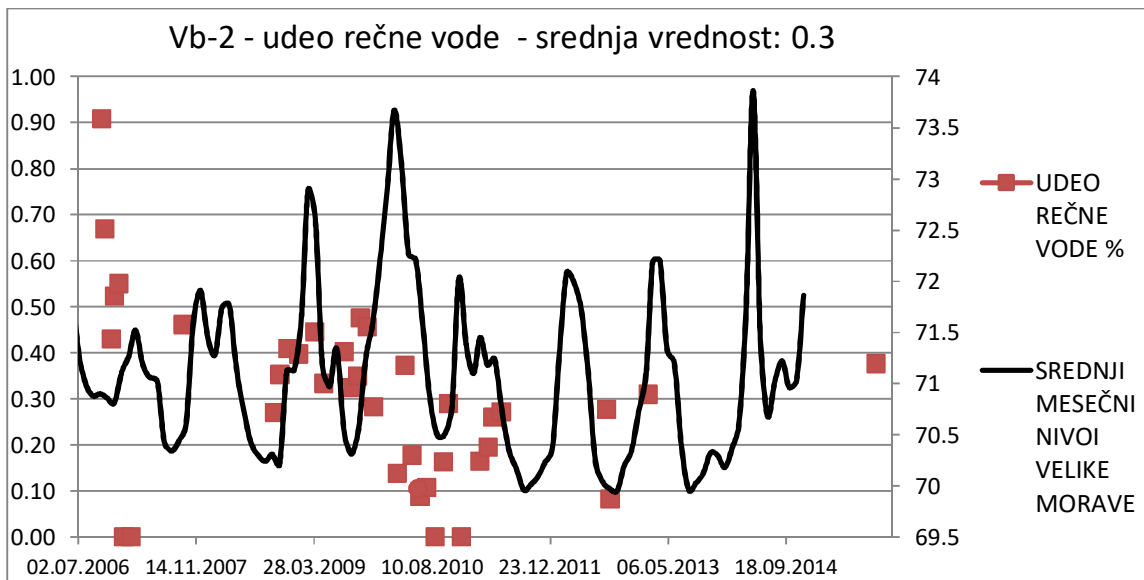


Slika 5.11 Kriva granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na lokaciji izvorišta Ključ (Dimkić i Pušić, 2014)

Ispitivani bunari i pijezometri se nalaze na rastojanju od približno 40 m od reke Velike Morave. Vreme putovanja vode od reke ka bunaru Vb-2 je ≈ 2 dana. Važnija je činjenica da se u proseku oko 30 % vode infiltrira od reke ka bunarima (Slika 5.13), što je veoma bitno kod procene uklanjanja ispitivanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. U zavisnosti od promene udela rečne vode u bunaru Vb-2 tokom vremena (Slika 5.13) direktno zavisi i razblaženje koncentracije farmaceutika. Procenat infiltracije vode od reke ka bunaru na lokaciji izvorišta Ključ je pod uticajem promene vodostaja.



Slika 5.12 Ukupan ispareni ostatak za reku Veliku Moravu, bunar Vb-2 i bunare u zaleđu (n=7, podaci na osnovu 7 uzoraka).



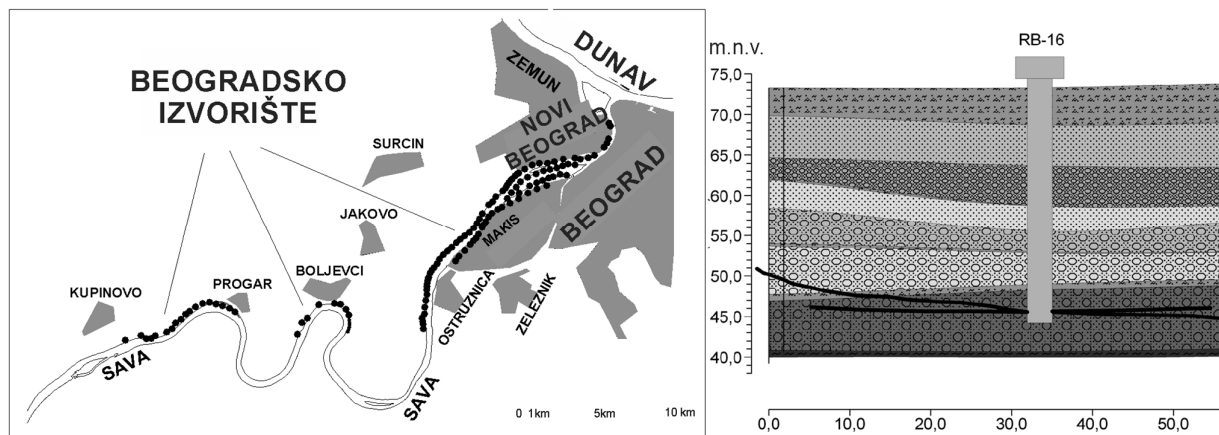
Slika 5.13 Udeo rečne vode u bunaru Vb-2, u odnosu na srednji mesečni vodostaj u periodu 2006 - 2014.

Zbog blizine bunara u odnosu na reku Veliku Moravu, kao i hidrogeoloških odlika lokacije izvorišta Ključ, kolmiranost dna reke, kao i sezonske promene vodostaja imaju ključnu ulogu za konačan odnos vode koja se infiltrira od reke Velike Morave ka bunaru.

Podzemna voda na lokaciji izvorišta Ključ karakteriše se visokom vrednošću redoks potencijala Eh, u proseku većem od 350 mV, dok je koncentracija kiseonika (O₂) rastvorenog u podzemnoj vodi u proseku 5.77 mg/l, što implicira da je podzemna voda generalno oksična.

5.2.3 Aluvijon reke Save

Beogradsko izvorište podzemnih voda je okruženo gradom, sastoji se od 99 radijalnih bunara i oko 50 cevastih bunara, koji su locirani duž obale Save uzvodno od ušća reke Save u Dunav. Dužina serije bunara Beogradskog izvorišta je oko 50 km (Slika 5.14), detaljnija uvećana slika je prikazana u prilogu 2.

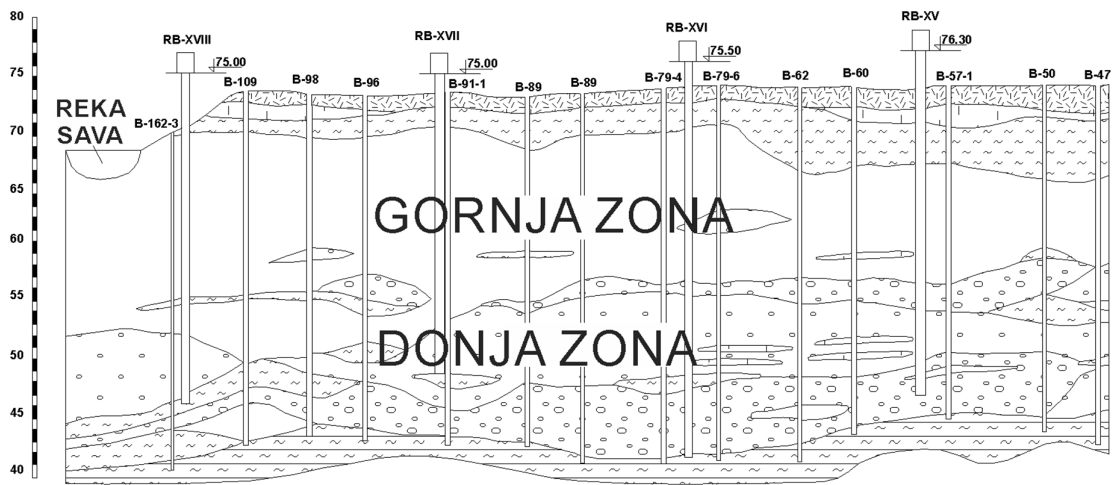


Slika 5.14 Lokacija Beogradskog izvorišta (1:100000) i litološki profil bunara Rb-16

Detalnija slika Beogradskog izvorišta na lokaciji bunara Rb-16 sa dispozicijom istražnih bunara i pijezometara je prikazana u prilogu 2 doktorske disertacije (slika 2.6).

Aluvijalni akvifer Beogradskog izvorišta je formiran u nekoliko ciklusa i sekvenci sedimentacije i sastoji se od peskovitog šljunka, peskova različite granulacije, prašine i glinovitih sedimenata. Na lokaciji Beogradskog izvorišta, aluvijon Reke Save, koji je ujedno i najkompleksnije hidrogeološki kompleks, postoje polupropusni međuslojevi unutar vodonosnog kompleksa.

Debljina kvartarnog aluvijalnog akvifera je oko 25 m. U odnosu na granulometriju sedimenata izdvajaju se dve zone (Slika 5.15): Vodonosni sloj 1 – niža zona, krupnozrni material akvifera gde su i postavljeni lateralni drenovi, u okviru navedenog sloja postoje i proslojci prašine, gline i peska; Vodonosni sloj 2 - gornja zona, sediment finije granulacije, sa manjim koeficijentima filtracije.



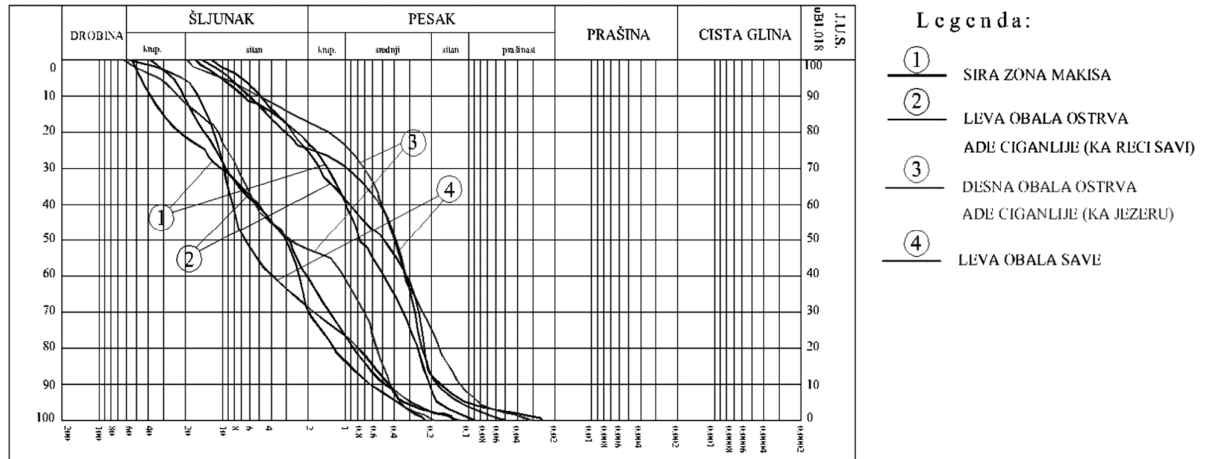
Slika 5.15 Tipičan litološki profil na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda (u prilogu 2 je prikazana uvećana slika)

Prvi sloj vodonosne serije akvifera (vodonosni sloj 1) izgrađen je od peskovitih šljunkova sa koeficijentima filtracije reda 10^{-3} m/s. Preko prethodnih šljunkova nalazi se vodonosni sloj dobrih filtracionih karakteristika sa koeficijentima filtracije reda 5×10^{-4} m/s.

Navedeni sedimenti imaju skoro kontinualno rasprostiranje na celom istražnom prostoru. Preko njih istaloženi su šljunkovi jako peskoviti i peskovi srednjezrni do sitnozrni. Rasprostranjenje ovih slojeva je skoro kontinualno na celokupnom analiziranom prostoru. Koeficijenti filtracije ovog kompleksa su reda 10^{-4} m/s.

Polupropusni sedimenti (polupropusni sloj) sa funkcijom izolatora imaju koeficijenti filtracije reda 10^{-6} do 10^{-7} m/s.

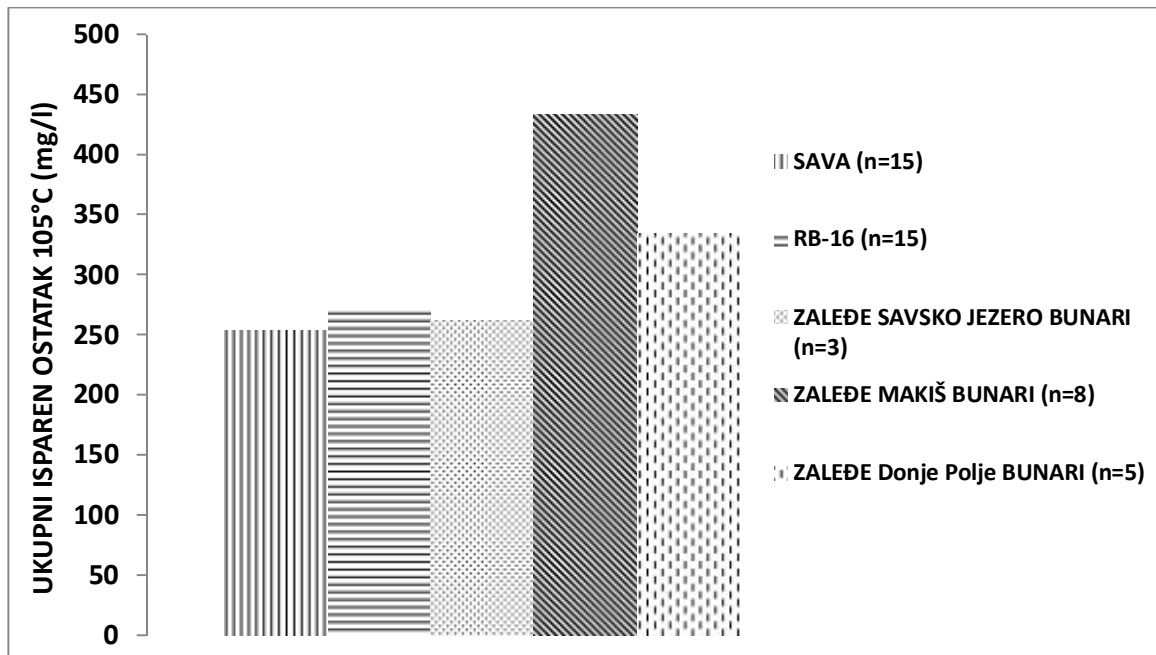
Iznad polupropusnih slojeva se nalazi opet vodonosni sloj (vodonosni sloj 2) sa koeficijentom filtracije za peskove sitnozrne do srednjezrne su reda 5×10^{-5} do 1×10^{-4} m/s, a za peskove šljunkovite su reda 1×10^{-4} do 5×10^{-4} m/s. Sloj ima kontinualno rasprostiranje na celom prostoru. Vodonepropusna, ili slabopropusna povlata ima koeficijent filtracije od 10^{-8} do 10^{-7} m/s.



Slika 5.16 Krive granulometrijskog sastava za vodonosni sloj 1 na lokaciji Beogradskog izvorišta (Dimkić, 2007)

Osnovne karakteristike aluvijona Save na lokaciji Beogradskog izvorišta su relativno niska srednja vrednost $E_h \approx 107$, uglavnom ispod 150 mV, a samim tim i niske srednje vrednosti rastvorenog kiseonika oko 0.17 mg/l, što ukazuje da je sredina generalno anoksična.

Usled postojanja nekoliko polupropustljivih slojeva, vreme putovanja od reke Save ka bunaru Rb-16 je veoma različita, minimalno 100 dana, a može biti i preko 2 godine u zavisnosti od posmatrane putanje (Pušić i Dimkić, 2016), iako su bunari pozicionirani relativno blizu reke $\approx 10-15$ m. Na osnovu podatka o ukupnom isparenom ostatku (UIO) u reci Savi, bunara u kome je praćena pojava farmaceutika Rb-16, kao i bunara u zaleđu, može se pretpostaviti da nije došlo do infiltracije vode iz zaleđa u bunar, odnosno pretpostavlja se da voda uglavnom dolazi iz reke Save u bunar Rb-16.



Slika 5.17 Ukupni ispareni ostatak za reku Savu, bunar Rb-16, kao i bunare u zaleđu (n-broj uzoraka)

Kako postoji nekoliko slabopropusnih proslojaka, vreme transporta vode od reke Save ka istražnim bunarima je dosta duže s obzirom na relativnu blizinu objekata u odnosu na reku. Sa druge strane poplupropusni proslojci predstavljaju prirodnu barijeru sa izraženim samoprečišćavajućim potencijalom, gde dolazi do prirodnog uklanjanja farmaceutika.

Specifične filtracione karakteristike istražnog područja Beogradskog izvorišta sa nehomogenom strukturom vodonosnog sloja je bitno detaljno analizirati prilikom sprovođenja istraživanja, kako bi se definisali hidraulički parametri i objasnio uklanjanje farmaceutika.

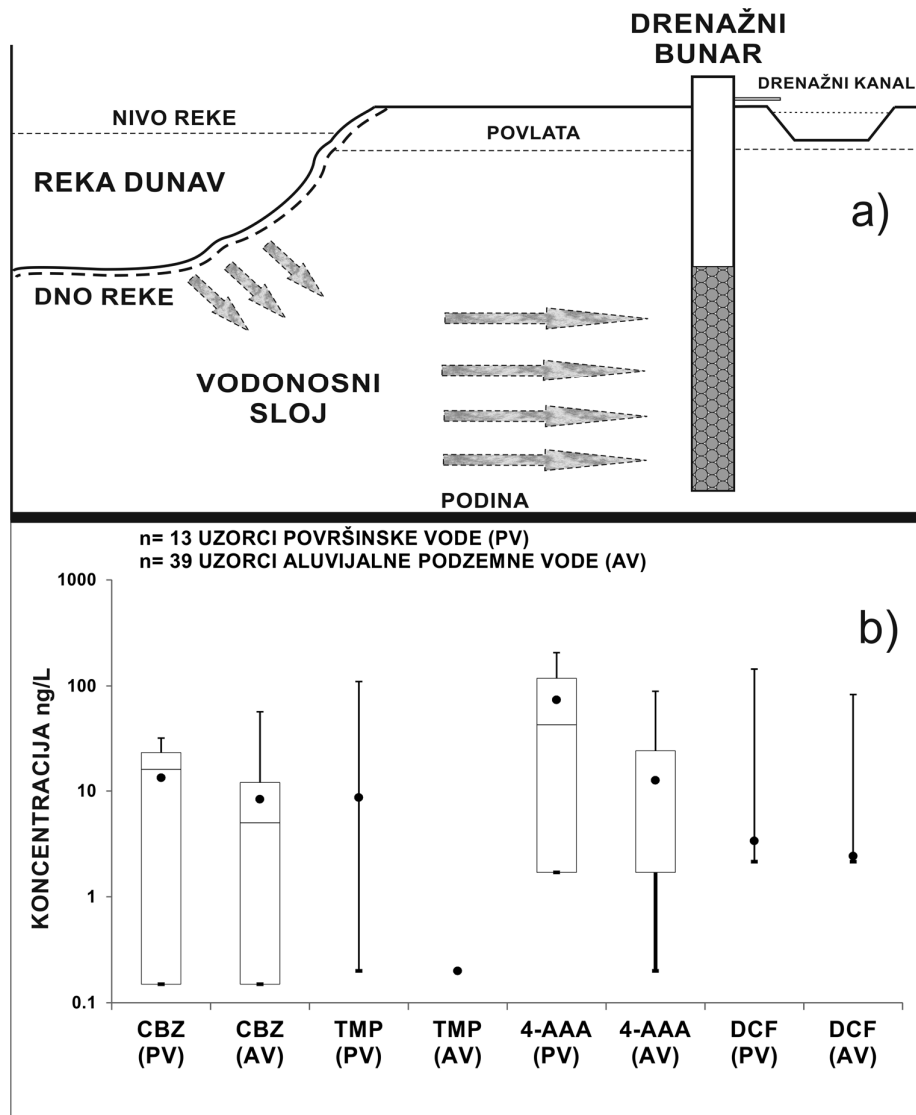
5.3 UKLANJANJE ODABRANIH FARMACUTIKA TOKOM REČNE OBALSKE FILTRACIJE

U sledećoj fazi istraživanja izabrana su četiri farmaceutika (karbamazepin, trimetorpim, diklofenak i metabolit metamizola (4-AAA) N-acetil-4-aminoantipirin), za koje je detaljnije analizirana efikasnost uklanjanja tokom rečne obalske filtracije za tri istražne lokacije (aluvijon reke Dunav, aluvijon reke Velike Morave, aluvijon reke Save). Navedeni farmaceutici su odabrani na osnovu rezultata pojave u površinskim i podzemnim vodama tokom trajanja istraživanja i na osnovu pripadnosti različitim terapeutskim klasama farmaceutika. Analiziran je uticaj uticaj hidrogeoloških, hidrofinskih i oksidnih/anoksidnih uslova sredine na uklanjanje tokom rečne obalske filtracije za svaku od tri odabrane lokacije posebno.

5.3.1 Uklanjanje analiziranih farmaceutika u aluvijonu reke Dunav

Ustanovljeno je značajno smanjenje prosečne koncentracije odabranih farmaceutika u podzemnim vodama aluvijona reke Dunav usled procesa samoprečišćavanja tokom rečne obalske filtracije.

Tipični šematski prikaz profila aluvijona reke Dunav zajedno sa drenažnim bunarom na lokaciji Kovin-Dubovac prikazan je na slici 5.18a.



Slika 5.18 Tipični šematski profil drenažnog bunara u aluvijonu reke Dunav (a) boks plot dijagram (b) koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim voda (PV) i u aluvijalnim podzemnim vodama (AV) za aluvijon reke Dunav (preseki boksa: medijan vrednost, krug: prosečna vrednost, boks: 25 %-75 % kvartil, krajevi: min-max vrednost, n – broj uzoraka, ½ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici)

Rezultati uzorkovanja i analize površinske vode reke Dunav i korespondentnih bunara drenažnog sistema Kovin-Dubovac ukazuju da se prosečna koncentracija diklofenaka smanjuje 30 %, karbamazepina 35 % tokom rečne obalske filtracije. Takođe, trimetoprim se u potpunosti uklanja, dok se metabolit metamizola 4-AAA uklanja 82 % tokom rečne obalske filtracije (Slika 5.18b).

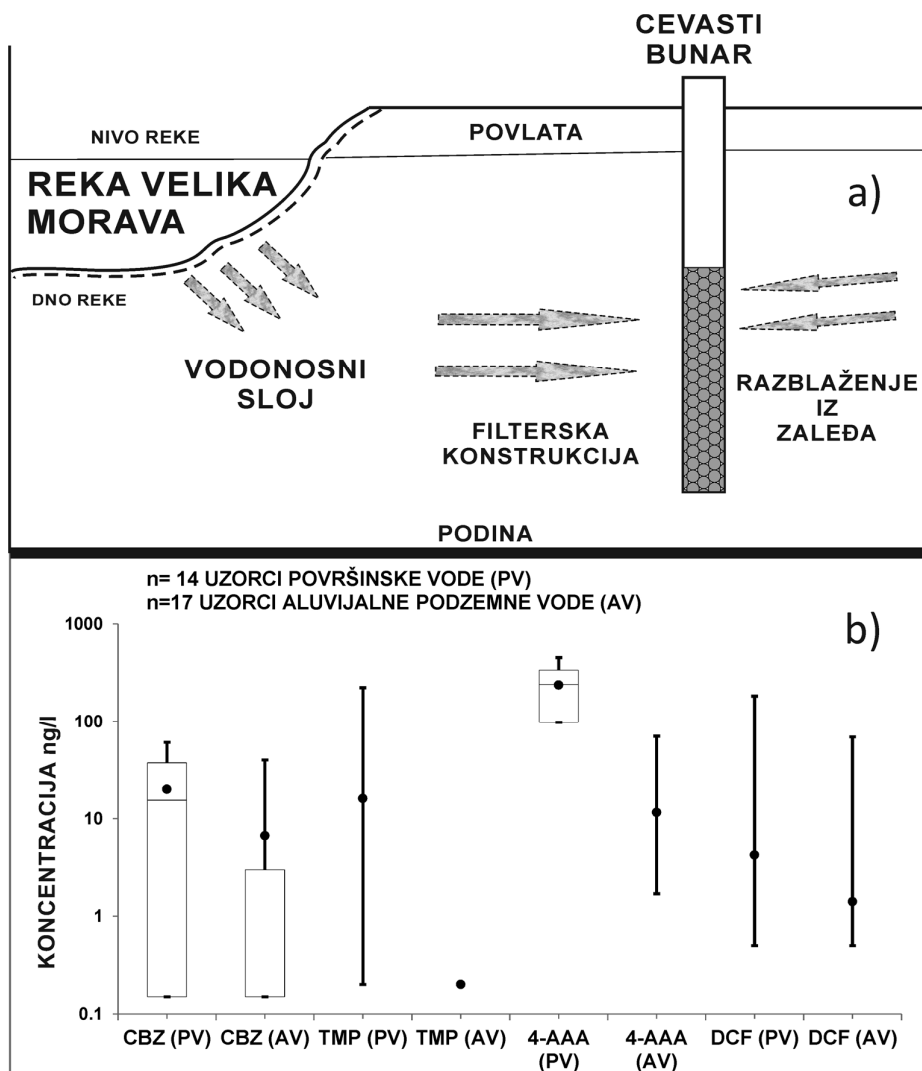
Aluvijon reke Dunav na lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac je pretežno anoksična sredina što ukazuje da se analizirani farmaceutici značajno uklanjaju u anoksičnim uslovima sredine sa srednje dugim vremenom infiltracije vode od reke do bunara i bez infiltracije vode iz zaleđa do bunara. Za aluvijon reke Dunav karakteristično je da su prosečne i medijan koncentracije analiziranih farmaceutika u uzorcima površinskih voda veće nego u analiziranim uzorcima podzemnih voda.

Medijan koncentracije, kao i boks plot dijagram: 25-75 % kvartila su prikazani na slici 5.18b, za koncentracije karbamazepina i 4-AAA, dok je za trimetoprim i diklofenak frekvencija detekcije previše mala za pomenuti prikaz. Minimalna koncentracija odgovara vrednosti $\frac{1}{2}$ limita detekcije (LOD), što je usvojeno za uzroke u kome nije registrovana pojava analiziranih farmaceutika.

5.3.2 Uklanjanje analiziranih farmaceutika u aluvijonu reke Velike Morave

Na slici 5.19a šematski je prikazan profil cevastog bunara u aluvijonu reke Velike Morave (Izvorište Ključ). Rezultati analize uzoraka površinske vode reke Velike Morave i podzemnih voda na lokaciji izvorišta Ključ, ukazuju da se prosečna koncentracija karbamazepina i diklofenaka smanjila za 67%, 4-AAA za 92 %, dok je trimetoprim u potpunosti uklonjen tokom rečne obalske filtracije (Slika 5.19b). Smanjenje prosečne koncentracije analiziranih farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama je uglavnom zbog razblaženja rečne vode pošto u proseku oko 70 % podzemne vode u bunaru potiče iz zaleđa. Ispitivani bunari Izvorišta Ključ imaju dominantno oksične uslove sredine, dok je vreme infiltracije od reke do bunara relativno kratko ≈ 2 dana, tako da razblažene podzemne vode bunara koje potiče iz zaleđa (u proseku 70%) predstavlja dominantan faktor koji utiče na uklanjanje analiziranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Prosečne i medijan koncentracije analiziranih farmaceutika u uzorcima reke Velike Morave su nekoliko puta veće od koncentracije analiziranih farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama, sem trimetoprima i diklofenaka koji imaju istu medijan koncentraciju u površinskim i podzemnim vodama usled male frekvencije detekcije. Medijan koncentracije kao i boks-plot dijagram: 25-75 % kvartila su prikazani na slici 5.19b, za karbamazepin u površinskim i podzemnim vodama, kao i za 4-AAA u površinskim vodama, dok je za diklofenak i trimetoprim frekvencija detekcije previše mala za navedeni prikaz. Minimalna koncentracija odgovara vrednosti $\frac{1}{2}$ limita detekcije (LOD), što je usvojeno za koncentraciju uzorka u kome nije registrovana pojava analiziranih farmaceutika.

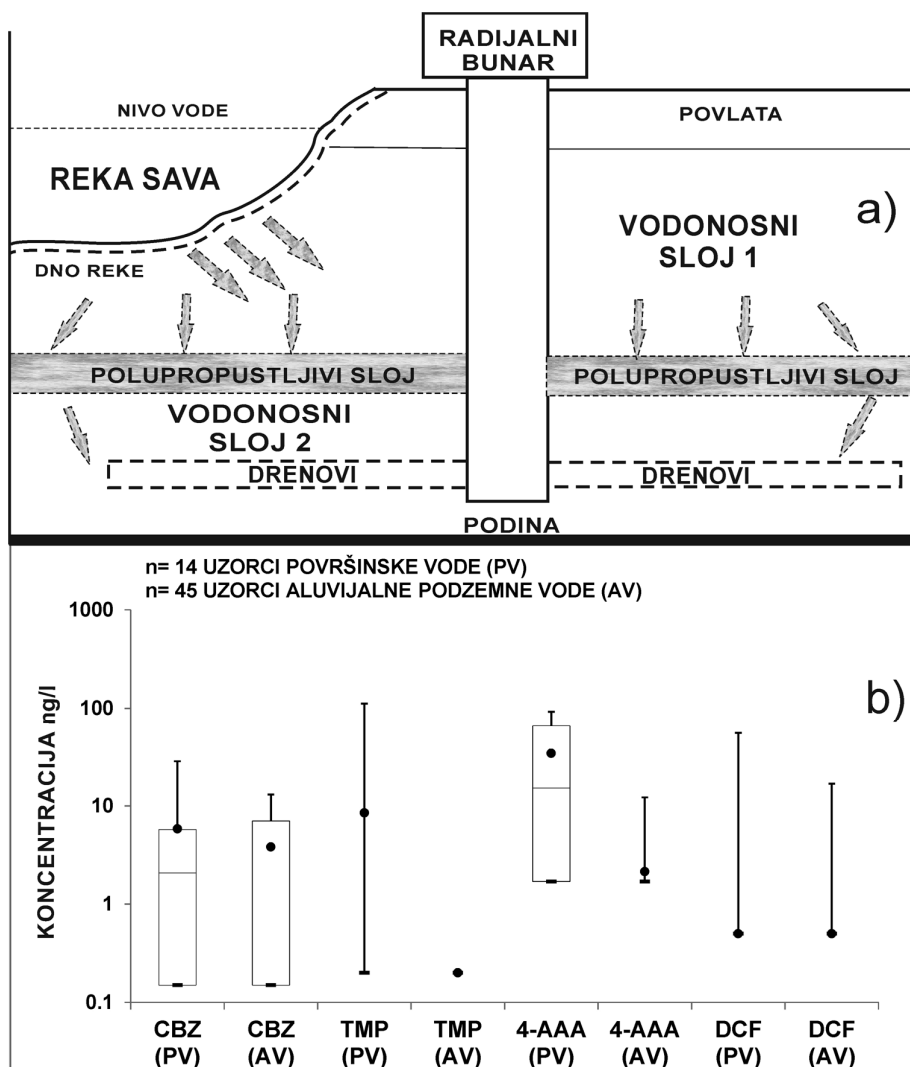


Slika 5.19 Tipični šematski profil cevastog bunara u aluvijonu reke Velike Morave (a) boks plot dijagram (b) koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim voda (PV) i u aluvijalnim podzemnim vodama (AV) za aluvijon reke Velike Morave (presek boksa: medijan vrednost, krug: prosečna vrednost, boks: 25 %-75 % kvartil, krajevi: min-max vrednost, n – broj uzoraka, ½ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici)

5.3.3 Uklanjanje analiziranih farmaceutika u aluvijonu reke Save

Slika 5.20a, prikazuje šematski prikaz tipičnog bunara Beogradskog izvorišta u okviru aluvijona reke Save.

Usled postojanja nekoliko slabopropusnih međuslojeva u okviru vodonosnog sloja, vreme putovanja od reke ka bunaru je minimalno 100 dana (Pušić i Dimkić, 2016), iako su radijalni bunari relativno blizu reci Savi ≈ 10-15 m.



Slika 5.20 Tipični šematski profil radijalnog bunara u aluvijonu reke Save (a) boks plot dijagram (b) koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim (PV) i u aluvijalnim podzemnim vodama (AV) za aluvijon reke Save (presek boksa: medijan vrednost, krug: prosečna vrednost, boks: 25 %-75 % kvartil, krajevi: min-max vrednost, n – broj uzoraka, 1/2 LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici)

Polupropusni međuslojevi predstavljaju prirodnu barijeru sa izraženim samoprečišćavajućim potencijalom, gde se odvija prirodno uklanjanje analiziranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Generalno, aluvijon reke Save na lokaciji Beogradskog izvorišta ima relativno malu prosečnu vrednost redoks potencijala $E_h = 107$ mV, generalno ispod 150 mV, kao i malu prosečnu vrednost rastvorenog kiseonika u podzemnoj vodi ≈ 0.17 mg/l, tako de je sredina generalno blago anoksična.

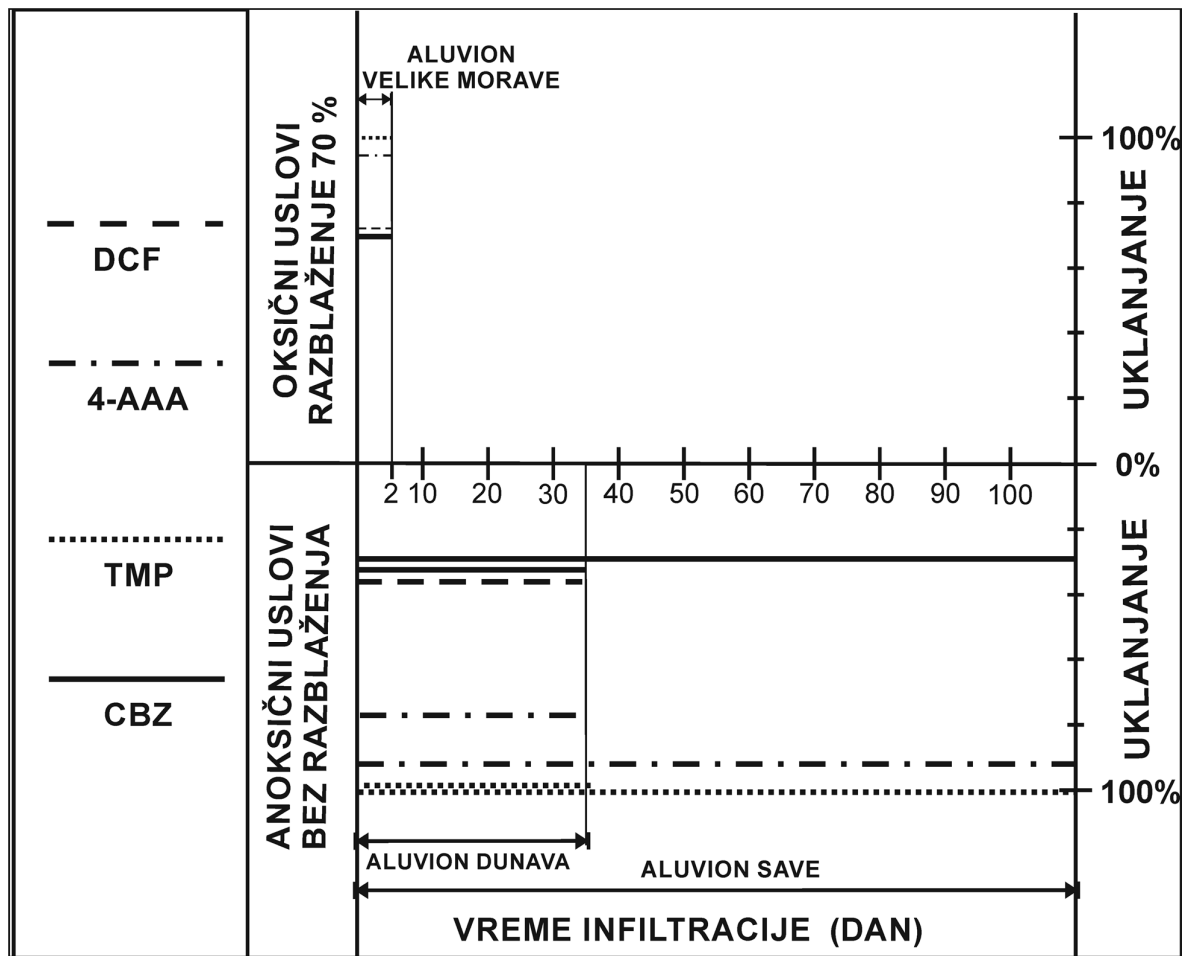
Prosečna koncentracija smanjuje se 34 % za karbamazepin, 93 % za 4-AAA, dok se trimetoprim u potpunosti uklanja, a diklofenak nije detektovan u uzorcima površinske i podzemne vode tako da nije moguće kvantifikovati procenat uklanjanja tokom rečne obalske filtracije (Slika 5.20b).

Rezultati ukazuju da se karbamazepin, 4-AAA i trimetoprim uklanjaju u blago anoksičnim uslovima sredine, ali uz dugačko vreme infiltracije vode od reke ka analiziranim bunarima, bez razblaženja vode u bunaru iz zaleđa. Za 4-AAA i trimetoprim prosečne koncentracije u površinskoj vodi su nekoliko puta veće u odnosu na koncentracije u podzemnoj vodi, dok je prosečna koncentracija karbamazepina u površinskoj vodi za 1/3 manja od koncentracije u podzemnim vodama. Medijan koncentracije i boks plot dijagram: 25-75 % kvartila prikazani su za karbamazepin i 4-AAA u površinskim vodama, dok diklofenak i trimetoprim imaju malu frekvenciju detekcije za navedeni prikaz. Minimalna koncentracija odgovara vrednosti $\frac{1}{2}$ limita detekcije (LOD), što je usvojeno za koncentraciju uzroka vode u kome nije registrovana pojava analiziranih farmaceutika.

5.3.4 Faktori koji utiču na uklanjanje analiziranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije

Rezultati istraživanja su pokazali da se detektovani farmaceutici uklanjaju prilikom rečne obalske filtracije u različitim oksičnim/anoksičnim i hidrogeološkim i hidrodinamičkim uslovima sredine.

Na istražnoj lokaciji Beogradskog izvorišta sa blago anoksičnim uslovima u podzemnim vodama, prosečna koncentracija karbamazepina je smanjena za 34 % tokom rečne obalske filtracije u uslovima relativno dugog vremena infiltracije vode od reke ka bunarima (minimalno 100 dana) i bez razblaženja usled infiltracije podzemne vode iz zaleđa (Slika 5.21). Zbog relativno malog procenta uklanjanja pri relativno dugom putu od reke ka bunaru prilikom čega je karbamazepin izložen procesima samoprečišćavanja može se zaključiti da je karbamazepin pseudo-perzistentan farmaceutik, kao što je prethodno i navedeno u literaturi (Laws i dr., 2011; Hamann i dr., 2016). Na osnovu dostupnih podataka i rezultata istraživanja procenat uklanjanja karbamazepina je 67 % u oksičnim uslovima (aluvijon reke Velike Morave) i 35 % u anoksičnim uslovima (aluvijon reke Dunav), ali sa različitim vremenom infiltracije od reke ka bunaru, približno 2 dana za oksičnu sredinu i približno 30-40 dana za anoksičnu sredinu (Slika 5.21). Najvažniji faktor koji utiče na uklanjanje analiziranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije na lokaciji izvorišta Ključ je infiltracija-razblaženje podzemne vode iz zaleđa (u proseku 70 %). Uzimajući u obzir da se voda u bunaru razblažuje podzemnom vodom iz zaleđa, kao i da je vreme infiltracije relativno malo uklanjanje farmaceutika se mora pažljivo procenti kako ne bi došlo do greške ako se ne uzmu u obzir specifični parametri i uslovi sredine. U slučaju izvorišta Ključ, bunara Vb-2, najveći uticaj na uklanjanje farmaceutika ima udeo rečne vode u bunaru, tako da se najvećim delom farmaceutici uklanjaju usled razblaženja vode u bunaru Vb-2 podzemnom vodom iz zaleđa. Takođe može se zaključiti da je karbamazepin pseudo-perzistentan farmaceutik na svim analiziranim lokacijama sa različitim vremenom infiltracije vode od reke do bunara i različitim oksičnim uslovima sredine.



Slika 5.21 Ilustracija prikaza uticaja tri različita faktora (oksični uslovi, vreme infiltracije od reke do bunara, razblaženje infiltracijom podzemne vode iz zaleđa) koji utiču na uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije

Na osnovu rezultata istraživanja utvrđeno je da se metabolit metamizola 4-AAA uklanja efikasno i u oksidnim i anoksičnim uslovima podzemnih voda tokom rečne obalske filtracije uzimajući u obzir uticaj vremena infiltracije od reke ka bunarima, kao i efekat razblaženja podzemnom vodom iz zaleđa, što je u skladu sa prethodno sprovedenim istraživanjima (Masmann i dr., 2008; Wiesse i dr., 2011; Storck i dr., 2012). Na lokaciji Beogradskog izvorišta prosečna koncentracija 4-AAA je smanjena za 93 %, usled dužeg vremena infiltracije vode od reke ka bunaru (Slika 5.21). Na lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac, prosečna koncentracija 4-AAA je smanjena 82 % u anoksičnim uslovima sredine i srednje dugim vremenom infiltracije od reke ka bunarima, dok je na lokaciji izvorišta Ključ prosečna koncentracije 4-AAA smanjena za 92 % u oksidnim uslovima sredine, ali sa malim udelom rečne vode (u proseku 30 %) i malim vremenom filtracije od reke do bunara, što indicira da se 4-AAA efikasnije razgrađuje u oksidnim uslovima sredine.

Trimetoprim koji je veoma podložan procesu degradacije u akvatičnoj sredini je u potpunosti uklonjen na svim analiziranim lokacijama, tako da nije bilo moguće odrediti uticaj različitih hidrogeoloških, hidrodinamičkih i oksidnih/anoksičnih uslova sredine, zbog relativno brze degradacije trimetoprima.

Prosečna koncentracija diklofenaka se smanjuje oko 30 % na lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac, što ukazuje da je diklofenak relativno postojan u anoksičnim uslovima sredine uz srednje vreme infiltracije od reke do bunara.

Na izvorištu Ključ, gde je procenat razblaženja iz zaleđa oko 70 %, diklofenak se uklonio 67 % slično kao i karbamazepin tako da oksični/anoksični uslovi nisu presudni za uklanjanje diklofenaka. U slučaju Beogradskog izvorišta diklofenak nije detektovan u uzorcima podzemne vode, a detektovan je u samo jednom uzorku iz reke Save, te se može pretpostaviti da je diklofenak podložan procesu degradacije. Najveći uticaj na uklanjanje diklofenaka tokom rečne obalske filtracije na lokaciji Beogradskog izvorišta ima vreme infiltracije od reke do bunara.

5.4 TERENSKI EKSPERIMENT INJEKTIRANJA TRASERA I FARMACEUTIKA

U akviferima međuzrnskog tipa simulacije i predviđanje toka podzemne vode kao i transporta supstance zahtevaju detaljno poznavanje osnovnih karakteristika i prostorne raspodele akvifera. U većini slučajeva navedeni podaci se ne mogu lako prikupiti i iziskuju detaljna istraživanja i sprovođenje eksperimenata (Dimkić i dr., 2011a).

Opšte govoreći tehnike istraživanja koje se primenjuju tokom bušenja objekata i ispitivanja sedimentološkog i granulometrijskog sastava bušotine služe za dobijanje određenih parametara koji se generalizuju na veće područje kako bi se dobili oblasti sa kontinualnim parametrima sredine. Generalizacija podataka često nije dovoljna kako bi se dobili stvarni parametri sredine. U tom slučaju terenski traserski eksperimenti daju mogućnost efikasnijeg ispitivanja karakteristika akvifera i određivanja relevantnih parametara sredine. Traserski eksperimenti se mogu sprovesti u laboratoriji kao i na terenu. Terenski traserski opiti mogu biti izvedeni u prirodnim uslovima sredine, bez crpljenja bunara, kao i u uslovima veštački izazvanog hidrauličkog gradijenta.

Terenski traserski eksperimenti mogu biti izvedeni konvergentnim, divergentnim i dipol poljem toka podzemnih voda. U okviru istraživanja korišćen je konvergentni pristup gde je traser u ovom slučaju Cl⁻ (hlorid) injektiran sa konstantnim protokom u određenom vremenskom periodu u piježometar za nalivanje koji se nalazi u blizini bunara u koji je postavljena pumpa i koji se crpi konstantnim protokom. Sprovođenjem eksperimenta dobijeni su podaci o krivi proboja koncentracije trasera na izlivu bunara.

Kod traserskih eksperimenata sa veštački izazvanim gradijentom, kao i definisanim uslovima crpljenja bunara smanjuju se varijacije prirodnog gradijenta sredine, a vreme trajanja opita se skraćuje u poređenju sa traserskim eksperimentima u prirodnim uslovima, tako da je primenjeni metod ekonomski isplativiji (Sutton i dr., 2000).

Farmaceutici koji su detaljnije analizirani u toku istraživanja (karbamazepin, diklofenak, trimetoprim i metabolit metamizola 4-AAA) su detektovani u reci Dunav, kao i u korespondentnim bunarima aluvijalnih podzemnih voda na lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac, što je prethodno prikazano u poglavlju 5.1. i 5.3.

Kvantifikacija efekata sorbiranja tokom terenskih eksperimenata injektiranja trasera i farmaceutika nije do sada sprovedena u R. Srbiji. Terenski traserski eksperimenti su veoma koristan metod za prikupljanje boljih i preciznijih podataka. Prethodno u R. Srbiji Dimkić M., je sproveo traserske eksperimente prilikom kojih je praćeno ponašanje teških metala i fenola u blizini Kraljeva 1987. godine (Žičko Polje i Konarevo), kao i traserski opit na izvorištu Medijana kod Niša (Dimkić, 1997) što je prikazano u projektnoj dokumentaciji Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ (Igrutinović i Dimkić, 1987).

Potrebna za sprovođenjem terenskih traserskih eksperimenata i praćenja ponašanja farmaceutika proističe iz nedostatka eksperimentalnih podataka o ponašanju farmaceutika.

Traserski eksperimenti predstavljaju veoma efikasan metod za karakterizaciju akvifera. Postoji brojni načini primene, kao što su konvencionalna ispitivanja akvifera kojima se dobijaju efektivni parametri transporta određene supstance (brzina transporta, poroznost disperzija), i time se može opisati ne reaktivni (npr. NaCl), kao i reaktivni procesi transporta (npr. farmaceutici) supstance u akviferu. Informacije o strukturi akvifera (prioritetni tokovi podzemne vode i strukturna anizotropija akvifera) mogu se dobiti na osnovu terenskih traserskih eksperimenata (Käss i Behrens, 1998). Terenski traserski eksperimenti pomažu i u generisanju baze podataka (krive proboja trasera, parametri transporta supstance), koji se mogu koristiti za buduća predviđanja transporta supstance korišćenjem determinističkih ili stohastičkih modela i primenom inverznih stohastičkih metoda modelovanja (Ptak i dr., 2004).

Glavni cilj sprovođenja terenskog traserskog eksperimenta je prikupljanje dovoljne količine podataka o hidrogeološkim parametrima sredine na terenu, kako bi se u se definisao hidrodinamički model podzemnih voda i model transporta farmaceutika u podzemnim vodama. Krajni cilj je kvantifikacija efekata sorbiranja ispitivanih farmaceutika na osnovu terenskih eksperimentalnih rezultata. Kao traser korišćena je kuhinjska so (NaCl) zbog mnoštva praktičnih razloga: ne toksičnost, niska prirodna koncentracija u podzemnim vodama, nizak limit detekcije, dobra rastvorljivost u vodi, pristupačnost, cena, zanemarljiv uticaj na parametre transporta supstance (gustina, viskoznost, pH), stabilnost, veoma spora degradacija, prihvatljiv stepen toplotnog i radioaktivnog razlaganja, kao i ne postojanje procesa sorbiranja na supstanci trasera-NaCl. Nakon injektiranja trasera praćena je koncentracija hlorida Cl⁻ na izlivu bunara Bp-2 i dobijena je kriva proboja trasera. Tokom eksperimenta praćene su koncentracije analiziranih farmaceutika, na izlivu iz bunara koji crpi podzemnu vodu i uspostavljen je program uzorkovanja i analize uzoraka podzemne vode kako bi se dobile krive proboja koncentracije farmaceutika. Na osnovu dobijenih rezultata upoređena je brzina proboja koncentracije trasera u odnosu na krivu proboja koncentracije analiziranih farmaceutika. Takođe, sproveden je bilans količine trasera i ispitivanih farmaceutika koja je istekla na izlivu bunara Bp-2. Podaci koji su dobijeni na osnovu terenskog eksperimenta su iskorišćeni za proračun teorijskog linearnog koeficijenta sorbiranja analiziranih farmaceutika. Dobijeni su i podaci o praćenju nivoa podzemnih voda, protoka u bunaru, elektroprovodljivosti, pH, rastvorenog kiseonika u podzemnoj vodi, kao i podaci za oksido-redukcioni potencijal podzemne vode.

Relativna kratkotrajnost terenskog eksperimenta (proboj koncentracije ispitivanih farmaceutika od nekoliko sati do nekoliko dana) omogućila je precizno sagledavanje efekata sorbiranja. Efekti degradacije za relativno kratko vreme trajanja eksperimenta nisu mogli biti precizno kvantifikovani ali su dobijene indicije potencijala za degradaciju.

5.4.1 Opis lokacije i hidrogeološki uslovi

U okviru doktorske disertacije su sprovedena istraživanja terenskog traserskog eksperimenta u cilju definisanja parametara sredine u periodu između 24.06.2014 – 18.07.2014., na lokaciji drenažnog sistema Kovin – Dubovac, tačnije na prvoj drenažnoj liniji kod crpne stanica Vrba, lokaciji bunara Bp-2 (Slika 5.22).



Slika 5.22 Mapa Republike Srbije i lokacija sprovođenja terenskog traserskog eksperimenta na drenažnom sistemu Kovin-Dubovac

Bunari i pijezometri prve drenažne linije drenažnog sistema Kovin-Dubovac, drenažni sistem crpne stanice Vrba, se nalaze na udaljenosti oko 300 m od reke Dunav (prilog 2: slika 2.2). Akvifer je relativno homogene strukture, sa potencijalnim preferentnim tokovima podzemne vode, dok podzemna voda u drenažnim bunarima potiče uglavnom iz Dunava.

Sedimenti najporoznijeg dela akvifera odakle se crpi obalski filtrat pripadaju starijem Kvartaru. Gornji delovi akvifera pripadaju kasnom Holocenu i delom gornjem Pleistocenu sastoje se od naslaga peska i šljunka, kao i naslaga alvertita u gornjem delu aluvijalne ravni. Debljina vodonosnog sloja je u proseku 20 m. Povlata se satoji od naslaga peska, šljunka alvertita, kao i prašine i gline. Prosečna debljina povlate je oko 7.5 m.

Istražna bušotina je izbušena konvencionalnom metodom korišćenjem sržne bušilice i bučke. Tokom bušenja svako jezgro je kartirano i zabeleženo nakon čeka su transportovana u Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ radi daljih analiza (Slika 5.23).



Slika 5.23 Litološki stub bušotine u neposrednoj blizini bunara Bp-2 i makroskopski izgled

U bazi litološkog stuba bušotine nalazi se ugalj iznad koga su sivo-zeleni peskovi kao podina kvartaru. Ovi sedimenti odgovaraju pliocenu. Holocenu pripadaju tri naglašene aluvijalne sekvence reke Morave. Sekvence su skraćene. Izgrađene su od setova šljunkova peskovitih šljunkova i šljunkovitih peskova. Sve sekvence generalno, imaju opadanje granulometrije naviše. Vrh stuba sa peskovima i alevritima može odgovarati dunavskim deponatima.

Petrografski sastav je određivan na frakciji 8-16 mm za sedam uzoraka šljunkovitih stena. Ova frakcija je izabrana jer je relativno ujednačeno zastupljena u svim uzorcima. Takođe, ima veliki broj zrna i u njoj se relativno lako mogu odrediti vrste stena tj. petrogeni sastav. Makroskopski i binokularnom lupom su izdvajane vrste stene. Izdvojene vrste su merene i prikazane u procentualnom obliku prema masi cele frakcije (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 Petrogeni sastav frakcije 8-16 mm izražen u masenim procentima u uzorcima iz iztražne bušotine Kovin-Dubovac.

Uzorak	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031
Kvarciti	53,59	52,35	50,02	55,22	57,58	55,87	54,82
Vulkaniti	16,09	15,04	8,97	6,66	5,65	5,33	13,25
Peščari	7,57	7,54	9,98	9,65	8,86	12,24	7,22
Rožnaci	3,53	5,17	3,43	3,82	2,69	4,84	4,23
Alevroliti	1,87	1,56	1,95	2,17	1,54	2,32	1,56
Metamorfiti	12,88	12,46	18,95	18,67	19,94	15,05	15,06
Baziti	2,28	3,56	3,27	2,85	3,74	3,87	2,41
Konglomerati	2,19	2,01	2,65	0,96	*	*	*
Konkrecije	*	0,31	0,78	*	*	*	*
Nerodredljivo	*	*	*	*	*	0,48	1,45
suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

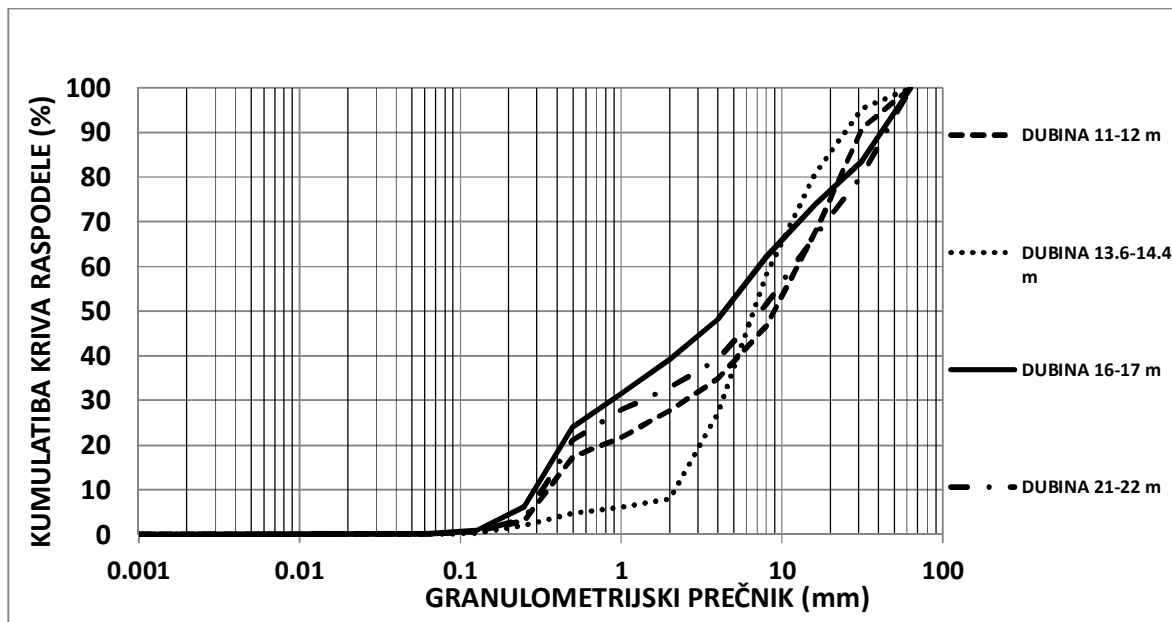
* nisu procentualno određeni

Dobijeni rezultati petrografskog sastava ispitivane frakcije ukazuju na dominaciju valutaka kvarcita kod svih uzoraka. Određeni sadržaji kvarcita su u granicama 50-58%. Pored kvarcita značajno prisustvo imaju metamorfiti (12-20%), peščari (4-13%), rožnac (2.5-5.5%), alevroliti (1-5-2.5%), konglomerati (1-3%) i baziti (2-4%) kao relativno stabilni sastojci. Od nestabilnih sastojaka najzastupljeniji su valutci vulkanita sa sadržajima koji su u granicama 5-16%. Ukupni sadržaj stabilnih sastojaka je u granicama 83-95%.

Kriva granulometrijskog sastava je određena prosijavanjem materijala korišćenjem seta sita prema standardu JUS L.J9.010. Na osnovu prikupljenih podataka (Slika 5.24), određeni su teoretski koeficijenti filtracije korišćenjem empirijske formule USBR (Vuković i Soro, 1992), gde je $d_{ef}=d_{20}$.

$$K = 0.36 \cdot d_{20}^{2.3} \quad (5.1)$$

Gde je: K -koeficijent filtracije (cm/s); d_{20} prečnik 20 % krive granulometrijskog sastava (mm).



Slika 5.24 Kumulativna kriva raspodele granulometrijskog prečnika uzoraka sedimenta sa različite dubine

Teorijski proračunat koeficijent filtracije na osnovu empirijske formule (USBR) je u intervalu $K=4 \times 10^{-2} - 8 \times 10^{-4}$ m/s (Slika 5.24), za različite dubine uzoraka, što ukazuje da postoje preferentni tokovi podzemne vode.

Uzorak sedimenta je analiziran i utvrđen je sadržaj frakcije ukupnog organskog ugljenika $f_{oc} \approx 0.229$ %. Sadržaj organske materije u uzorku sedimenta je relativno mali. Dominantna frakcija sedimenta je prečnika 8-16 mm i sadrži: glinu (0 %), prašina (0.42 %), pesak (38.33 %) i šljunak (60.53 %).

Procenat organske materije je određen analizom uzorka sedimenta sa dubine od 10-14 metara uzimanjem uzorka sedimenta na svaki metar i mešanjem u jedan reprezentativan uzorak. Uzimajući u obzir da je uzorak sedimenta prečnika 0.20–1.60 mm, na osnovu kumulativne krive raspodele granulometrijskog prečnika uzoraka sedimenta (Slika 5.22), može se pretpostaviti da je procenat organske materije znatno manji (okvirno 3-5 puta) od $f_{oc} \approx 0.229$, jer 10-20 % krive raspodele granulometrijskog prečnika obuhvata zrna prečnika manjeg od 1,6 mm. Takođe granulometrijski sastav uzorka sedimenta koji je analiziran nije reprezentativan granulometrijskog sastava sedimenta u prirodi, zbog efekta razmere i nehomogenosti akvifera.

5.4.2 Uzorkovanje i analiza

Svi uzorci podzemne vode prikupljeni su korišćenjem zatamnjenih staklenih flaša zapremine 1 l. Metode uzorkovanja, korišćene hemikalije i hemijske metode analize uzoraka podzemne vode, kao i postupci su detaljno opisani u poglavlju 4.1. „In situ“ merenja su sprovedena zaranjanjem sonde na samoizlivu bunara, kao i potapanjem do nivoa filtera pijezometra, na oko 20 m dubine. Električna konduktivnost, pH, koncentracija rastvorenog kiseonika, kao i oksidoredukcioni potencijal su praćeni kontinualno tokom trajanja eksperimenta korišćenjem HQ40d multiparametarske sonde, dok je titracija ne terenu je sprovedena korišćenjem uređaja „Eppendorf top buret M“.

Ukupan organski ugljenik u uzorcima sedimenta analiziran je korišćenjem uređaja „Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer (TOC-5050a)“. Opis, verifikacija i optimizacija analitičke metode pripreme i analize uzoraka podzemne vode na prisutnost farmaceutika je detaljno opisana u radovima (Grujić i dr., 2009; Jauković i dr., 2014; Radović 2015), dok je kratak opis metode prikazan u poglavlju 4.1.

5.4.3 Eksperimentalne postavke

Tokom trajanja terenskog traserskog eksperiment, eksperimentalni parametri (nivoi podzemnih voda, protok na bunaru, električna konduktivnost, pH, koncentracija rastvorenog kiseonika, kao i oksido-redukcioni potencijal) su praćeni kontinualno. Pre nego što je započeto sa eksperimentom, 25.06.2014. godine praćen je bazičan kvalitet podzemne vode, kao i režim podzemnih voda, kako bi se utvrdili početni uslovi. Celokupna oprema je postavljena 24.06.2014. godine, a nakon toga je sprovedeno zaptivanje samoizliva bunara kako ne bi došlo do infiltracije vode u zatvoren sistem opita neposredno iz kanala Vrba. Isti dan je isproban celokupne opreme koja je korišćena tokom eksperimenta.

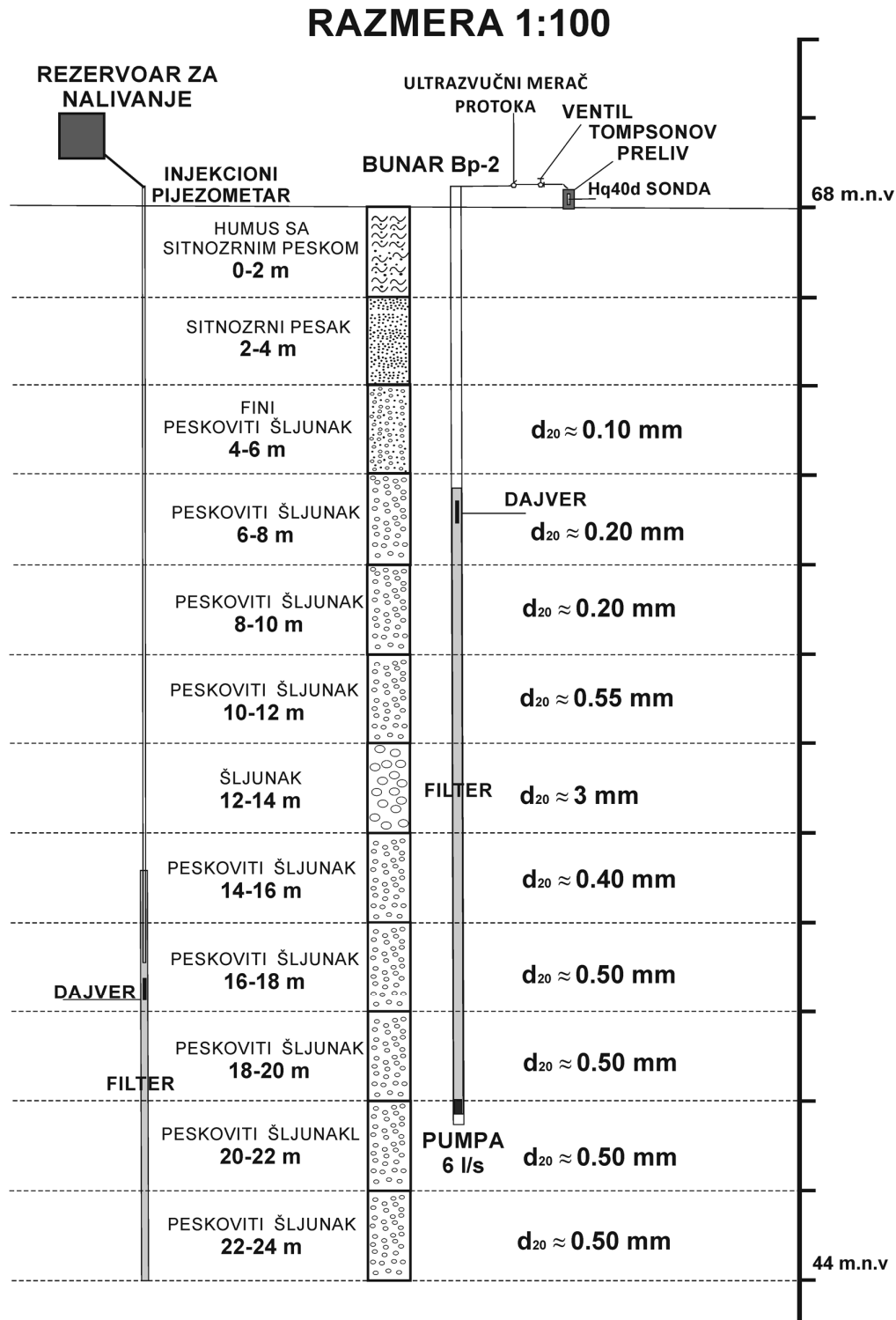
Terenski traserski eksperiment je započeo 26.06.2017. godine. Nakon postavljanja i probnog rada opreme na terenu, eksperiment je započeo „In situ“ praćenjem bazičnih vrednosti specifične elektroprovodljivosti (kao parametra koji definisan za praćenje koncentracije Cl^- na izlivu iz bunara Bp-2), rastvorenog kiseonika u podzemnoj vodi, temperature, pH, kao i oksido-redukcionog potencijala. Merenje je sprovedeno kontinualno svakih 60 sekundi u toku 12 časova. Takođe uzeti su uzorci sa samoizliva bunara Bp-2 kako bi se utvrdilo prisustvo koncentracije ispitivanih farmaceutika. Uzorci podzemne vode su uzeti, zamrznuti i analizirani nakon nekoliko dana od početka terenskog eksperimenta. Na slici 5.24 je prikazan dijagram zavisnosti koncentracije Cl^- u odnosu na merenu vrednost specifične elektroprovodljivosti sondom pri temperaturi od 25°C.

U injekcioni pijezometar i bunar su postavljeni automatski merači nivoa podzemnih voda (dajveri) koji beleže vrednosti na svakih 60 sekundi (Slika 5.25). Protok je meren automatskim ultrazvučnim meračem protoka („Nivus PCM Pro“).

Nakon uspešnog zaptivanja samoizliva bunara Bp-2 i rastvaranja i mešanja NaCl u rezervoaru za nalivanje zapremine 1000 l (Slika 5.25), nalivanje rastvora NaCl je započeto u 15:07 (26.06.2014.) i trajalo je 52 minuta. U rezervoaru za nalivanje je rastvoreno 50 kg NaCl na količinu od 1000 litara vode koja je nalivena iz bunara Bp-2 u rezervoar. Pijezometar za injektiranje rastvora NaCl i rastvora ispitivanih farmaceutika se nalazio na udaljenosti od približno 8.2 metara od bunara Bp-2. Injektiranje je sprovedeno crevom iz nalivnog rezervoara na dubini od 15 metara od vrha pijezometra. Nakon nalivanja trasera u injekcioni pijezometar naliveno je još dodatnih 500 litara vode iz bunara kako bi se isprala zaostala količina rastvorenog NaCl u pijezometru.

Rastvor ispitivanih farmaceutika je injektiran 02.07.2017. godine nakon sprovedenog traserskog eksperimenta koji je trajao od 26-28.06.2014. Standardi (Sigma Aldrich) farmaceutika su rastvoreni u 1 litar metanola, a nakon toga su pomešani sa vodom u rezervoaru za nalivanje farmaceutika zapremine 100 litara. Početne koncentracije rastvora ispitivanih farmaceutika su bile: trimetoprim 2.5 mg/l, karbamazepin 1 mg/l, diklofenak 1mg/l i metabolit metamizola 4-AAA 1 mg/l. Iz rezervoara za nalivanje uzet je uzorak kako bi se proverila koncentracija rastvorenih farmaceutika.

Nalivanje rastvorenih farmaceutika je trajalo 36 minuta, a nakon nalivanja farmaceutika, u injekcioni pijezometar naliveno je dodatnih 200 litara vode iz bunara kako bi se isprala zaostala količina ispitivanih farmaceutika u injekcionom pijezometru.



Slika 5.25 Šematski prikaz postavke traserskog eksperimenta i geološki presek (m.n.v. – metara nadmorske visine, d_{20} – 20 % prečnik krive granulometrijskog sastava (mm))

5.4.4 Rezultati terenskog eksperimenta nalivanja trasera i ispitivanih farmaceutika

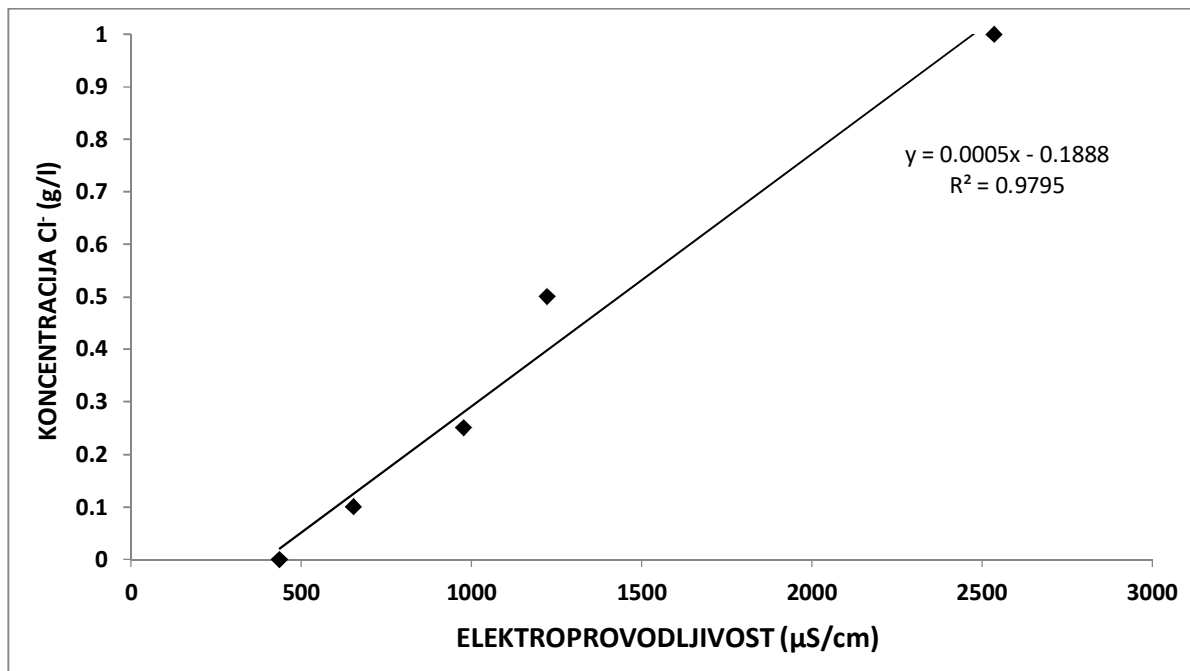
Pre početka nalivanja trasera u injekcioni pijezometar izmerena je prosečna vrednost specifične elektroprovodljivosti u rezervoaru za nalivanje 73.27 mS/cm. Količina NaCl koja je rastvorena u rezervoar od 1000 l je 50 kg. Merena vrednost pokazuje da je količina čistog Cl⁻ koja je nalivena u rezervoar 36 kg, proračunato na osnovu dijagrama zavisnosti elektroprovodljivosti i koncentracije Cl⁻ (Slika 5.26). Kao provera verodostojnosti podataka titracija uzorka je rađena na svakih sat vremena, a pre početka opita je rađena za uzorak iz rezervoara i uzorak iz bunara.

Prikaz merne opreme, instrumenata i postavke eksperimentalnih uslova na terenu je prikazan u prilogu 2 (slika 2.3 i slika 2.4)

Pre početka terenskog eksperimenta nalivanja trasera dobijene su prosečne vrednosti praćenih parametara: elektroprovodljivosti $\chi \approx 649 \mu\text{S/cm}$, prosečna temperatura vode $t \approx 13.7 \text{ }^\circ\text{C}$, prosečna pH vrednost $\text{pH} \approx 7$, prosečna koncentracija rastvorenog kiseonika $\text{O}_2 \approx 0.22 \text{ mg/l}$, dok je oksidoredukcioni potencijal u proseku bio $\text{Eh} \approx 169 \text{ mV}$.

Izmerena prosečna vrednost nivoa podzemnih voda (apsolutna kota) pre početka eksperimenta u injekcionom pijezometru i bunaru Bp-2 bila je 65.9 m.

Prosečna vrednost protoka pre početka eksperimenta nakon što su se uspostavili stabilni uslovi je $Q \approx 6 \text{ l/s}$. Provera merenja protoka je sprovedena volumetrijski i pomoću tomsonovog preliva koji je postavljen na samoizlivu bunara Bp-2 (Slika 5.25). Srednja izmerena vrednost u tomsonovom prelivu pre početka eksperimenta je $Q \approx 5.8 \text{ l/s}$ (očitanje na svakih sat vremena), dok je srednja vrednost merena volumetrisjki na svakih sat vremena takođe $Q \approx 5.8 \text{ l/s}$.



Slika 5.26 Dijagram zavisnosti koncentracije Cl⁻ u odnosu na merene vrednosti specifične elektroprovodljivosti

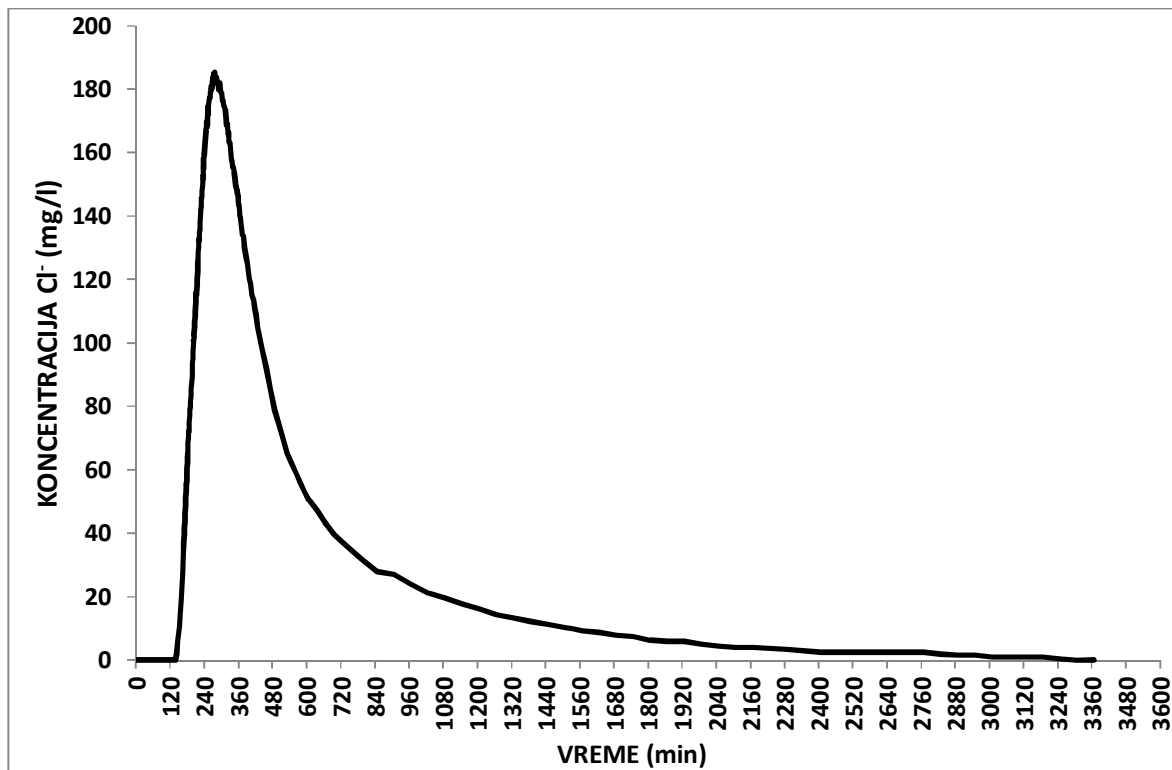
Tokom trajanja terenskog eksperimenta u periodu između 26.06-18.07.2014. dobijene su prosečne vrednosti ispitivanih parametara: $pH \approx 7$, koncentracija rastvorenog kiseonika u podzemnoj vodi $O_2 \approx 0.23$ mg/l, temperatura podzemne vode $t \approx 14^\circ C$, oksido-redukcioni potencijal $Eh \approx 135$ mV. Prosečna vrednost elektroprovodljivosti tokom trajanja eksperimenta injektiranja farmaceutika od 02-18.07.2014. je $\chi \approx 649$ $\mu S/cm$.

Tokom trajanja terenskog eksperimenta uspostavljeni su kvazi-stacionarni uslovi strujanja podzemnih voda, kao i kvazi-stacionarno kružno divergentno polje toka podzemnih voda. Prosečna izmerena vrednost nivoa podzemne vode u injekcionom pijezometru bila je 65.73 m (apsolutna kota), dok je nivo podzemne vode u bunaru Bp-2 bio 65.54 m (apsolutna kota). Prosečan protok tokom trajanja eksperimenta bio je $Q \approx 5.89$ l/s.

Rezultati praćenja prosečnih vrednosti „In situ“ parametara ukazuju da tokom trajanja celokupnog terenskog eksperimenta nije došlo da značajnije promene ispitivanih parametara, odnosno injektiranje trasera i reaktivnih ispitivanih farmaceutika nije uticalo na promenu pH vrednosti, temperature podzemne vode i oksido-redukcioni potencijal tokom trajanja celokupnog eksperimenta. Takođe, rezultati praćenja koncentracije rastvorenog kiseonika u podzemnoj vodi, kao i oksido-redukcionog potencijala ukazuju da je podzemna voda generalno ankosična. Registrovana je promena elektroprovodljivosti tokom trajanja eksperimenta injektiranja trasera, što je i pretpostavljeno i očekivano tokom eksperimenta.

Pre početka eksperimenta registrovana je bazična koncentracija karbamazepina (6 ng/l) i 4-AAA (2 ng/l), što potvrđuje činjenicu da većina podzemne vode u bunaru potiče iz aluvijona reke Dunav, a ujedno i indicira da je prisutan antropogeni uticaj emisije farmaceutika u akvatičnu sredinu. Ostali ispitivani farmaceutici trimetoprim i diklofenak nisu registrovani u uzorku podzemne vode pre početka eksperimenta.

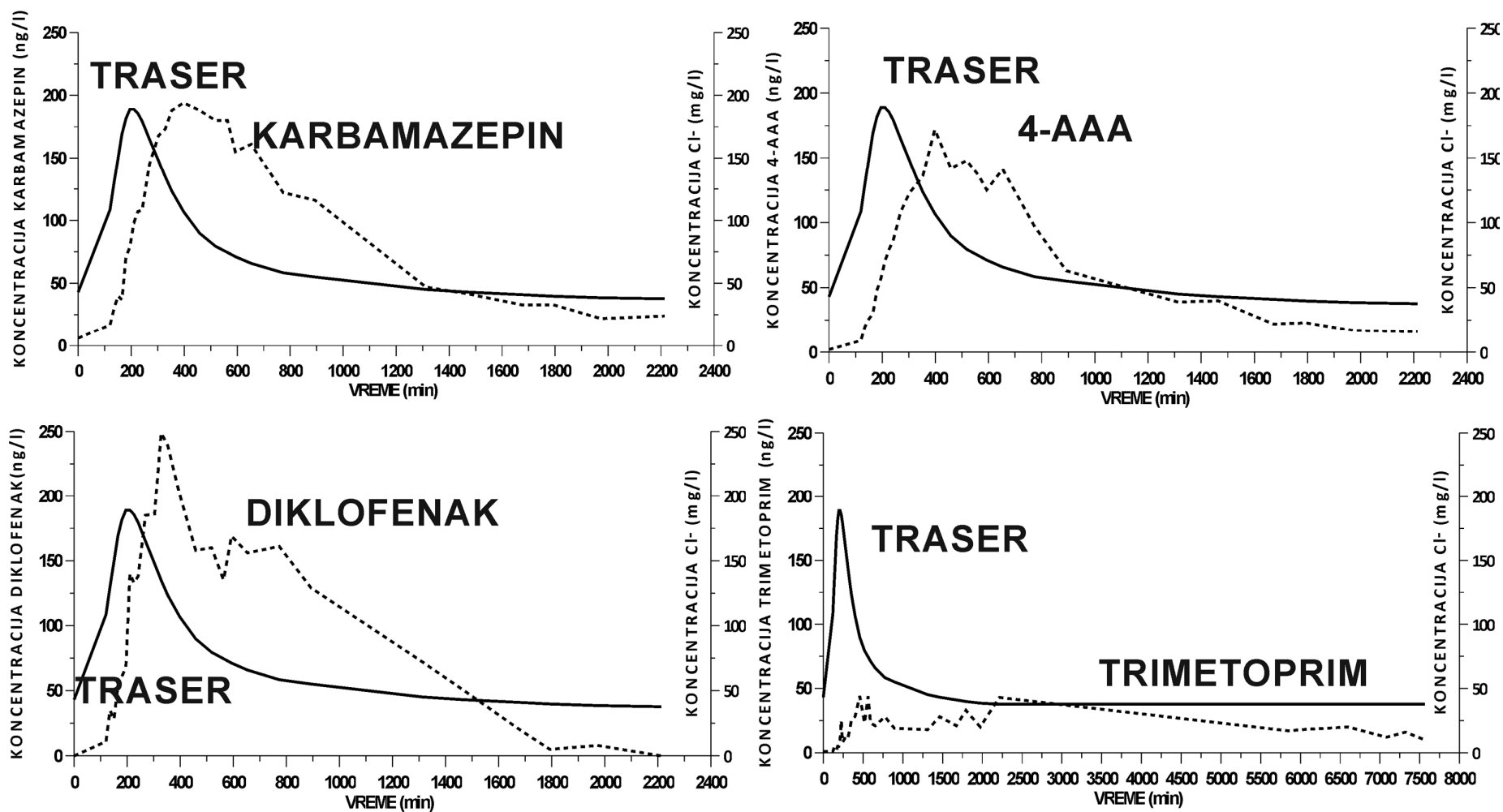
Nakon početka terenskog eksperimenta injektiranja trasera (26.06.2014. godine u 15:07 h), maksimalna koncentracija u bunaru Bp-2 je dostignuta 200 min nakon početka eksperimenta (Slika 5.27). Na slici 5.27 prikazana je kriva proboja koncentracije trasera na izlivu bunara Bp-2.



Slika 5.27 Dijagram krive proboja koncentracije trasera Cl⁻ na izlivu bunara Bp-2

Prosečan koeficijent filtracije koji je dobijen na osnovu geometrije vodonosnog sloja kao i podataka na osnovu krive brzine proboja trasera na izlivu bunara Bp-2 je $K \approx 4 \times 10^{-2}$ m/s. Na osnovu podataka kumulativne krive raspodele granulometrijskog prečnika uzoraka sedimenta sa različite dubine (Slika 5.24), prosečan teorijski koeficijent filtracije dobijen korišćenjem formule USBR-a (5.1) je u intervalu od 4×10^{-2} m/s do 8×10^{-4} m/s za različite uzorke uzete sa različitih dubina bušotine. Navedena činjenica ukazuje da postojanje preferentnih slojeva ima najveći uticaj na brzinu kretanja podzemne vode. Koeficijent filtracije može varirati i lokalno ali su dobijeni podaci u skladu sa prethodnim istraživanjima i radovima (Dimkić i Pušić, 2014).

Tokom terenskog eksperimenta ukupno je analizirano 55 uzoraka podzemne vode uzete na izlivu bunara Bp-2. Nakon uzorkovanja i analize podzemnih voda na prisutnost karbamazepina, diklofenaka, trimetoprima i 4-AAA dobijene su krive proboja koncentracije ispitivanih farmaceutika u odnosu na krivu proboja koncentracije trasera. Dobijeni rezultati ukazuju na evidentno sporije pojavljivanje ispitivanih farmaceutika u odnosu na traser (Slika 5.28).



Slika 5.28 Krive proboja ispitivanih farmaceutika u odnosu na krivu proboja trasera

Na osnovu rezultata dobijenih obradom podataka terenskog eksperimenta određen je teorijski linearni koeficijent sorbiranja korišćenjem sledeće jednačine:

$$Rd = \frac{v_{traser}}{v_{farmaceutik}} = 1 + \frac{\rho_b}{n_{ef}} Kd \quad (5.2)$$

Gde je: Rd Koeficijent retardacije [-]; v_{traser} je brzina trasera [m/s]; $v_{farmaceutik}$ brzina transporta farmaceutika [m/s]; ρ_b specifična gustina matriksa akvifera [g/ml]; n_{ef} – efektivna poroznost[-]; i Kd linearni koeficijent sorbiranja[ml/g].

Efektivna poroznost 0.15 je usvojena na osnovu podataka o kumulativnoj krivi raspodele materijala akvifera (Slika 5.24). Takođe, korišćena je teorijska vrednost za specifičnu gustinu mešavine šljunka i peska $\rho_b \approx 1.65$ g/ml, jer je sastav vodonosnog sloja akvifera najvećim delom od peska i šljunka.

Trebalo bi imati u vidu da vrednost Kd dobijena korišćenjem formule (5.2) predstavlja teorijski proračunatu vrednost, koja je reprezent realnih uslova sredine podzemnih voda uzimajući u obzir i potencijalnu degradaciju ispitivanih farmaceutika tokom trajanja terenskog eksperimenta.

Brzina kretanja trasera je određena na osnovu podataka terenskog traserskog eksperimenta i eksperimenta injektiranja ispitivanih farmaceutika. Kašnjenje krive proboja farmaceutika u odnosu na krivu proboja trasera je proračunato određivanjem vremena za koje je dostignuta polovina ukupne mase supstance koja se pojavljuje na bunaru Bp-2 korišćenjem sledeće formule:

$$t_{max} = f(A, t) \\ A = \frac{\sum_{n=1 \rightarrow 55} ((C_n + C_{n+1})/2) \cdot (t_{n+1} - t_n)}{2} \quad (5.3) \\ v = \frac{L}{t_{max}}$$

Gde je: t_{max} vreme proboja polovine ukupne mase supstance (s), n-broj uzorka; A – polovina površine krive proboja koncentracije (-); t- vreme u kome je dostignuta ukupna masa (s); C- koncentracija supstance (ng/l); L-udaljenost injekcionog pijezometra od bunara Bp-2 (m).

Količina trasera (Cl) koja je izašla na samoizlivu bunara Bp-2 proračunata je na osnovu bilansa koncentracije trasera u toku vremena u odnosu na proticaj na bunaru korišćenjem sledeće formule:

$$m = \sum_{n=0 \rightarrow 3428} ((C_n + C_{n+1})/2) \cdot (t_{n+1} - t_n) \cdot Q \quad (5.4)$$

Gde je: n-broj uzorka u trenutku t; m – ukupna masa supstance (g); t- vreme uzorkovanja (s); C- koncentracija supstance (g/l); Q-proticaj u bunaru (l/s) .

Na osnovu proračuna dobijen je rezultat da je ukupna masa Cl koja je izašla na izlivu bunara Bp-2 $m(Cl) = 28.8$ kg, što je približno 80 % početne količine trasera $m(Cl) = 36$ kg, koja je rastvorena na početku eksperimenta. Navedeni rezultat pokazuje da je gubitak trasera oko 20 % tokom trajanja eksperimenta. Osetljivost analitičke metode za određivanje prisutnosti farmaceutika u uzorcima podzemne vode, kratko trajanje eksperimenta, kao i gubitak trasera (Cl) od 20 % tokom trajanja eksperimenta utiču na mogućnost preciznog određivanja stepena degradacije, tako da je u okviru istraživanja analiziran samo potencijal za degradaciju analiziranih farmaceutika.

Linearni koeficijent sorbiranja K_d izražen preko koeficijenta raspodele sediment/voda normalizovanog na sadržaj organskog ugljenika, odnosi se na sorpcioni potencijal supstance koje se dešava samo na organskoj materiji, dok se na osnovu terenskih i laboratorijskih eksperimenata dobijaju podaci za ukupan sorpcioni potencijal koji zavisi i od ostalih mehanizama sorbiranja (hemisorpcija, jonska izmena, fizička sorpcija), tako da u okviru doktorske disertacije nije razmatrana vrednost K_d dobijena kao funkcija sadržaja organske materije u uzorku sedimenta akvifera.

Linearni koeficijent sorbiranja K_d , koeficijent retardacije R_d , su proračunati na osnovu eksperimentalnih podataka (Tabela 5.7).

Na osnovu rezultata terenskog eksperimenta i dostupnih podataka, trimetoprim ima najveći koeficijent retardacije-kašnjenja u odnosu na traser R_d (7.7), kao i najveću vrednost linearnog koeficijenta sorbiranja K_d (0.65 ml/g) dobijenu na osnovu eksperimentalnih podataka. Na osnovu literaturnih podataka za studiju koja je sprovedena sa 13 različitih tipova sedimenta (Kodešová i dr., 2015), koja je sprovedena sa različitim eksperimentalnim uslovima (laboratorijski eksperiment), trimetoprim ima veću vrednost K_d (3,5 ml/g), za sediment koji ima malo veću frakcija organske materije u sedimentu akvifera $f_{oc}=0.36$.

Tabela 5.7 Teorijski linearni koeficijent sorbiranja K_d , koeficijent retardacije R_d ; frakcija organske materije u sedimentu akvifera f_{oc} (podaci na osnovu terenskog eksperimenta i literaturni podaci, $f_{oc} = 0.229\%$ vrednost je korišćena u teorijskom proračunu)

Farmaceutik	R_d	K_d (ml/g)	K_d	f_{oc}	Literatura
			(ml/g) literatura	(%) literatura	
Trimetoprim	7.7	0.64	¹ 3.5	0,36	¹ Kodešová i dr., 2015.
			⁷ 12.18	0.229	
Karbamazepin	2.2	0.18	² 0.13	² 0.002	² Scheytt i dr., 2005. ³ Scheytt i dr., 2006.
			³ 1.43	³ 0.0013	
			⁴ 1.45	⁴ 0,41	
Diklofenak	1.88	0.15	⁷ 16.35	⁷ 0.229	⁴ Yu i dr., 2013. ⁵ Xu i dr., 2009. ⁶ Burke i dr., 2013. ⁷ Radović i dr., 2016.
			⁵ 0.55	⁵ 0.5	
			³ 0.57	² 0.002	
			² 1.87	³ 0.0013	
4-AAA	2	0.17	⁷ 33	⁷ 0.229	
			-	⁶ 0.2	
			1.32	⁷ 0.229	

U okviru istraživanja (Radović i dr., 2016), koje je sprovedeno u laboratorijskim eksperimentalnim uslovima za uzorak sedimenta sa lokacije trenskog eksperimenta sprovedenog u okviru doktorske disertacije, dobijen je linearni koeficijent sorbiranja $Kd=12.18$ ml/g, za uzorak sedimenta sa istom frakcijom organske materije $f_{oc}=0.229$ %.

Na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka karbamazepin ima relativno malu vrednost linearnog koeficijenta sorbiranja $Kd=0.18$ mg/l. U laboratorijskom eksperimentu (Scheytt i dr., 2005), linearni koeficijent sorbiranja je nešto manji $Kd=0.13$ ml/g, a takođe je manji i sadržaj organske frakcije sedimenta $f_{oc}=0.002$ %.

U drugoj studiji (Yu i dr., 2013), laboratorijskog određivanja linearnih koeficijenata sorbiranja karbamazepina gde je procenat frakcije organske materije nešto veći $f_{oc}=0.41$ %, i linearni koeficijent sorbiranja karbamazepina je veći $Kd=1.45$ ml/g. U laboratorijskom eksperimentu sa sedimentom u kolonama (Scheytt i dr., 2006), sa manjim procentom organske frakcije $f_{oc}=0.0013$ %, linearni koeficijent sorbiranja karbamazepina je veći $Kd=1.43$ ml/g. U studiji (Radović i dr., 2016), koja je sprovedena na uzorku sedimenta sa lokacije sprovođenja terenskog traserskog eksperimenta u okviru doktorske disertacije, linearni koeficijent sorbiranja za karbamazepin je znatno veći $Kd=16.35$ ml/g, iako je procenat frakcije organske materije u sedimentu isti $f_{oc}=0.229$ %.

Diklofenak ima koeficijent retardacije $Rd=1.88$ i linearni koeficijent sorbiranja $Kd=0.15$ ml/g. Metabolit metamizola 4-AAA ima koeficijent retardacije $Rd=2$ i linearni koeficijent sorbiranja $Kd=0.17$ ml/g. U laboratorijskim eksperimentu (Scheytt i dr., 2005) u kome sediment ima manji procenat frakcije organske materije $f_{oc}=0.002$ %, vrednost linearnog koeficijenta sorbiranja diklofenaka je veća $Kd=1.87$ ml/g. U drugom laboratorijskom eksperimentu (Xu i dr., 2009), sa većim procentom frakcije organske materije $f_{oc}=0.5$ %, vrednost linearnog koeficijenta sorbiranja diklofenaka je takođe veća $Kd=0.55$ ml/g. U eksperimentu sa kolonama (Scheytt i dr., 2006) sa znatno manjim procentom organske frakcije $f_{oc}=0.002$ %, linearni koeficijent sorbiranja je takođe veći $Kd=0.57$ ml/g, dok je u laboratorijskom eksperimentu (Radović i dr., 2106) linearni koeficijent sorbiranja diklofenaka znatno veći $Kd=33$ ml/g, iako je procenat frakcije organske materije isti kao i u terenskom eksperimentu u okviru doktorske disertacije. Na osnovu rezultata terenskog eksperimenta i eksperimenta injektiranja farmaceutika, metabolit metamizola 4-AAA ima linearni koeficijent sorbiranja $Kd=0.17$ ml/g. Za sada nema podataka o koeficijentu retardacije i linearnom koeficijentu sorbiranja u literaturi. Samo u jednoj studiji (Burke i dr., 2013), metabolit metamizola 4-AAA se nije sorbirao na sedimentu sa sličnim procentom frakcije organske materije $f_{oc}=0.2$ %.

Na osnovu rezultata terenskog traserskog eksperimenta i eksperimenta injektiranja farmaceutika, kao i ostalih podataka, mogu se precizno odrediti linearni koeficijenti sorbiranja Kd za ispitivane farmaceutike. Treba napomenuti da su linearni koeficijenti sorbiranja ispitivanih farmaceutika manji u odnosu na literaturne podatke, ali ipak predstavljaju veoma značajan faktor koji utiče na samoprečišćavanje tokom rečne obalske filtracije. Dobijeni koeficijenti retardacije (Rd), ukazuju postoji značajno kašnjenje krive proboja farmaceutika u odnosu na traser iako je procenat frakcije organske materije veoma mali. Rezultati jasno ukazuju da fizička sorpcija, hemisorpcija i jonska imena imaju značajnu ulogu u ukupnom sorpcionom potencijalu ispitivanih farmaceutika aluvijalnih akvifera pošto je frakcija organske materije zanemariva. Međutim, većina literaturnih podataka se odnosi na laboratorijske eksperimente i eksperimente u kolonama za uzorke sedimenta različitog sastava, tako da se u praksi navedeni podaci moraju pažljivo razmotriti.

Terenski eksperimentalni uslovi se bitno razlikuju od laboratorijskih uslova, uz efekat razmere koja značajno utiče na konačan rezultat. Pored efekata razmere, preferentni tokovi podzemne vode utiču na brzinu kretanja podzemne vode u prirodnim uslovima i značajno utiču na konačan rezultat terenskog eksperimenta. Takođe uzorak sedimenta analiziran u laboratorijskim uslovima ima prečnik manji od 1mm, dok uzorak sedimenta sa lokacije terenskog eksperimenta ima prečnik zrna krive granulometrijskog sastava od 0.1 mm do 70 mm (Slika 5.24) što značajno utiče na efekat sorbiranja u laboratorijskim uslovima i ne može biti reprezent realnih uslova na terenu. Navedena činjenica se ogleda u evidentnoj razlici u teorijskim linearnim koeficijentima sorbiranja dobijenim u okviru doktorske disertacije (terenski eksperiment) i rezultata dobijenih laboratorijskim eksperimentom određivanja izoterme sorpcije (Radović i dr., 2016) za uzorak sedimenta sa lokacije sprovođenja terenskog eksperimenta. Linearni koeficijenti sorbiranja dobijeni laboratorijskim eksperimentom (Radović i dr., 2016) su od 8 (4-AAA) do 200 (diklofenak) puta veći od teorijskih linearnih koeficijenata sorbiranja dobijenih na osnovu terenskog eksperimenta (Tabela 5.7). Navedena činjenica ukazuje da su za sitnozrne uzorke sedimenta akvifera dominantni različiti mehanizmi sorbiranja u odnosu za krupnozrniji sediment akvifera u prirodi (podzemna voda teži da prođe kroz najkrupniji materijal akvifera), kao i da je sorbiranje znatno izraženije na sitnijem materijalu akvifera. Takođe procenat organske materije f_{OC} za uzorak sedimenta analiziran u laboratorijskim uslovima je nekoliko puta veći od f_{OC} u prirodnim uslovima na terenu tako da je kod laboratorijskih eksperimenata izraženije sorbiranje na organskoj materiji što utiče na konačan rezultat.

U okviru doktorske disertacije, na osnovu rezultata terenskog traserskog eksperimenta i eksperimenta injektiranja ispitivanih farmaceutika, trimetoprim ima najveći teorijski koeficijent retardacije (Rd), kao i linearni koeficijent sorbiranja (Kd). Karbamazepin ima veće teorijske koeficijente Rd i Kd u odnosu na diklofenak i metabolit metamizola 4-AAA.

Prema rezultatima istraživanja farmaceutici koji se najbrže transportuju u podzemnim vodama su diklofenak i 4-AAA, dok je trimetoprim imao najmanju brzinu transporta u podzemnim vodama. Dobijeni teorijski koeficijenti Rd i Kd za ispitivane farmaceutike su manji od vrednosti zabeleženih u literaturi, sem za 4-AAA gde je Rd koeficijent teorijski proračunat po prvi put u terenskim eksperimentalnim uslovima.

5.5 PRIMENA MODELA ZA ANALIZU TRANSPORTA FARMACEUTIKA NA OSNOVU PODATAKA TERENSKOG EKSPERIMENTA

Pored podataka o pojavi farmaceutika u reci Dunav i aluvijalnim podzemnim vodama drenažnog sistema Kovin-Dubovac neophodno je analizirati i efekte i mehanizme prirodnih samoprečišćavajućih procesa u podzemnim vodama, koji se kvantifikuju kroz modele transporta koji analiziraju ponašanje farmaceutika u podzemnim vodama i definišu brojne fizičke, hemijske i biološke procese koji dovode do samoprečišćavanja.

Na osnovu podataka dobijenih terenskim eksperimentom dobijeni su ulazni podaci za 3D model transporta farmaceutika koji se koriste za definisanje stepena uklanjanja farmaceutika tokom prolaska aluvijalni akvifer.

Na osnovu modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama dobijeni su linearni koeficijenti sorbiranja za analizirane farmaceutike koji su korišćeni kao ulazni podaci za mikromodel transporta farmaceutika u narednoj fazi istraživanja na lokaciji Beogradskog izvorišta, kao i podaci o hidrogeološkim i hidrodinamičkim karakteristikama akvifera na lokaciji sprovođenja terenskog eksperimenta (geometrija vodonosnih slojeva, propusnost slojeva).

Tokom istražnog perioda između 2009-2015. godine, analizirana je pojava odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama Republike Srbije. Od ukupno 19 analiziranih farmaceutika, čija je pojava u površinskim i podzemnim vodama Republike Srbije detaljnije prikazana u poglavlju 5.1 doktorske disertacije, detaljnije su analizirana četiri farmaceutika koji pripadaju različitim klasama: trimetoprim (TMP) - antibiotik, karbamazepin (CBZ) - antiepileptici i psihijatrijski farmaceutici, diklofenak (DCF) i metabolit metamizola (4-AAA) - analgetici i antiinflamatorni farmaceutici.

U toku istražnog perioda sproveden je i traserski terenski eksperiment i eksperiment injektiranja farmaceutika 2014. godine (Poglavlje 5.4), na lokaciji drenažnog bunara Bp-2, drenažni sistem Kovin-Dubovac. Lokacija sprovođenja terenskog eksperimenta je prikazana u prilogu 2 (slika 2.3).

Pored toga u okviru istraživanja rezultati su upoređeni sa literaturnim podacima za linearne koeficijente sorbiranja koji su dobijeni laboratorijskim određivanjem izotermi sorpcije za uzorak sedimenta sa lokacije sprovođenja terenskog eksperimenta (Radović i dr., 2016).

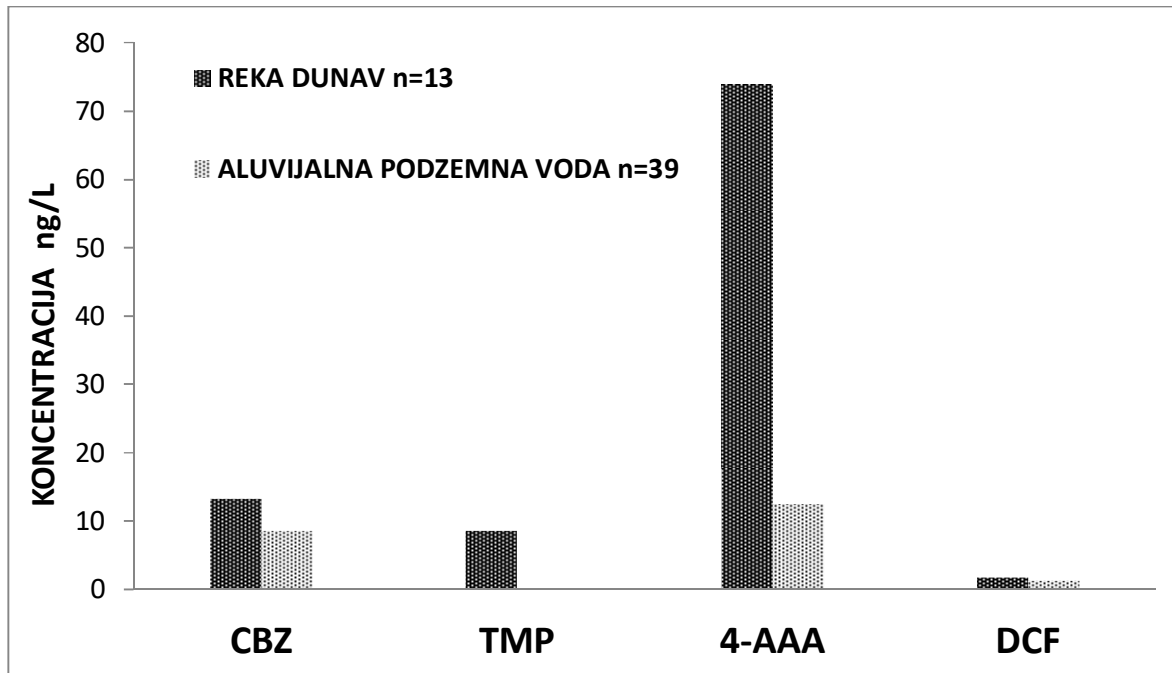
Na osnovu raspoloživih podataka, definisan je hidrogeološki i hidrodinamički model, dok je model transporta farmaceutika u podzemnim vodama korišćen kako bi se dobili kvalitativni i kvantitativni podaci o linearnim koeficijentima sorbiranja ispitivanih farmaceutika i kako bi se sprovedla prostorna i vremenska analiza ponašanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Osnovni cilj ovog dela istraživanja je da se primenom modela transporta odrede linearni koeficijenti sorbiranja ispitivanih farmaceutika i uporede sa podacima koji su određeni eksperimentalno i na osnovu literature.

5.5.1. Redukcija koncentracije farmaceutika tokom rečne obalske filtracije u aluvijonu Dunava

Na osnovu rezultata analize prisustva odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama aluvijona Dunav, evidentno je smanjenje koncentracije u podzemnim vodama kao rezultat procesa samoprečišćavanja tokom rečne obalske filtracije. Na slici 5.29 Prikazane su prosečne koncentracije ispitivanih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama u aluvijonu reke Dunav.

Prosečna koncentracija karbamazepina u uzorcima podzemne vode bunara i pijezometara prve drenažne linje drenažnog sistema Kovin-Dubovac je smanjenja za oko 35% u odnosu na prosečnu koncentraciju u reci Dunav. Karbamazepin je detektovan u ukupno 8 uzoraka reke Dunav dok je registrovana koncentracija u opsegu od 12-32 ng/l. Trimetoprim je potpuno uklonjen tokom rečne obalske filtracije, a detektovan je u ukupno jednom uzorku reke Dunav sa koncentracijom 110 ng/l. Prosečna koncentracija diklofenaka i 4-AAA u aluvijalnim podzemnim vodama je smanjena za 30 % i 82% respektivno u odnosu na koncentraciju u reci Dunav. Diklofenak je registrovan u jednom uzorku reke Dunav sa koncentracijom od 18ng/l i jednom uzorku aluvijalne podzemne vode sa koncentracijom 13 ng/l.

Metabolit metamizola 4-AAA je detektovan u 9 uzoraka reke Dunav u opsegu koncentracije od 31-260 ng/l, dok je u aluvijalnim podzemnim vodama ukupno detektovan u 14 uzoraka sa opsegom koncentracije od 12-105 ng/l.



Slika 5.29 Prosečne koncentracije ipitivanih farmaceutika u reci Dunav i korespondentnim bunarima drenažnog sistema Kovin-Dubovac (n – broj uzoraka; ½ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici)

5.5.2 Model podzemnih voda na mikrolokaciji bunara Bp-2

U hidrodinamičkom kontekstu aluvijalni akvifer na lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac u blizini reke Dunav je tipični troslojni sistem: povlata, vodonosni sloj i podina. Na prostoru celokupnog drenažnog sistema vodonosni sloj je relativno homogenih karakteristika, ali se na mikrolokaciji sprovođenja eksperimenta (bunar Bp-2) izdvaja jedan propusljiviji sloj na dubini između 12-14 metara od površine terena sa efektivnim prečnikom zrna $d_{20}=3$ mm i teorijskim koeficijentom filtracije 4×10^{-2} m/s, dok su ostali delovi vodonosnog sloja relativno homogeni sa koeficijentom filtracije od $4-7 \times 10^{-4}$ m/s (Slika 5.25).

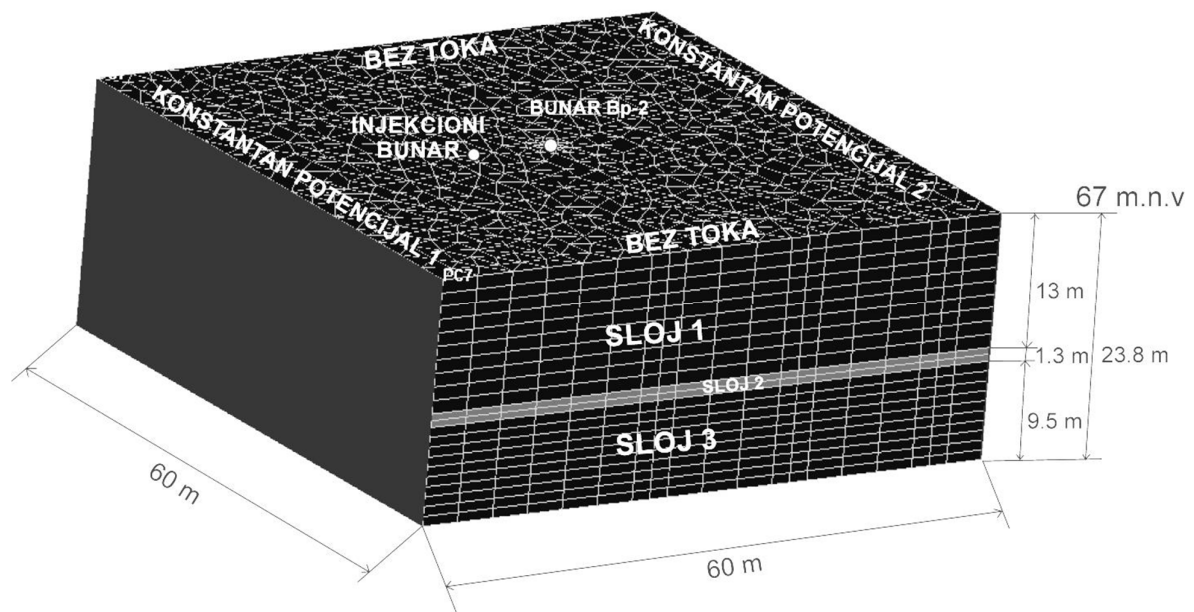
Raspoloživi podaci za mikrolokaciju bunara Bp-2 su sistematizovani kako bi se formirao hidrogeološki model terena pojednostavljen model aluvijalnog akvifera. Početne vrednosti filtracionih karakteristika i geometrije modela su zadate u skladu sa podacima dobijenim na osnovu kumulativne krive granulometrijskog sastava uzoraka akvifera, kao i na osnovu podataka testa crpljenja koji je sproveden na kraju terenskog traserskog eksperimenta i eksperimenta injektiranja farmaceutika.

U skladu sa postavkom problema i raspoloživim podacima, primenjena je jednostavna hidrogeološka šema sa tri sloja. Domen numeričkog modela dimenzija 60x60x23.8 m je definisan sa tri sloja, diskretizacija mreže je sprovedena zadavanjem maksimalne površine elementa 5 m², dok je maksimalni ugao elementa mreže 30°. Elevacija donje granice domena modela je zadata sa 43.2 m, dok je gornja elevacija domena modela zadata sa 67 m nadmorske visine. Definirano je uniformno polje toka sa gradijentom 0.5 ‰, zadavanjem graničnog uslova konstantnog potencijala sa dve strane modela (konstantan potencijal 1 i 2), kao i sa graničnim uslovom bez toka za suprotne vertikalne strane modela (Slika 5.30), tokom celokupnog toka simulacije. Bunar sa pumpom Bp-2 je zadat u centru modela (X=30 m i Y=30 m) dok je nalivni pijezometar zadat kao injekcioni bunar koji se nalazi na udaljenosti 8.2 m od bunara Bp-2 (X=21.8 m i Y=30 m), u skladu sa realnim postavkama terenskog traserskog eksperimenta. Protok u injekcionom bunaru je podešen na 0.046 L/s za vremenski interval 56 min, što odgovara zapremini vode od 1000l i dodatnih 28 min za ispiranje nalivnog pijezometra u zapremini od 500 l, dok je protok u bunaru sa pumpom Bp-2 zadat Q=6 L/s za celokupan vremenski interval simulacije.

Filtarska kolona u bunaru Bp-2 ima sledeće dimenzije, dno filtera se nalazi na koti 47.6 m, dok je vrh filtera na koti 62 m iznad nivoa mora. Prečnik bunara je 0.26 m. Kota dna filtarske kolone u nalivnom bunaru je 43.2 m dok je vrh filtarske kolone na koti 55.5 m iznad nivoa mora.

Parametar konduktivnosti bunara $\frac{k}{d}$ (K koeficijent provodljivosti kolmiranog sloja na ivicama filtarske konstrukcije (m/s), i d je usvojena debljina sloja (m)), je zadat sa vrednošću $\frac{k}{d}=10000$ 1/s, tako da se pretpostavlja da bunari nemaju gubitke na filtarskoj koloni.

Geometrija slojeva je definisana na sledeći način, prvi sloj ima kotu vrha 67 m i kotu dna sloja 54 m, drugi, najpropustljiviji sloj ima kotu vrha 54 m, dok je kota dna sloja 52.7 m i treći sloj ima kotu vrha sloja 52.7 m i kotu dna sloja 43.2 m iznad nivoa mora.

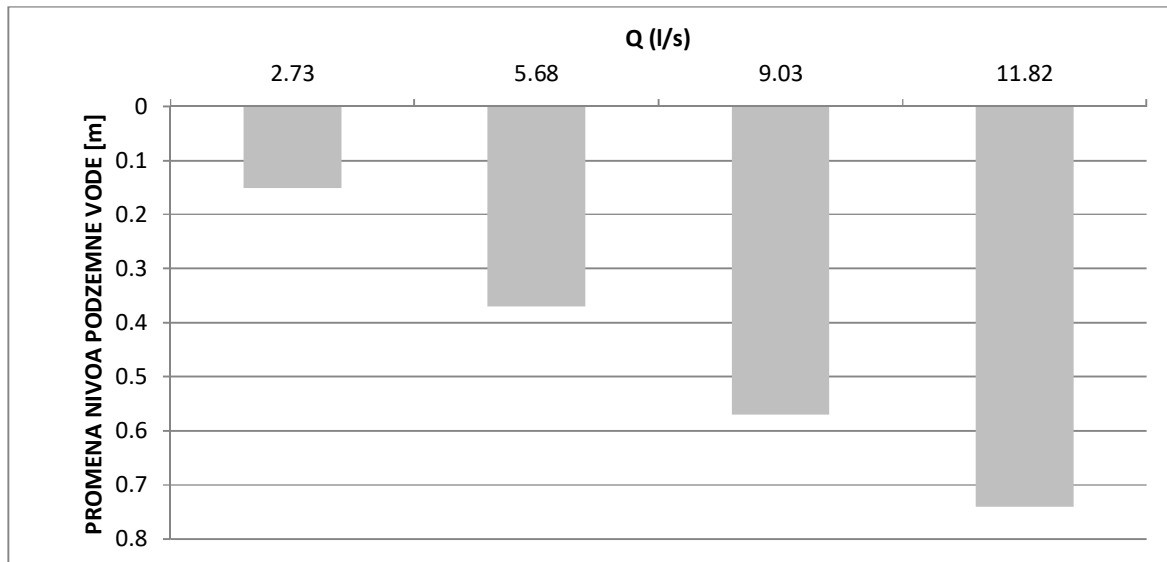


Slika 5.30 Šematski prikaz domena modela (m.n.v-metara nadmorske visine)

Granični uslov za nalivanje trasera je zadat kao tačkasti izvor-“point source” u zatom vremenskom periodu, za nalivni bunar, dok je za registrovanje koncentracije u bunaru Bp-2 zadat uslov kontinualnog praćenja koncentracije tokom celokupnog trajanja simulacije. Kalibracija mikromodela bunara Bp-2 je sprovedena na osnovu rezultata testa crpljenja i “In-situ” podataka koji su dobijeni tokom terenskog traserskog eksperimenta.

Kalibracija modela

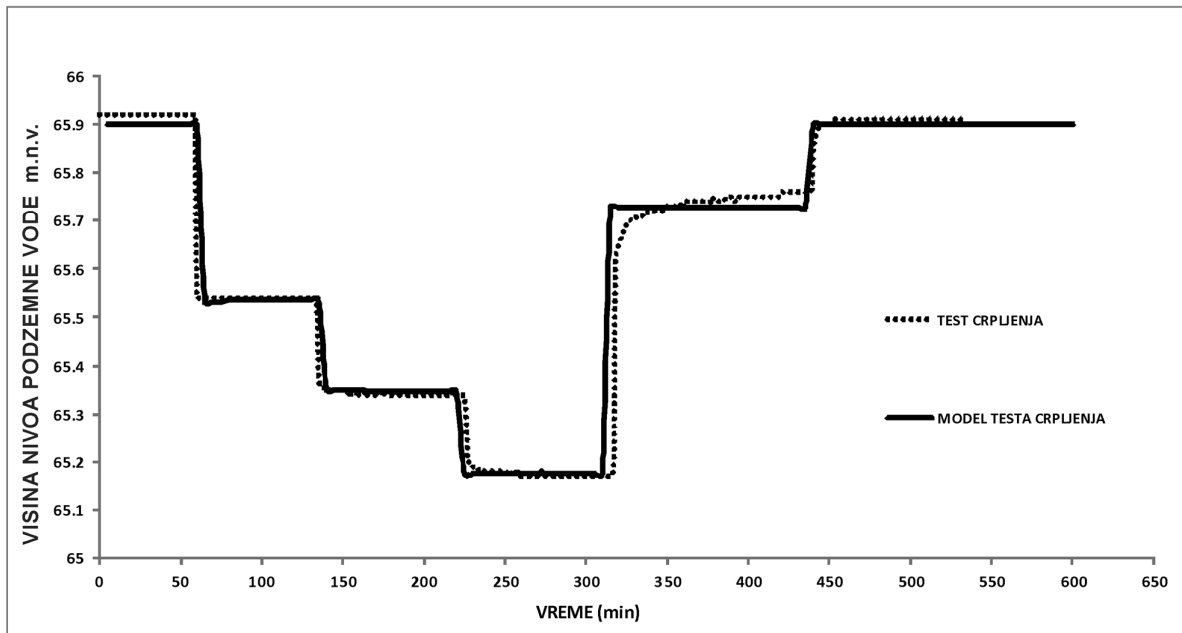
Na slici 5.31 je prikazan dijagram nivoa na osnovu testa crpljenja i kalibracije modela. Na osnovu podataka testa crpljenja koji se sproveden nakon terenskog traserskog eksperimenta sprovedena je kalibracija modela. Test je sproveden tako što je urađeno probno crpenje zadavanjem različitog protoka na bunaru Bp-2 (Slika 5.29). Dinamika testa crpljenja je sledeća: 0-60 min, $Q_1=0$ l/s; 60- 120 min, $Q_2=5.68$ l/s; 120-210 min, $Q_3=9.03$ l/s; 210-300 min, $Q_4=11.82$; 300-420 min, $Q_5=2.73$ l/s; 420-510 min, $Q_6=0$ l/s. Na slici 5.31 je prikazan grafik zavisnosti proticaja na bunaru Bp-2 i promene nivoa podzemne vode.



Slika 5.31 Promena nivoa podzemne vode u bunaru Bp-2, zadavanjem različitih proticaja tokom testa crpljenja

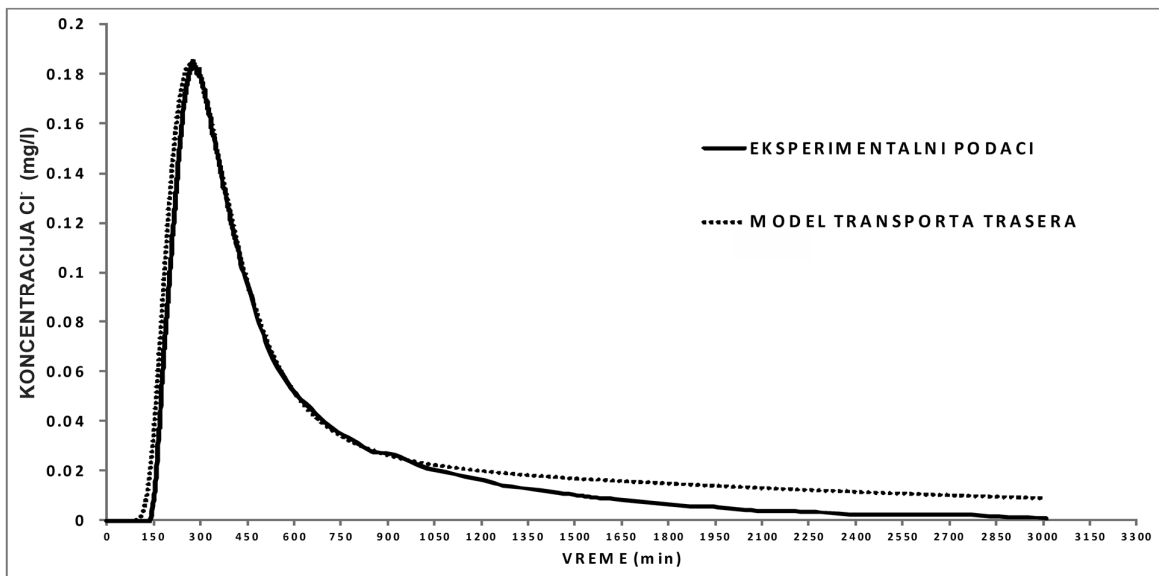
Kalibracija propustljivosti slojeva i geometrija slojeva je podešena na osnovu podataka o testu crpljenja, kao i podataka o terenskom traserskom eksperimentu. Najdominantniji uticaj ima debljina najpropusnijeg sloja 2, kao i koeficijent filtracije sloja 2.

Menjanjem debljine i propusnosti slojeva došlo se do rezultata kalibracije za transport trasera, koji su prikazani na slici 5.32.



Slika 5.32 Rezultati kalibracije nivoa podzemne vode u bunaru Bp-12, na osnovu merenih podataka na testu crpljenja (m.n.v – metara nadmorske visine)

Na osnovu rezultata kalibracije definisana je geometrija modela, prikazana na slici 5.30, a određeni su i koeficijenti filtracije za sva tri sloja. Za sloj 1 i za sloj 3, horizontalni koeficijent filtracije je $K_{x,y}=5 \times 10^{-4}$ m, dok je vertikalni koeficijent filtracije $K_z=3.5 \times 10^{-4}$ m, teorijska efektivna poroznost je $n_{ef}=0.15$. Za sloj 2 koji je dominantno propustljiv, vertikalni i horizontalni koeficijent filtracije su isti $K_{x,y,z} = 5.8 \times 10^{-3}$, dok je teorijska efektivna poroznost $\varepsilon=0.17$. Specifična izdašnost svih slojeva je $\varepsilon=7 \times 10^{-7}$ l/m.



Slika 5.33 Rezultat kalibracije transporta trasera u odnosu na eksperimentalne podatke

Određivanje linearnih koeficijenata sorbiranja ispitivanih farmaceutika na osnovu modela transporta

Programski paket WODA je korišćen kakao bi se odredili linearni koeficijenti sorbiranja. Sorpcija u solveru WODA se zadaje preko parametra b -koeficijent distribucije voda/sediment, čija je zavisnost u odnosu na linearni koeficijent sorbiranja Kd predstavljena sledećom jednačinom:

$$b = \frac{1 - n_{ef}}{\rho_b Kd} \quad (5.5)$$

Gde je:

b -koeficijent distribucije voda/sediment (-);

n_{ef} -efektivna poroznost (-);

ρ_b -specifična gustina (g/ml);

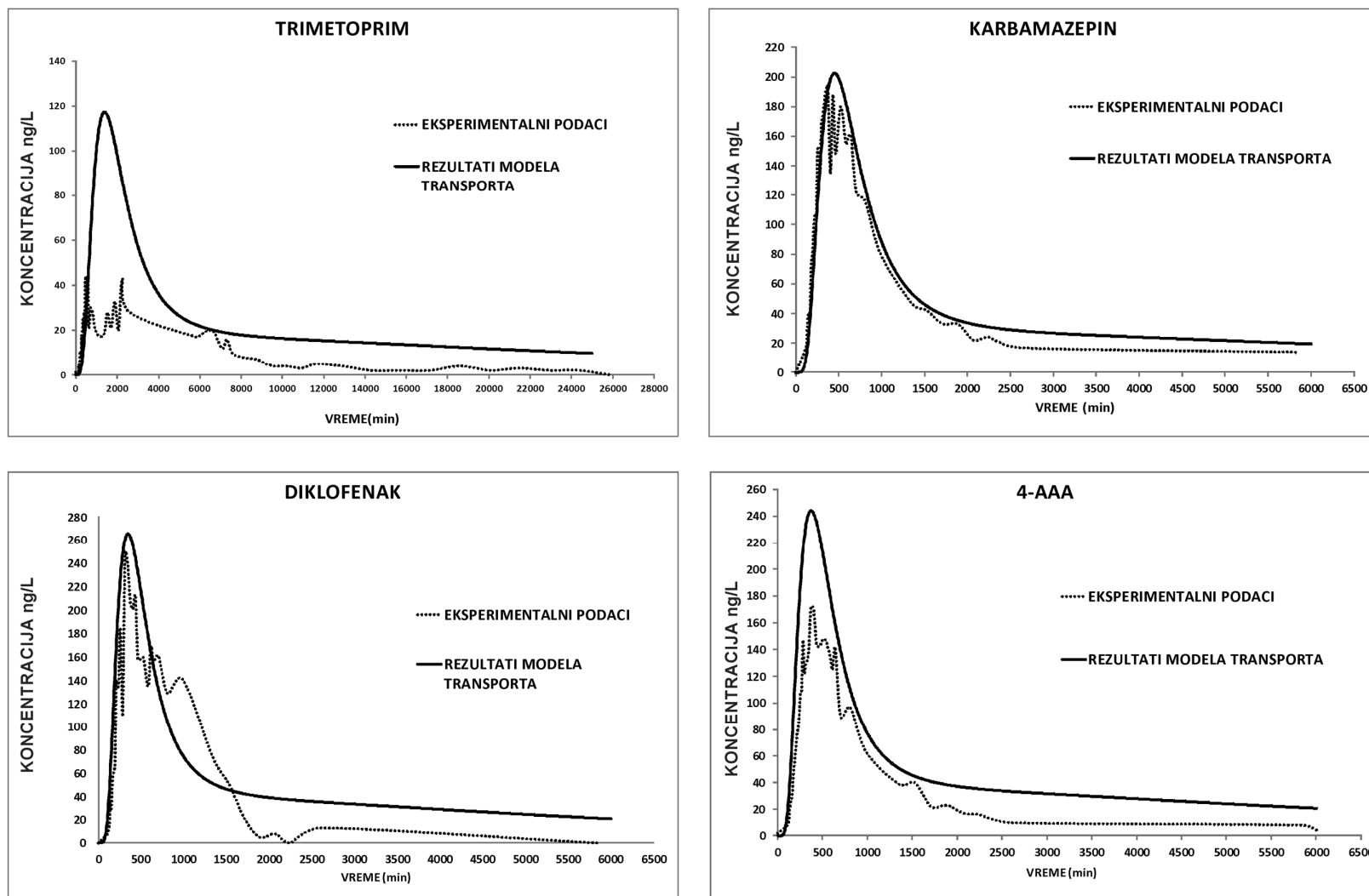
Kd -linearni koeficijent sorpcije (ml/g).

U ovom slučaju efektivna poroznost je zadata na osnovu podataka koji su dobijeni kalibracijom hidrauličkih parametara modela. Za sloj 1 zadato je $n_{ef}=0.15$, za sloj 2 $n_{ef}=0.2$ i za sloj 3 $n_{ef}=0.15$. Specifična gustina zemljišta za sve slojeve modela je usvojena na osnovu teoretskih podataka za akvifer oformljen od peskovitih i šljunkovitih struktura, $\rho_b=1.65$ g/ml.

Inicijalne koncentracije odabranih farmaceutika su simulirane u skladu sa eksperimentalnim podacima za terenski traserski test i nalivanje farmaceutika: trimetoprim 2.5 mg/l, karbamazepim 1 mg/l, diklofenak 1 mg/l i 4-AAA 1 mg/l, takođe vremenski interval nalivanja je podešen u skladu sa realnim uslovima tokom sprovođenja traserskog opita. Vreme nalivanja je podešeno u skladu sa eksperimentalnim podacima, vreme nalivanja rastvora farmaceutika 30 min i vreme ispiranja injekcionog pijezometra 15 min.

Kalibracijom vrednosti b , dobijeni su rezultati za linearni koeficijent sorbiranja Kd ispitivanih farmaceutika na osnovu podataka koji su dobijeni na osnovu eksperimenta injektiranja odabranih farmaceutika. Rezultati kalibracije modela transporta su prikazani na slici 5.34.

Na osnovu rezultata kalibracije modela transporta farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama dobijaju se linearni koeficijenti sorbiranja Kd kojim se kvantifikuju efekti procesa sorbiranja. Takođe na osnovu podataka nije moguće precizno kvantifikovati efekte degradacije zbog nepostojanja dovoljno pouzdanih podataka, odnosno usled osetljivosti analitičke metode, čistoće standarda, bazne koncentracije, kratkog trajanja eksperimenta i malih koncentracija farmaceutika. Na osnovu podataka modela transporta farmaceutika, kao i terenskih eksperimentalnih podataka dato je kvalitativno poređenje ispitivanih farmaceutika u odnosu na potencijalni stepen degradacije.



Slika 5.34 Rezultati kalibracije modela transporta ispitivanih farmaceutika u odnosu na merene vrednosti koncentracije na izlivu bunara Bp-2

Ukupna masa ispitivanih farmaceutika na izlivu bunara Bp-2 proračunata je korišćenjem sledeće formule:

$$m = \sum_{n=1 \rightarrow 55} ((C_n + C_{n+1})/2) \cdot (t_{n+1} - t_n) \cdot Q \quad (5.6)$$

Na osnovu proračuna ukupne mase ispitivanih farmaceutika na izlivu bunara Bp-2 dobijen je podatak da je ukupna masa trimetoprima 78 mg, dok je u rezervoaru za nalivanje rastvoreno 250 mg standarda. Metabolit metamizola 4-AAA ima ukupnu masu od 61 mg, dok je na početku eksperimenta rastvoreno 100 mg standarda. Diklofenak ima ukupnu masu od 75 mg od početnih 100 mg rastvorenih u rezervoaru za nalivanje. Karbamazepin ima ukupnu masu od 80 mg od početnih 100 mg standarda koji su rastvoreni u rezervoaru za nalivanje. Uzimajući u obzir da je prilikom terenskog eksperimenta na bunaru izašlo ukupno 80 % početne mase trasera (Poglavlje 5.4.4), kao i relativno kratko trajanje eksperimenta, kvalitativno je analiziran potencijal razgradnje ispitivanih farmaceutika, tako da od ispitivanih farmaceutika trimetoprim ima najveći potencijal za degradaciju, sledi metabolit metamizola 4-AAA, zatim diklofenak i na kraju karbamazepin koji ima najmanji potencijal za degradaciju tokom trajanja terenskog eksperimenta. U tabeli 5.6 prikazano je poređenje dobijenih teorijskih podataka na osnovu terenskog eksperimenta, dobijenih rezultata modela transporta analiziranih farmaceutika i laboratorijskih eksperimentalnih podataka za *K_d*.

Tabela 5.8 Poređenje vrednosti *K_d* za analizirane farmaceutike

FARMACEUTIK	<i>K_d</i> (ml/g) Model (terenski eksperiment)	<i>K_d</i> (ml/g) Teorijski (terenski eksperiment)	<i>K_d</i> (ml/g) Laboratorijski eksperiment (Radović i dr., 2016)
Trimetoprim	0.65	0.64	12.21
Karbamazepin	0.135	0.18	16.35
Diklofenak	0.075	0.15	33.01
4-AAA	0.09	0.15	1.32

Na osnovu dobijenih podataka može se zaključiti da su vrednosti *K_d* dobijene na osnovu podataka terenskog traserskog eksperimenta i eksperimenta injektiranja farmaceutika, približno iste vrednostima dobijenim na osnovu modela transporta.

Vrednosti koje su dobijene modelom transporta ne uzimaju u obzir potencijal za degradaciju, pošto nije moguće precizno odrediti da li je prilikom terenskog eksperimenta došlo do gubitaka ukupne mase farmaceutika koja je istekla na izlivu bunara Bp-2 ili je to posledica malih koncentracija i osetljivosti analitičke metode prilikom analize farmaceutika u uzorcima podzemne vode.

Kvantitativni odnos sorpcionog potencijala ispitivanih farmaceutika je skoro isti: najveći sorpcioni potencijal ima trimetoprim, zatim karbamazepin, 4-AAA i diklofenak koji imaju najmanji sorpcioni kapacitet. Kod podataka koji su dobijeni na osnovu laboratorijskog eksperimenta određivanja *K_d* (Radović i dr., 2016) najveći sorpcioni kapacitet ima diklofenak, zatim, karbamazepin, potom trimetoprim i na kraju najmanju sorpciju metabolit metamizola 4-AAA.

Rezultati jasno ukazuju da podaci koji se dobiju na osnovu laboratorijskih eksperimenata moraju biti uzeti u obzir sa određenom rezervom, pošto zbog efekata razmere eksperimenta, reprezentativnosti uzorka (granulometrijskog sastava uzorka sedimenta), preferentnih tokova podzemne vode i laboratorijskih uslova, može doći do velikih odstupanja u dobijenim K_d vrednostima, a samim time i grešaka tokom proračuna budućih modela transporta supstance u podzemnoj vodi što je prikazano u poglavlju 5.6.3.

5.6 MODEL TRANSPORTA FARMACEUTIKA U PODZEMNIM VODAMA NA PRIMERU BEOGRADSKOG IZVORIŠTA

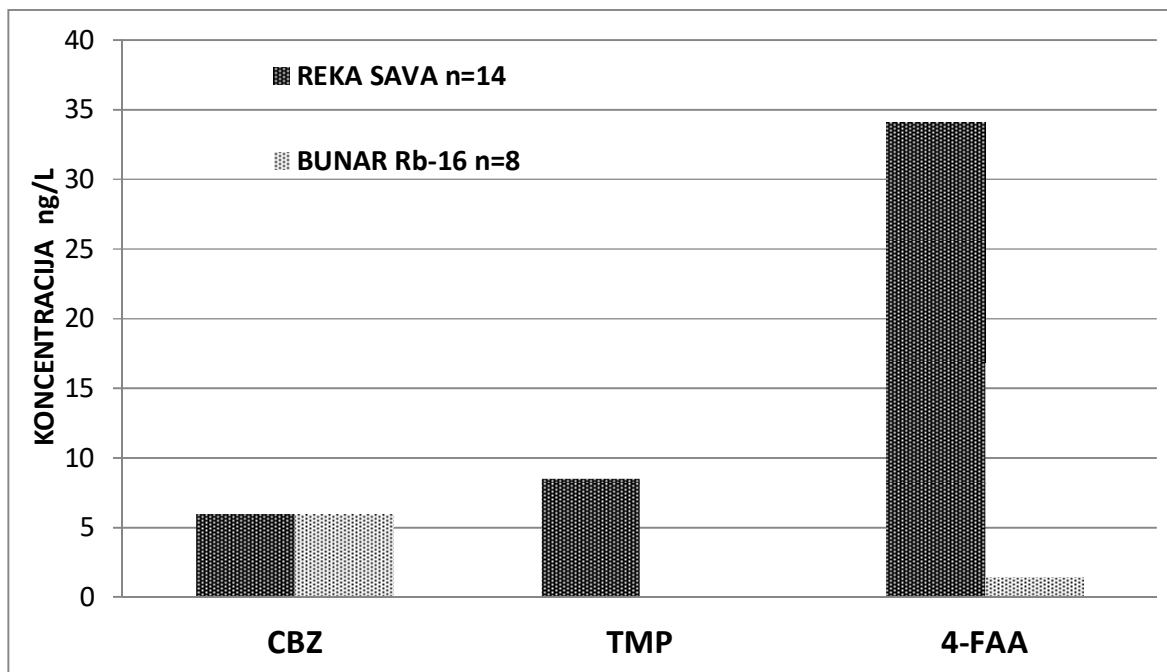
U okviru doktorske disertacije prikazana je primena matematičkog modela za analizu transporta odabranih farmaceutika na putu od reke Save do korespondentnog bunara Rb-16 sa horizontalnim drenovima na lokaciji Beogradskog izvorišta. U periodu između 2009 i 2015. godine praćena je pojava ispitivanih farmaceutika u Reci Savi i korespondentnim radijalnim bunarima. Ukupno je analizirano 14 uzoraka iz reke Save, kao i 8 uzoraka iz korespondentnog bunara Rb-16. Farmaceutici odabrani za analizu transporta od reke ka bunaru su trimetoprim, karbamazepin, metabolit metamizola 4-AAA i diklofenak. Za analizu transporta farmaceutika u podzemnim vodama korišćeni su podaci za linearne koeficijente sorbiranja K_d koji su dobijeni modelom transporta analiziranih farmaceutika u podzemnim vodama na osnovu terenskog eksperimenta, a upoređeni su sa literaturnim podacima o laboratorijski određenim linearnim koeficijentima sorbiranja ispitivanih farmaceutika za uzorak sedimenta na lokaciji Beogradskog izvorišta (Radović i dr., 2016). Utvrđeno je da karbamazepin ima relativno malu sorpciju i ne razgrađuje se u posmatranim uslovima, tako da nije bilo moguće precizno utvrditi period poluraspada. Cilj ovog dela istraživanja je da se na osnovu postojećeg razvijenog hidrodinamičkog modela primeni model transporta farmaceutika od reke do korespondentnog bunara Rb-16 i odredi granica maksimalnog perioda poluraspada odabranih farmaceutika za specifične uslove sredine.

5.6.1 Praćenje koncentracije izabranih farmaceutika na mikrolokaciji bunara Rb-16

Tokom dugogodišnjeg ispitivanja (sedam godina) pojave farmaceutika u reci Savi i korespondentnim bunarima Beogradskog izvorišta, metabolit metamizola 4-AAA je detektovani sa najvećom frekvencijom (64 %) u reci Savi. Takođe 4-AAA ima najveću prosečnu koncentraciju 34 ng/l (4-AAA) u reci Savi. Međutim, frekvencija detekcije 4-AAA u bunaru Rb-16 je relativno mala 25 % (4-AAA), sa veoma malim prosečnim koncentracijama 4-AAA (1.8 ng/l). Koncentracija 4-AAA se smanjila za približno 95 %, tokom rečne obalske filtracije.

Karbamazepin je detektovan u 50 % uzoraka reke Save, sa prosečnom koncentracijom od 6 ng/l. Takođe u uzorcima podzemne vode bunara Rb-16, karbamazepin je detektovan u 75 % uzoraka sa istom prosečnom koncentracijom od oko 6 ng/l. Visoka frekvencija detekcije u površinskim i podzemnim vodama, kao i približno ista prosečna koncentracija u površinskim vodama ukazuje da je karbamazepin veoma dugo perzistira u posmatranoj sredini.

Trimetoprim je detektovan u 14 % uzoraka površinske vode reke Save, sa prosečnom koncentracijom od 8.5 ng/l, dok u podzemnoj vodi bunara Rb-16 nije detektovan, tako da je došlo do potpunog uklanjanja tokom rečne obalske filtracije od reke Save do bunara Rb-16.



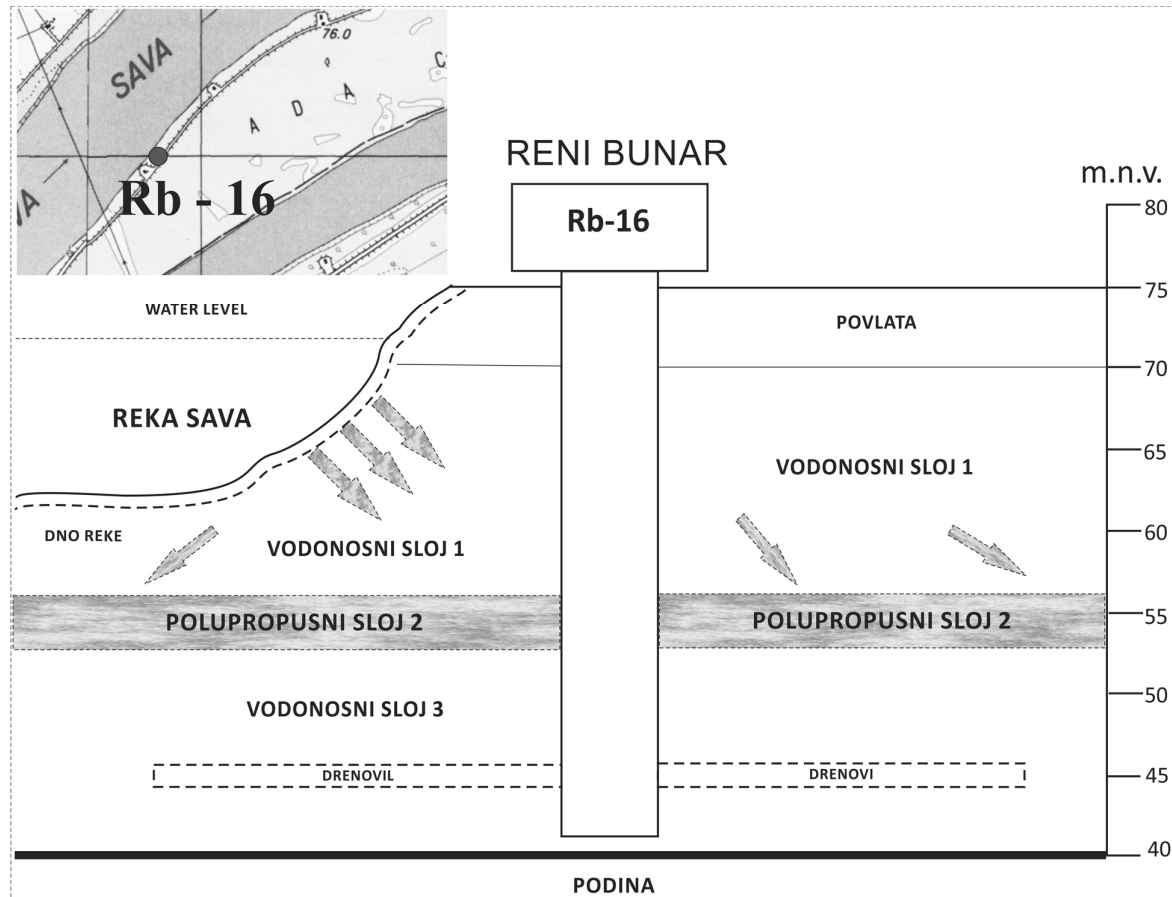
Slika 5.35 Prosečne koncentracije ispitivanih farmaceutika u reci Savi i korespondentnom bunaru Rb-16 Beogradskog izvorišta (n – broj uzoraka; ½ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici)

Diklofenak nije detektovan u uzorcima površinske vode reke Save, kao i u uzorcima podzemne vode u bunaru Rb-16, tako da za diklofenak nije bilo moguće odrediti stepen uklanjanja tokom rečne obalske filtracije.

5.6.2 Hidrogeološki uslovi na mikrolokaciji bunara Rb-16

Za postavke hidrodinamičkog modela i modela transporta, odabran je radijalni reni bunar Rb-16, zbog postojanja dovoljno podataka koji su neophodni za dovoljno precizno definisanje modela. Bunar Rb-16 je lociran na levoj obali reke Save, na rečnom ostrvu Ada Ciganlija, na teritoriji grada Beograda (Slika 5.36).

Bunar je opremljen sa 4 relativno nova horizontalna drena koji su instalirani 2007. godine. Drenovi su instalirani u najnižem vodonosnom sloju sistema aluvijalnog akvifera na dubini od približno 30 m.



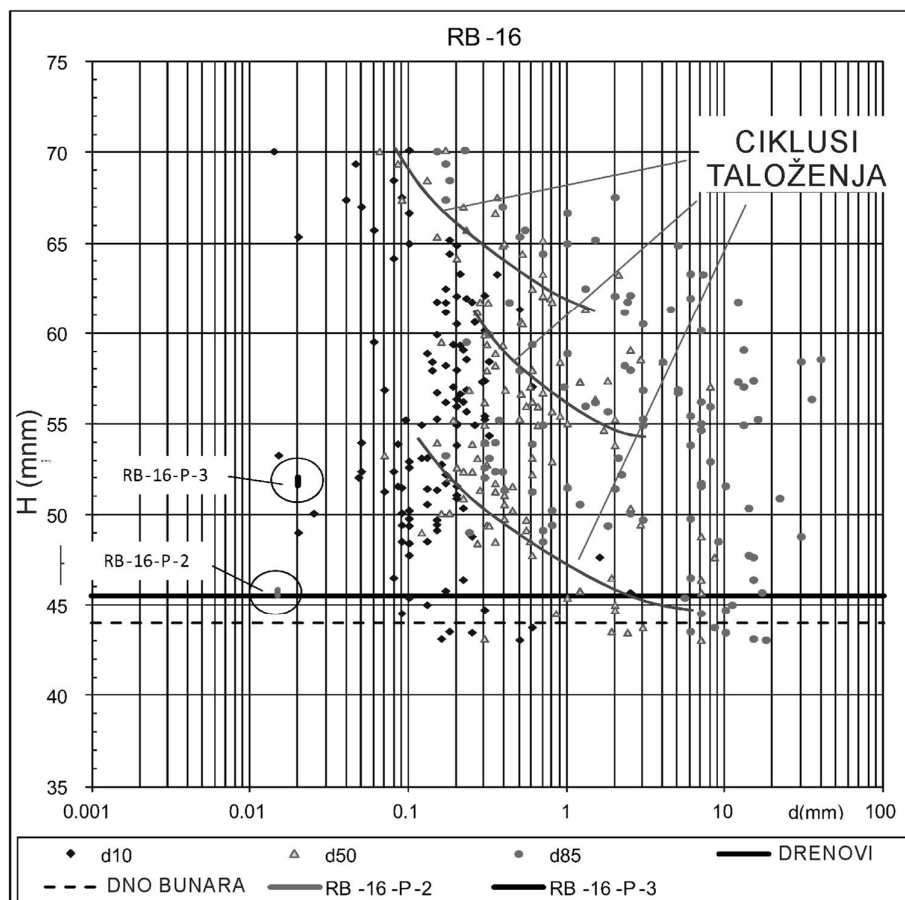
Slika 5.36 Mapa i šematski prikaz reke Save i korespondentnog reni bunara Rb- (m.n.v. – metara nadmorske visine)

Aluvijalni akvifer je oformljen tokom nekoliko ciklusa i sekvenci taloženja: peskoviti šljunak (vodonosni sloj 3), peskovi različite granulacije (vodonosni sloj 1), kao i prašinski i glinoviti sediment (polupropusni sediment) što je i ilustrovano na slici 5.34. Debljina Kvartarnog sloja je do 25 m. Mikrolokacija bunara Rb-16 predstavlja veoma komplikovanu hidrogeološku celinu, sa postojanjem nekoliko sekvenci sedimentacionog ciklusa u okviru vodonosnog sloja. Na osnovu podataka prikazanih na slici 5.37 može se zaključiti da postoji nekoliko ciklusa taloženja ali kako bi se hidrogeološka šema pojednostavila, svi polupropusni segmenti i slojevi su predstavljeni pomoću jednog polupropusnog sloja (Slika 5.38).

Obrada i definisanje ulaznih podataka za model sprovedena je korišćenjem raspoloživih podataka o bušotinama, raspoloživih podataka o prečnicima kumulativne krive granulometrijskog sastava za raspoložive uzorke bušotina, kao i na osnovu podataka o testovima crpljenja.

Polazeći od raspoloživih podataka, rezultata bušenja 139 bušotine (Slika 5.37) i više stotina granulometrijskih analiza uzoraka materijala, sprovedena je hidrogeološka šematizacija sredine. Šematizacija je realizovana analizom opisa kartiranih jedinica, granulometrijskog sastava uzetih uzoraka materijala, kao i analizom foto snimaka jezgara pojedinih bušotina.

Interesantno je napomenuti da u ranijem periodu (do 2005. godine) nisu sprovedene analize granulometrijskog sastava najsitnijih uzoraka. U navedenom periodu su zahtevana istraživanja isključivo intervala bušotina sa najpovoljnijim filtracionim karakteristikama, pri čemu su lošiji intervali zanemarinani.

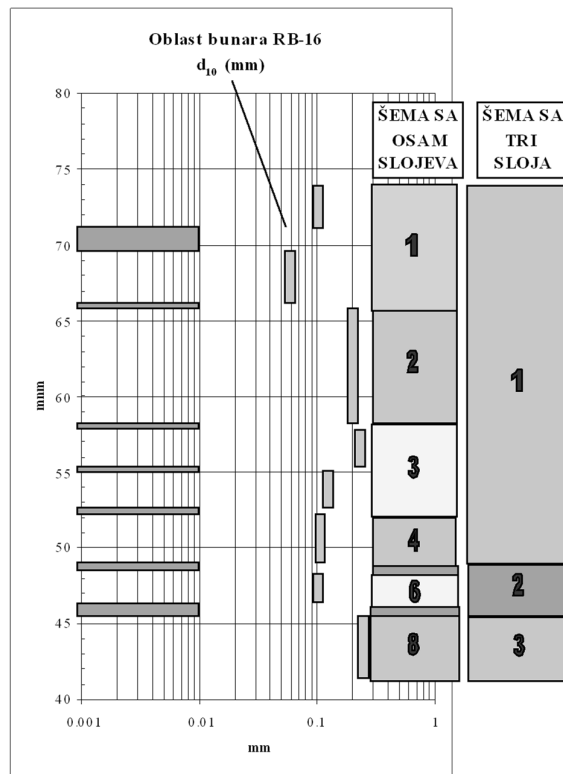


Slika 5.37 Vertikalni profil odabranih prečnika krive granulometrijskog sastava na mikrolokaciji bunara Rb-16

Na slici 5.38 je prikazano kako je sprovedena šematizacija slojeva u užoj zoni bunara Rb-16. Na levom delu slike, svetliji pravougaonici predstavljaju sintetizovanu vrednost d_{10} (mm) uzoraka iz bušotina u bližoj okolini bunara. Tamniji pravougaonici predstavljaju intervale slabopropusnog materijala, za koji uglavnom nisu rađene analize granulometrijskog sastava.

Na osnovu opisa i malobrojnih podataka o granulometrijskom sastavu sedimenata, izdvojeni su kao slabopropusni. Upoređenjem dobijenog litološkog stuba sa odgovarajućim stubovima susednih bunara analiziranog terena, prva pretpostavka je bila osam šematizovanih slojeva.

U nastavku, analizom kota i dužine filtera raspoloživih osmatračkih bunara, kao i pijezometarskih nivoa tokom rada bunara, indicirani su hidraulički odnosi slojeva iznad i ispod paketa slojeva 5, 6 i 7 (Slika 5.38). Na osnovu raspoloživih podataka može se usvojiti i jednostavnija hidrogeološka šema (sa manjim brojem šematizovanih slojeva), obzirom na cilj postavljenog zadatka i raspoložive podatke.



Slika 5.38 Profil granulometrijskog sastava sedimenta po dubini - sintetizovani podaci lokacije bunara Rb-16

Bitna je činjenica da se raspolagalo sa baterijom pijezometara sa kratkim filterima (dužine 0.5 m) u neposrednoj blizini bunara Rb-16 (Rb-16-P-2, Rb-16-P-3) i još jednim pijezometrom kratkog filtera u vodonosnom sloju Rb-16-P-1 (prilog 2: slika 2.7) takođe u neposrednoj blizini bunara Rb-16, kao i sa dva pijezometra sa relativno dugim filterima (dužine 5 m) u gornjem paketu slojeva i na međurastojanju prema susednim bunarima P-ut-16-1 i P-ut-16-2 (prilog 2: slika 2.7)

Kratki filteri u pijezometrima služe za dobijanje podataka u jednoj prostornoj tački u okviru vodonosnog sloja, dok filteri koji obuhvataju i više slojeva, daju rezultatni potencijal pijezometarskih nivoa u pojedinim slojevima.

Strujanje podzemnih voda u neposrednoj blizini bunara, oko drenova je izrazito prostorno (3D), a u navedenim uslovima osmatrački bunari sa kraćim filtrima daju realniju sliku. Sa udaljavanjem od bunara, filtracioni tok poprima sve više izrazito horizontalni karakter, tako da dužina filtra prestaje da bude presudna za realnost merenog podatka.

Kao jednostavnija alternativa, formiran je hidrogeološki model koji se sastoji od 3 šematizovana sloja. Usvojena šema je uglavnom rezultat broja i lokacije raspoloživih mernih tačaka pijezometarskih nivoa: osmatračkih bunara i dužina njihovih filtrara.

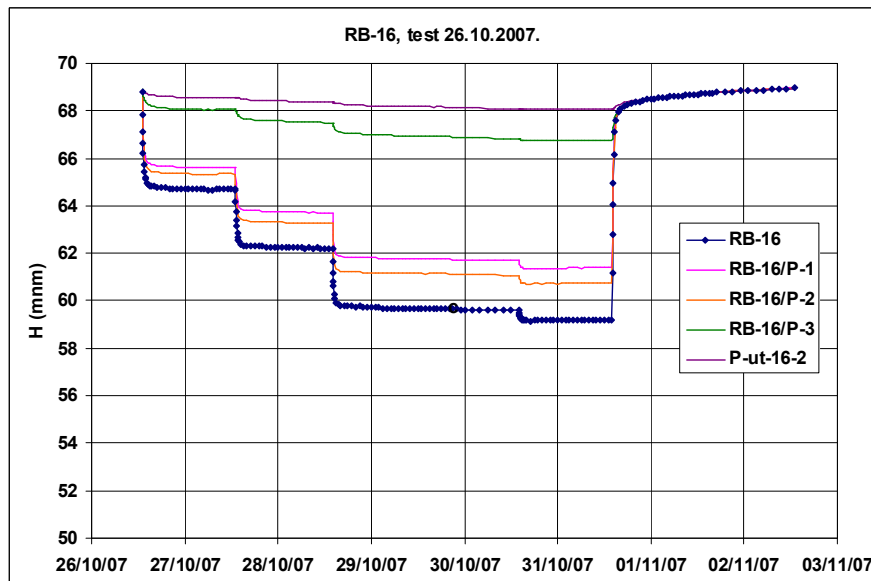
U odnosu na prostorni položaj bunara na izvoristu, zona prihranjivanja bunara RB-16 je relativno ograničena. Analiza i kvantifikacija hidraulički pripadajućeg dela akvifera su povezani sa uslovima terena. Tačnost rezultata zavisi od broja i položaja potrebnih osmatračkih bunara.

5.6.2 Model podzemnih voda na mikrolokaciji bunara Rb-16

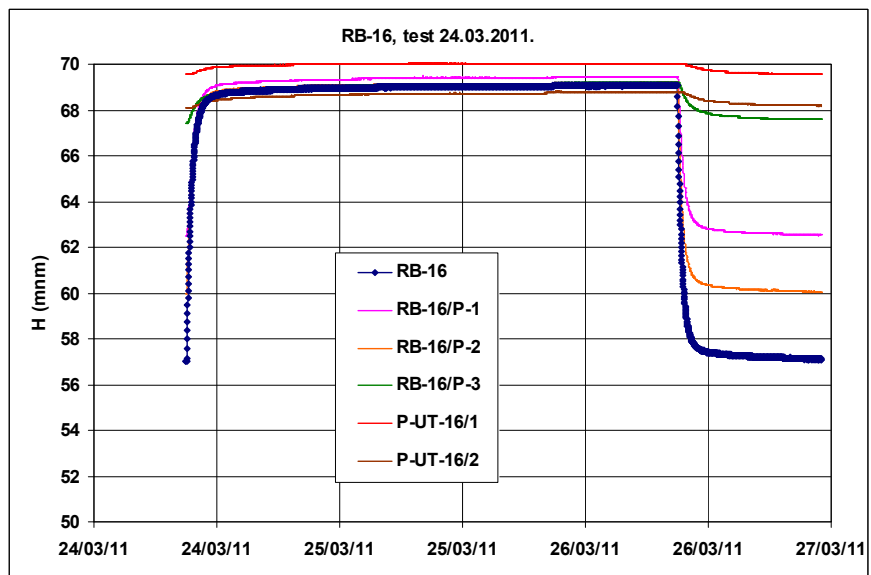
Osnovni koraci prilikom izrade i definisanja modela uključuju: definisanje dominantnog parametra strujanja podzemnih voda (polupropusni sloj-sloj 2), definisanje granica modela (koji parametri najviše utiču na definisanje granica modela), definisanje graničnih uslova modela (Reka Sava, Savsko jezero, bunari, doticaj iz zaleđa), neophodan broj objekata za definisanje i rešavanje problema.

Polazne vrednosti filtracionih parametara za hidrodinamički model na mikrolokaciji bunara Rb-16 su zadate na osnovu analize i interpretacije podataka prečnicima krive granulometrijskog sastava, kao i na osnovu nekoliko sprovedenih testova crpljenja bunara Rb-16. Strujanje podzemnih voda je simulirano korišćenjem originalnog programskog paketa WODA.

Osnovu za kalibraciju modela mirolokacije bunara RB-16 predstavljali su testovi, opitna crpenja bunara. Iskorišćeni su podaci dva testa crpljenja bunara Rb-16. Datumi sprovođenja testova crpljenja su sledeći: 7.10.2007. i 24.03.2011. Prvi test je urađen odmah po utiskivanju novih drenova na bunaru Rb-16 (stari drenovi su zatvoreni). Nivogrami testova su dati na slici 5.39 Trajanje testova je: prvi test – 7 dana, drugi test - 5 dana.



a)

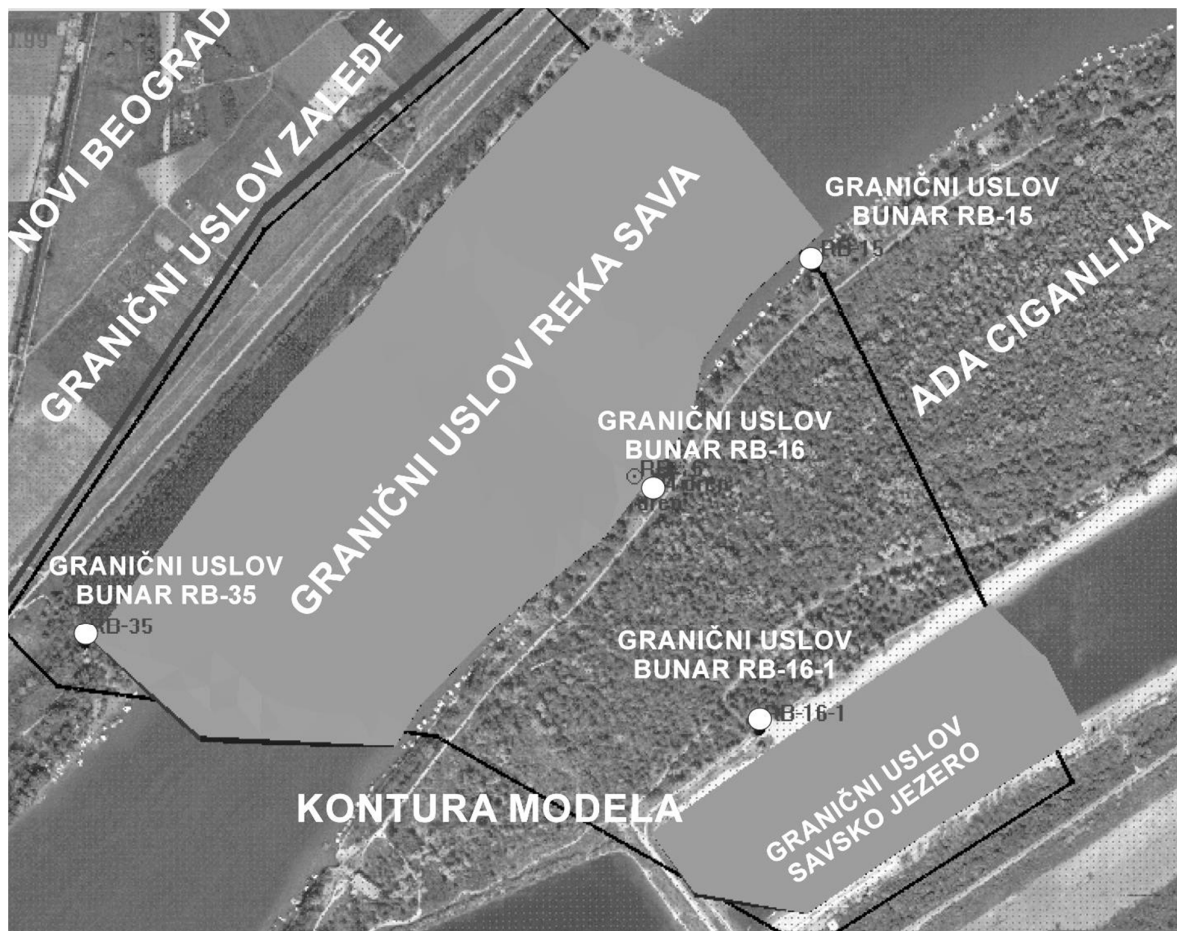


b)

Slika 5.39 Nivogramima analiziranih testiranja bunara: a) test sproveden 7.10.2007. b) test sproveden 24.03.2011. (mnm-metara nadmorske visine)

Na osnovu hidrogeološkog modela, izrađen je i hidrodinamički model strujanja podzemnih voda zone bunara Rb-16 (Pušić i Dimkić, 2016). Modelom su obuhvaćeni šematizovani slojevi aluvijalnog kompleksa reke Save. Dominantni pravci strujanja podzemnih voda su iz reke Save, Savskog jezera i iz pravca Novog Beograda, a izlaz iz modela je preko bunara u okviru modela (Slika 5.39).

Granica prostiranja modela je definisana na osnovu analize strujne slike ovog dela izvorišta. U okviru modela su zadati i susedni bunari (Rb-15, Rb-16-1, Rb-35), deo toka reke Save i deo Savskog jezera. Kao granica na levoj obali Save je usvojen podzemni doticaj iz pravca Novog Beograda (slika 5.40).



Slika 5.40 Konture modela sa graničnim uslovima

Bunar Rb-16 je u modelu definisan na osnovu realnih podataka, vodonepropusnim šahtom i drenovima, a ostali bunari su predstavljeni kao vertikalni cevasti, sa odgovarajućim ekvivalentnim prečnikom. Reka i jezero su na modelu zadati preko poprečnih profila, merenih u prethodnom periodu. Između profila softver radi interpolaciju podataka i tako da se dobija kontinualno korito reke, promenljivih karakteristika. U svakoj prelomnoj tački profila je zadat i koeficijent filtracije kolmiranog korita. Specifičnost graničnog uslova reke je u tome što program sam prepoznaje oblast prostiranja rečnog ogledala na obalama, u zavisnosti od zadatog vodostaja. Maksimalno širenje reke je ograničeno linijom nasipa, ili konturom maksimalnog vodostaja.

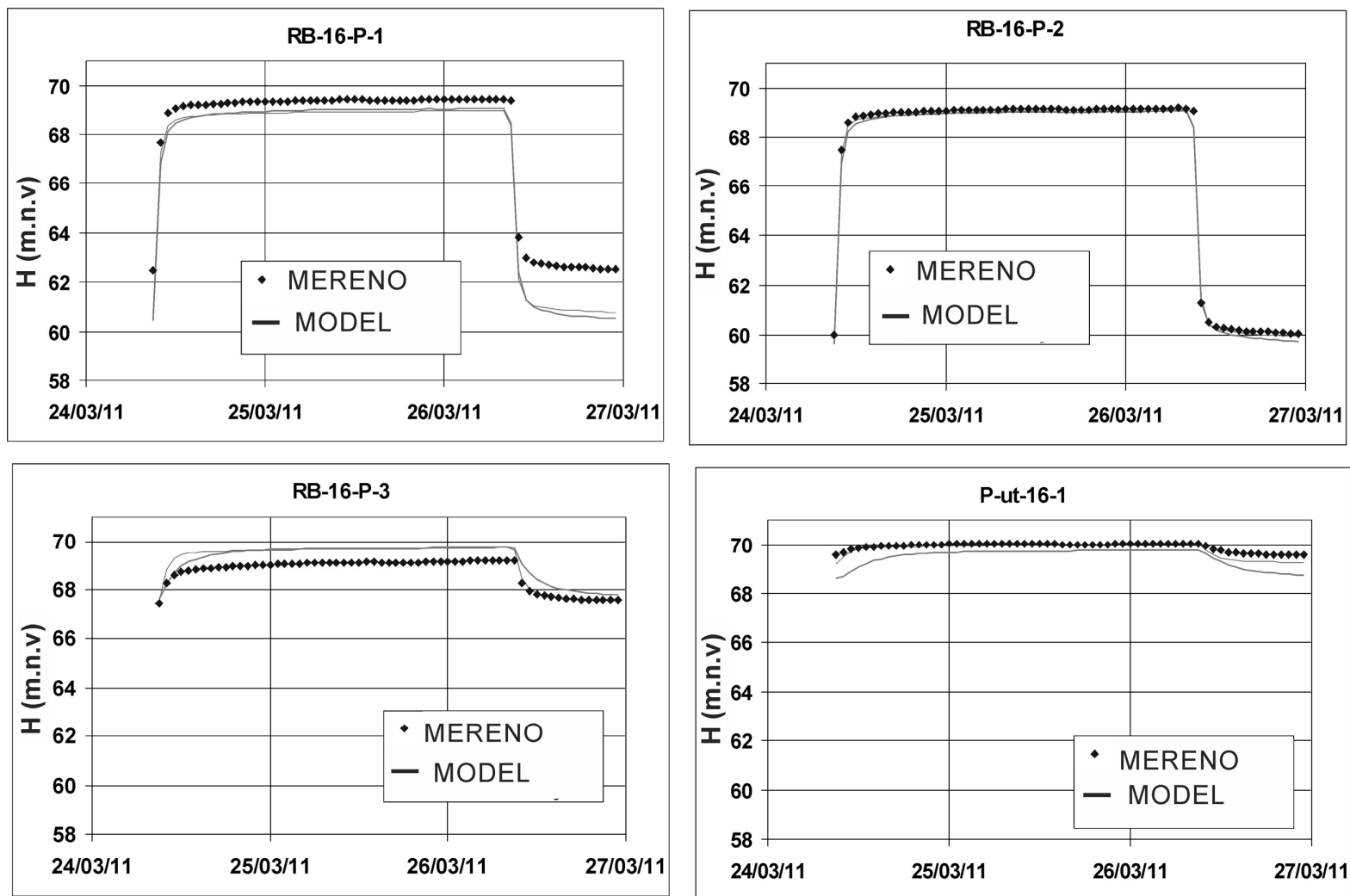
Postojeći osmatrački bunari su iskorišćeni za praćenje proračuna nivoa podzemnih voda-kalibraciju modela. Značaj pijezometara (baterije) iznad i ispod slabopropusnog međusloja je veliki. Razlika pijezometarskih nivoa u bateriji je u funkciji proticaja bunara i jednoznačno određuje filtracione karakteristike međusloja do kojih se dolazi kalibracijom.

U slučaju postojanja slabopropusnog međusloja koji predstavlja hidrauličku barijeru dotoka vode iz reke u bunar, veoma je važno i korisno imati pomenute baterije pijezometara bliže i dalje od bunara.

Kalibracija modela podzemnih voda i rezultati proračuna

Kalibracija modela podzemnih voda je sprovedena za uprošćen hidrodinamički model sa tri sloja, poređenjem terenskih podataka, podataka sa testova crpljenja i rezultata proračuna što je detaljnije opisano u radu Pušić i Dimkić, 2016. U okviru doktorske disertacije ukratko su prikazane postavke modela i rezultati kalibracije modela podzemnih voda.

Kalibracija modela mikrolokacije bunara Rb-16 je realizovana u nekoliko koraka. Za kalibraciju su korišćeni podaci testiranja bunara 2011. godine. Na osnovu rezultata kalibracije modela u odnosu na podatke testa crpljenja iz 2011. godine, usvojen je reprezentativni model lokacije bunara Rb-16. Na modelu nisu dobijena idealna slaganja, što je posledica nesavršenosti šematizacije prirodnih uslova i procesa strujanja podzemnih voda. Na slici 5.41 su dati uporedni prikazi merenih i izračunatih nivoa podzemnih voda u postojećim osmatračkim bunarima. Prikazani su rezultati kalibracije testa iz 2011.



Slika 5.41 Upoređenje merenih i izračunati nivoa u pijezometrima, dijagrami testa crpljenja bunara Rb-16 iz 2011. Godine (m.n.v-metara nadmorske visine)

Kao rezultat simulacije testa bunara Rb-16, dobijena je propusna moć drenova. Parametar propusnosti je $\frac{K}{d}=0.001$ l/s (K-koeficijent filtracije kolmiranog sloja po obodu filtra drena (m/s), d je usvojena reprezentativna (jedinična) debljina, (m)).

Analiza i kvantifikacija strukture dotoka podzemnih voda u bunar je značajna za procenu uticaja pojedinih graničnih uslova (zona prihranjivanja) na kapacitet i posredno, kvalitet vode bunara. Na osnovu kalibracije modela u odnosu na simulacije testa bunara iz 2011. godine dobijeno je da kapacitet bunara Rb-16 čini zbir doticaja iz reke Save (95%), Savskog jezera (4%) i podzemnog doticaja iz pravca Novog Beograd (1%) što je u skladu sa podacima za ukupan ispareni ostatak (UIO) za istražnu lokaciju (Poglavlje 5.2.3; Slika 5.17).

Rezultat kalibracije modela su i filtracione karakteristike šematizovanih slojeva. Šematizovani slojevi su rezultat sinteze geometrije i filtracionih karakteristika pripadajućih realnih sedimenata, tako da je prisutna određena heterogenost u planu i anizotropija parametara. Za model sa tri šematizovana sloja su dobijene reprezentativne, osrednjene vrednosti filtracionih karakteristika porozne sredine i propusnosti rečnog dna. Za sloj 1 (vodonosni sloj 1), dobijene su sledeće vrednosti filtracionih karakteristika: horizontalni koeficijent filtracije – $K_{x,y}=3 \times 10^{-4}$ m/s, vertikalni koeficijent filtracije – $K_z=2 \times 10^{-6}$ m/s, efektivna poroznost $n_{ef}=0.15$ i specifična izdašnost $\varepsilon=7 \times 10^{-5}$ l/m. Za sloj 3 (vodonosni sloj), dobijene su sledeće vrednosti filtracionih karakteristika: vertikalni i horizontalni koeficijent filtracije su isti – $K_{x,y,z}=6.5 \times 10^{-4}$ m/s, efektivna poroznost $n_{ef}=0.12$ i specifična izdašnost $\varepsilon=7 \times 10^{-5}$ l/m. Za najvažniji parametar pri kalibraciji modela, sloj 2 (polupropusni međusloj), dobijene su sledeće vrednosti: horizontalni koeficijent filtracije – $K_{x,y}=3 \times 10^{-4}$ m/s, vertikalni koeficijent filtracije – $K_z=3 \times 10^{-7}$ m/s, efektivna poroznost $n_{ef}=0.07$ i specifična izdašnost $\varepsilon=7 \times 10^{-5}$ l/m. Specifična provodljivost dna reke Save je $K=4 \times 10^{-7}$ m/s, dok je za Savsko Jezero $K=3 \times 10^{-7}$ m/s. Drugi najvažniji parametar prilikom kalibracije modela je kolmiranost dna reke Save koja utiče na sve parametre modela.

Uticaj međusloja na strujanje podzemnih voda se ogleda u razdvajanju pijezometarskih nivoa u gornjem i donjem vodonosnom sloju. Može se zaključiti da je određivanje hidrogeoloških karakteristika (položaja, rasprostranjenja, debljine, filtracionih karakteristika) od izvanrednog značaja za kapacitet bunara i lokacije u celini. Na slici 5.42 je predstavljena razlika pijezometarskih nivoa gornjeg i donjeg vodonosnog sloja, kao rezultat postojanja šematizovanog proslojka, kontinualnog prostiranja, u postojećim uslovima rada bunara Rb-16.



Slika 5.42 Karta razlike pijezometarskih nivoa u donjem i gornjem sloju (podina i povlata međusloja)

Na osnovu rasporeda vertikalne brzine filtracije i debljine međusloja, moguće je izračunati vreme prolaska vode kroz međusloj. Na slici 5.43. je prikazan rezultat proračuna. Kao prva, orijentaciona prosečna veličina vremena prolaska vode kroz međusloj, dobija se vrednost od oko 12 meseci (debljina međusloja od 4 m). Razumljivo je da je ovo vreme u zoni drenova višestruko kraće (oko 100 dana, za konturu najbližu bunaru, i debljinu međusloja od 3.5 m).



Slika 5.43 Zone vremenskog zadržavanja podzemnih voda tokom filtracije kroz slabopropusni međusloj (izolinije prikazuju mesece)

5.6.3 Model transporta analiziranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije od reke Save do bunara Rb-16

Ulazni podaci za model transporta

Proticaj reke Save tokom istražnog perioda između 2009-2015. godine znatno varira u zavisnosti od perioda uzorkovanja u proseku između 300-2100 m³/s, što znatno utiče na koncentraciju ispitivanih farmaceutika u reci Savi. Generalno, veće koncentracije ispitivanih farmaceutika su zabeležene tokom manjih prosečnih proticaja. Kao ulazni podatak za model transporta ispitivanih farmaceutika tokom obalske filtracije od reke Save ka korespondentnom bunaru Rb-16, korišćen je podatak o prosečnom fluksu koncentracije detektovanih farmaceutika, kako bi se izbegla mogućnost greške usled različitog prosečnog sezonskog proticaja. Za proračun prosečnog fluksa korišćena je sledeća formula:

$$F_c = C \cdot Q \quad (5.7)$$

Gde je: F_c -fluks koncentracije (ng/s); C -koncentracija farmaceutika (ng/l); Q -prosečna proticaj reke Save za vreme uzorkovanja (l/s).

Nakon toga proračunat je prosečan fluks koncentracije za 14 ispitivanih uzoraka, kao i prosečan proticaj za 14 kampanja uzorkovanja, tako da je dobijena prosečna koncentracija u reci Savi u zavisnosti od proticaja reke Save:

$$C_{sr} = \frac{F_{c_{sr}}}{Q_{sr}} \quad (5.7)$$

Gde je: C_{sr} -prosečna koncentracija (ng/l); $F_{c_{sr}}$ -prosečan fluks (ng/s); Q_{sr} -prosečan protok reke Save (l/s).

Na osnovu raspoloživih podataka dobijeni su ulazni podaci za prosečnu koncentraciju detektovanih farmaceutika za reku Savu. Prosečna koncentracija trimetoprima u reci Savi u zavisnosti od protoka je $C_{sr}=5$ ng/l, dok je za metabolit metamizola 4-AAA, $C_{sr}=20$ ng/l. Diklofenak nije detektovan u uzorcima reka Save, dok je karbamazepin ima približno istu prosečnu koncentraciju u reci Savi u zavisnosti od protoka reke i prosečnu koncentraciju u bunaru Rb-16, $C_{sr}=6$ ng/l, tako da za karbamazepin nije bilo moguće odrediti maksimalan period poluraspada $t_{1/2}$ na osnovu raspoloživih podataka. Karbamazepin je najperzistentniji od ispitivanih farmaceutika, što je i potvrđeno na osnovu rezultata prethodno sprovedenih istraživanja (Ternes, 2007; Laws i dr., 2011; Patterson i dr., 2011; Hamann i dr., 2016). Za prosečnu koncentraciju u bunaru Rb-16 usvojena je koncentracija koja odgovara $\frac{1}{2}$ limita detekcije-LOD za vremenski interval uzorkovanja.

Drugi podatak koji je korišćen za model transporta detektovanih farmaceutika tokom obalske filtracije od reke Save do bunara Rb-16 su linearni koeficijenti sorbiranja K_d koji su dobijeni na osnovu modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama na osnovu terenskog traserskog eksperimenta sa injektiranjem farmaceutika (poglavlje 5.4 i 5.5). Za poređenje korišćeni su literaturni podaci o laboratorijski određenim linearnim koeficijentima sorbiranja ispitivanih farmaceutika za uzorak sedimenta na lokaciji Beogradskog izvorišta (Radović i dr., 2016). U tabeli 5.9 su prikazani linearni koeficijenti sorbiranja K_d , korišćeni kao ulazni podatak za model transporta detektovanih farmaceutika.

Tabela 5.9 Linearni koeficijenti sorbiranja K_d , ulazni podaci za model transporta

FARMACEUTIK	SEDIMENT I VODONOSNOG SLOJA (Radović i dr., 2016) BEOGRADSKO IZVORIŠTE	SEDIMENT II DNO REKE SAVE (Radović i dr., 2016)	MODEL TRANPORTA TERENSKI EKSPERIMENT
	K_d (ml/g)	K_d (ml/g)	K_d (ml/g)
Trimetoprim	6.21	15.59	0.65
4-AAA	1.59	10.58	0.09

Uzorak sedimenta I, vodonosnog sloja za koji su laboratorijski određene izoterme sorpcije (Radović i dr., 2016) sadrži 0 %, frakcije organske materije. Na osnovu navedene činjenice može se zaključiti da prilikom sorbiranja nije postojao uticaj sorbiranja na organskoj materiji.

Na osnovu podataka u radu (Radović i dr., 2016), prečnik 20 % kumulativne krive granulometrijskog sastava za sediment I je $d_{20}=0.024$ mm. Uzorak sedimenta I je dominantno prečnika od 0.8-3.15 mm, dok su dominantne frakcije sedimenta I: glina (0%), mulj (0%), pesak (94 %) i šljunak (5,26 %). Uzorak sedimenta II, dna reke je analiziran i određena je frakcija organske materije $f_{oc}=1.28$ %, a nakon toga je prosejan kroz sito prečnika 0.032–0.063 mm i sastojao se od: gline (0 %), mulja (93.5 %), peska (5.22 %) i šljunka (0 %) kao što je i prikazano u radu Radović i dr., 2016.

Sediment uzorka sa bušotine na lokaciji terenskog traserskog eksperimenta i eksperimenta injektiranja analiziranih farmaceutika je analiziran i sadržaj organske frakcije je manji od 0.1 %. Dominantna frakcija analiziranog uzorka sedimenta je prečnika 8-16 mm i sadrži: glina (0 %), mulj (0.42 %), pesak (38.33 %) i šljunak (60.53 %). Prečnik 20 % kumulativne krive granulometrijskog sastava za različite uzorke sedimenta, kao i filtracione karakteristike sedimenta su detaljno prikazane u poglavlju 5.4.

Rezultati ukazuju da linearni koeficijenti sorbiranja variraju značajno za različite uzorke sedimenta, što može biti posledica kompleksne strukture sedimenata, različitog sastava sedimenta (glina, mulj, pesak, šljunak), kao i različitog sadržaja organske frakcije za različite uzorke sedimenta. Takođe, rezultati ukazuju da su vrednosti linearnih koeficijenata sorbiranja dobijeni modelom transporta na osnovu terenskih eksperimentalnih podataka, znatno manje od vrednosti koje su dobijene laboratorijskim eksperimentom određivanja linearnih koeficijenata sorbiranja ispitivanih farmaceutika (Radović i dr., 2016).

5.6.3 Proračun maksimalnog perioda poluraspada ispitivanih farmaceutika

Kako je model definisan kao troslojan (sloj 1, sloj 2 i sloj 3), zadati i su različiti ulazni parametri za svaki sloj posebno. Za sloj 1 –gornji vodonosni sloj, zadata je efektivna poroznost $n_{ef}=0.15$, za drugi vodonosni sloj-sloj 3, zadata je efektivna poroznost $n_{ef}=0.12$, dok je za sloj 2-polupropusni sloj zadata efektivna poroznost $n_{ef}=0.07$, u skladu sa postavkama hidrodinamičkog modela podzemnih voda (Pušić i Dimkić, 2016).

Specifična gustina sloja 2 – polupropusni sloj je zadata na osnovu podataka za teorijsku vrednost za praškasto muljeviti materijal $\rho_b \approx 1.1$ g/ml, dok je za sloj 1 i sloj 3 $\rho_b = 1.65$ g/ml, jer je sastav vodonosnog sloja akvifera najvećim delom od peska i šljunka.

Kako se u programskom paketu WODA sorpcija zadaje preko parametra b – koeficijent distribucije voda/sediment (-), b je zadato za svaki sloj posebno (formula 5.5) na osnovu korišćenih podataka za linearne koeficijente sorbiranja dobijenih na osnovu laboratorijskog eksperimenta (model 1), kao i na osnovu modela terenskog eksperimenta (model 2).

Koeficijent raspodele voda/sediment b za sloj 2 je zadat na osnovu podatka za linearni koeficijent sorbiranja za uzorak sedimenta II – dno reke Save za oba modela transporta. Za vodonosne slojeve, sloj 1 i sloj 3, koeficijent raspodele voda/sediment b je zadat posebno za model 1, na osnovu linearnih koeficijenata sorbiranja dobijenih na osnovu laboratorijskog eksperimenta (Radović i dr., 2016) i posebno za linearne koeficijente sorbiranja dobijene na osnovu modela transporta farmaceutika na osnovu terenskog eksperimenta (model 2).

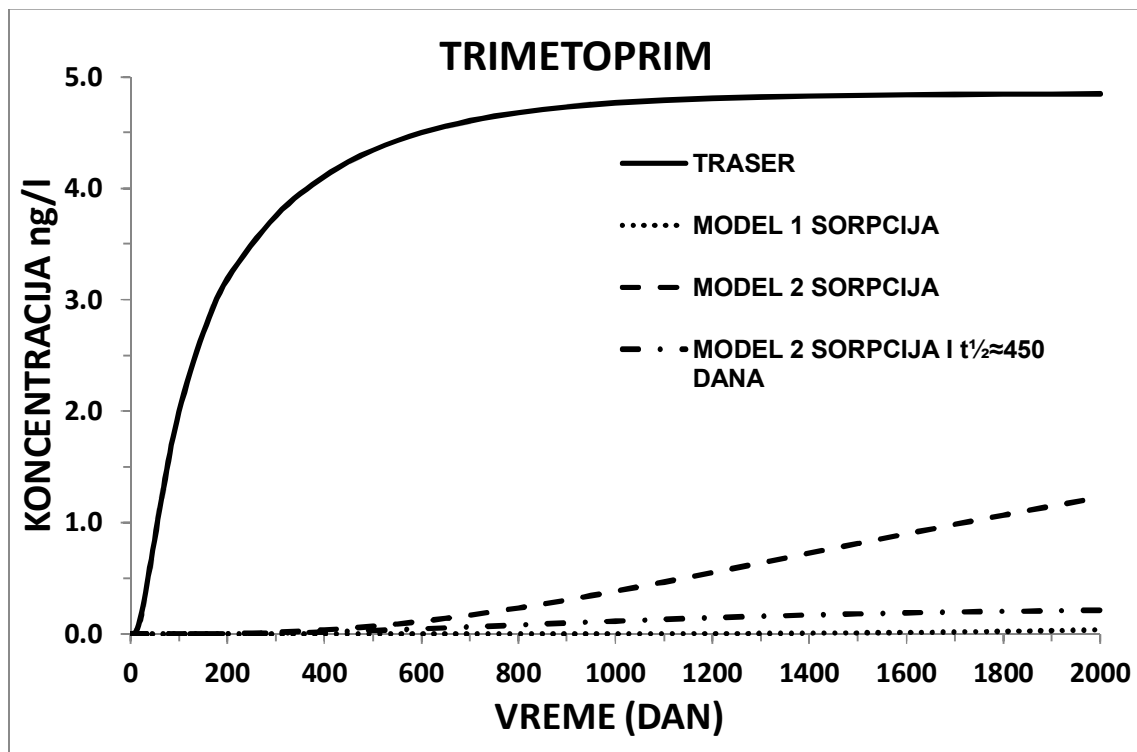
U tabeli 5.10 prikazani su proračunati maksimalni periodi poluraspada na osnovu ulaznih podataka za model transporta 1 i 2.

Tabela 5.10 Parametri modela transporta analiziranih farmaceutika i rezultati proračuna maksimalnog perioda poluraspada $\max t_{1/2}$ (n.p. – nije proračunato, $1/2$ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani ispitivani farmaceutici)

Farmaceutik	Csr (ng/l) Reka Sava	Csr (ng/l) Rb-16	Sloj	Koeficijent distribucije		Proračun	
				sediment/voda b (-)		$\max t_{1/2}$ (dana)	
				Model 1	Model 2	Model 1	Model 2
			1	0.09	0.82		
Trimetoprim	5	0.2 ($1/2$ LOD)	2	0.05	0.05	n.p.	450
			3	0.08	0.79		
			1	0.34	5.93		
4-AAA	20	1.4	2	0.08	0.08	n.p.	250
			3	0.33	5.72		

Granični uslov koncentracije je zadat na osnovu podataka o prosečnim koncentracijama ispitivanih farmaceutika u odnosu na prosečan proticaj u reci Savi (C_{sr}), na osnovu čega je proračunat maksimalni period poluraspada $t_{1/2 \max}$ (dan). Maksimalni period poluraspada- $t_{1/2 \max}$ je određen tranzijentnom simulacijom, gde su zadati različiti koeficijenti distribucije sediment/voda b za različite modele. Maksimalna vrednost perioda poluraspada- $t_{1/2 \max}$ je kalibrisana sve dok nije dostignuta prosečna koncentracija C_{sr} za metabolit u bunaru Rb-16 ili u slučaju trimetoprima koncentracija $1/2 \text{ LOD}$.

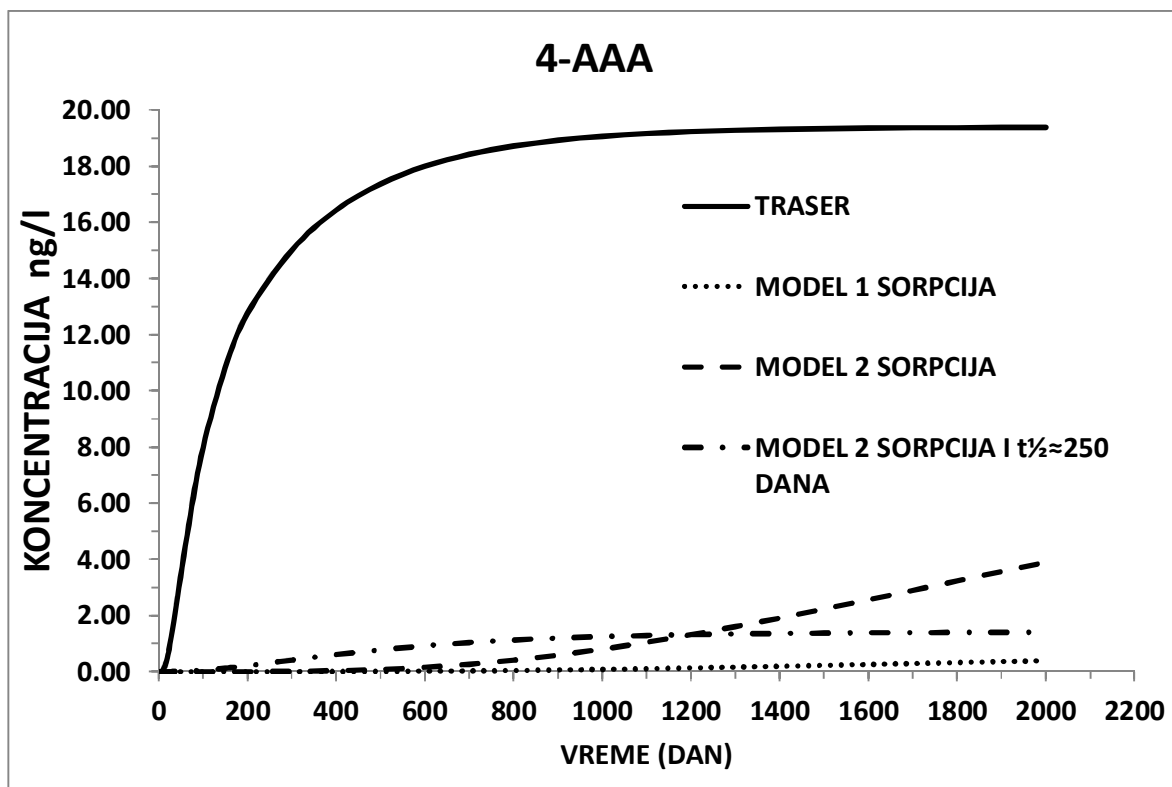
Kada se zada koeficijent raspodele voda/sediment b (model 1) na osnovu podataka laboratorijskog eksperimenta određivanja izoterme sorpcije (Radović i dr., 2016), nije moguće odrediti maksimalan period poluraspada, jer i ako se samo zada sorpcija (model 1), ne dostiže se srednja koncentracija C_{sr} u bunaru Rb-16 za 2000 dana (vreme trajanja proračuna). Zadavanjem sorpcije na osnovu podataka dobijenih na osnovu modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama na osnovu terenskog eksperimenta (model 2), dobija se maksimalan period poluraspada za trimetoprim $t_{1/2} \approx 450$ dana (Slika 5.43). Dobijeni rezultat ukazuje da se pri zadatom parametru Kd – model 2, i zadatom periodu poluraspada $t_{1/2} \approx 450$, koncentracija trimetoprima od $1/2 \text{ LOD} = 0.5 \text{ ng/l}$ pojavljuje tek nakon 2000 dana. Rezultat ukazuje da se trimetoprim razlaže u potpunosti tokom rečne obalske filtracije i da bi period poluraspada $t_{1/2}$ trebao da bude nekoliko stotina puta veći od vrednosti zabeleženih u literaturi (Alexy i dr., 2004; Lin i Gan 2011; Yu i dr., 2011; Zearley i Summers 2012; Bertelkamp i dr., 2014), kako bi došlo do pojave trimetoprima na bunaru Rb-16. Na slici 5.43 prikazani su rezultati simulacije za trimetoprim i vremenske razlike za dobijene krive proboja koncentracije na bunaru Rb-16: za slučaj kada nema sorpcije i degradacije (traser), za slučaj kada postoji samo sorpcija (model 1 sorpcija i model 2 sorpcija), kao i za slučaj kada je pored sorpcije u modelu 2 zadata i degradacija.



Slika 5.44 Rezultati simulacije za trimetoprim

Eksperimentalno dobijeni periodi poluraspada u laboratorijskim eksperimentima je znatno kraći $t_{1/2}$ je od nekoliko sati do nekoliko dana (Alexy i dr., 2004; Lin i Gan 2011; Yu i dr., 2011; Zearley i Summers 2012; Bertelkamp i dr., 2014), tako da se rezultati koji su dobijeni na osnovu modela transporta ($t_{1/2} \approx 450$ dana) ne mogu koristiti u praksi zato što je trimetoprim veoma degradabilan farmaceutik (Storck i dr., 2012), što objašnjava zašto trimetoprim nije detektovan na svim lokacijama uzorkovanja podzemne vode tokom istražnog perioda. Dobijeni rezultati potvrđuju da je trimetoprim veoma degradabilan i da ne postoji mogućnost pojave na bunarima Beogradskog izvorišta usled dugog vremena filtracije vode od reke do bunara.

Na slici 5.44 prikazani su rezultati simulacije modela transporta u podzemnim vodama za metabolit metamizola 4-AAA, kao i vremenska razlika krive proboja koncentracije na bunaru Rb-16 za različite parametre modela 1 i 2, kao i rezultati proračuna maksimalnog perioda poluraspada.



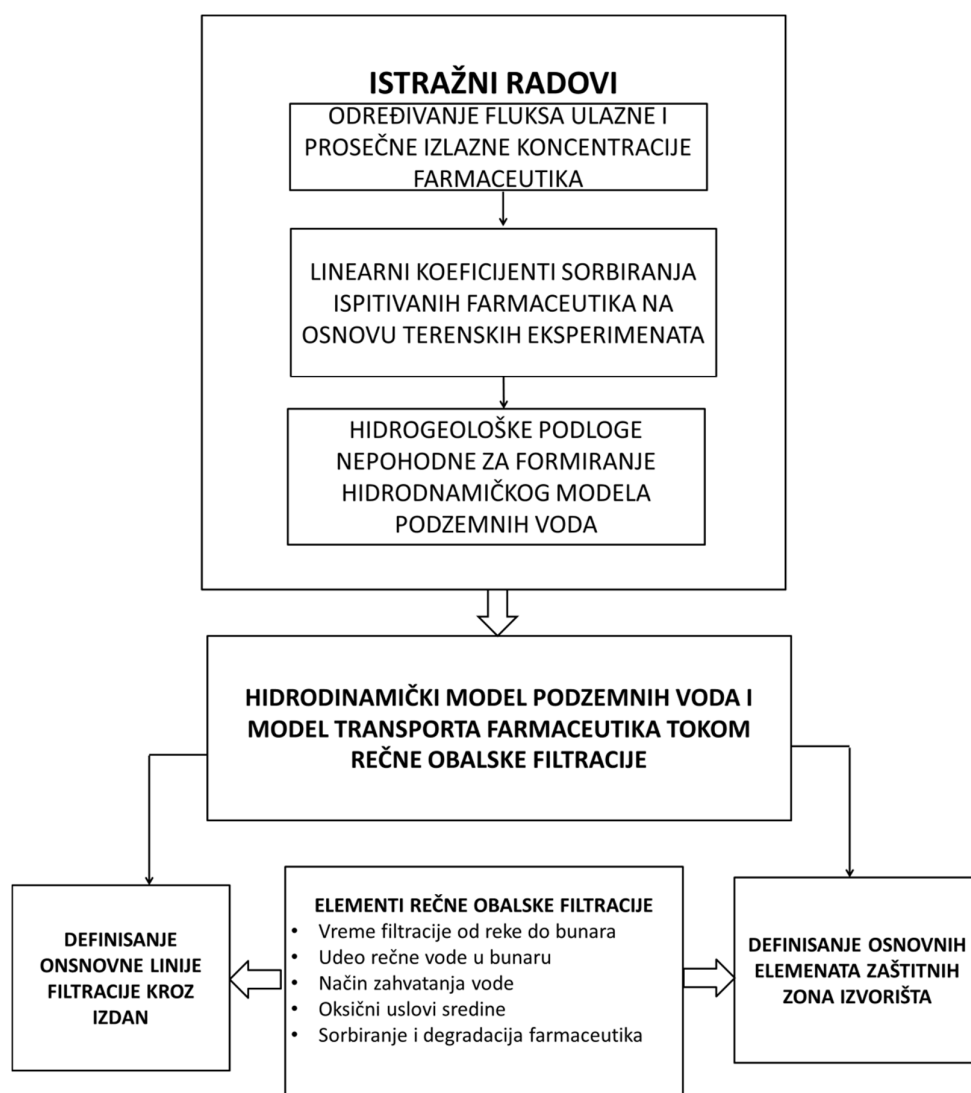
Slika 5.45 Rezultati simulacije za metabolit metamizola 4-AAA

Na osnovu rezultata simulacije, za model 1 nije moguće odrediti precizan period poluraspada, jer se zadavanjem sorpcije za model 1 registruje koncentracija koja je manja od $C_{sr}=1.4$ ng/l i nakon 2000 dana (vreme trajanja simulacije). Na osnovu rezultata proračuna za sorbiranje zadato u modelu 2, dobija se granica maksimalnog perioda poluraspada $t_{1/2} \approx 250$ dana. Dobijena vrednost indicira da je period poluraspada maksimalno 250 dana, a u zavisnosti od hidrogeoloških uslova sredine (vremena infiltracije, vodostaj reke Save, režim podzemnih voda, eksploatacija bunara) i faktora koji utiču na biodegradaciju (odnos mikroorganizama prema kiseoniku, hemijski sastav mikroorganizama, redoks uslovi), period poluraspada $t_{1/2}$ može biti i kraći od 250 dana.

U literaturi nema podataka za period poluraspada dobijen na osnovu rezultata simulacije modela transporta farmaceutika tokom rečne obalske filtracije, tako da su po prvi put dobijeni rezultati na osnovu modela transporta farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Dobijeni rezultati, jasno ukazuju da se trimetoprim i metabolit metamizola 4-AAA razgrađuju tokom rečne obalske filtracije od reke Save do bunara Rb-16. Tokom istražnog perioda koncentracije detektovanih farmaceutika su nekoliko puta manje od koncentracija u podzemnoj vode sem za karbamazepin, što ukazuje da procesi sorpcije i degradacije značajno utiču na pojavu neperzistentnih farmaceutika.

U zavisnosti od koncentracije ispitivanih farmaceutika u površinskim vodama i podzemnim vodama, osetljivosti analitičke metode detekcije, linearnog koeficijenta sorbiranja na matriksu akvifera moguće je odrediti koji je period poluraspada analiziranih farmaceutika i odrediti osnovne elemente linije filtracije kroz akvifer i zaštitnih zona izvorišta (Slika 5.43).



Slika 6.1 Blok šema za određivanje osnovnih elemenata linije filtracije kroz akvifer zaštitnih zona izvorišta na osnovu raspoloživih podataka.

Primena dobijenih rezultata se ogleda u razvoju modela transporta za analizu transformacije kvaliteta vode, korišćenjem metode rečne obalske filtracije čime se poboljšava kvalitet vode prilikom prolaska kroz rečno korito i vodonosni sloj, korišćenjem samoprečišćavajućeg potencijala akvifera, radi dostizanja bazičnog, odnosno prirodnog kvaliteta vode.

Rezultati ispitivanja prisutnosti farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama, kao i definisanje modela za proračun transporta i transformacije kvaliteta vode, mogu poslužiti kao efikasna tehno – ekonomska alatka za predviđanje ponašanja i prostorne raspodele farmaceutika u toku vremena, kao i podloga za procenu uticaja farmaceutika na životnu sredinu prilikom projektovanja budućih sistema za upravljanje vodama.

Sprovođenje terenskih eksperimenata određivanja linearnih koeficijenata sorbiranja često je skup i dugotrajan i zahtevan proces, tako da modeli transporta farmaceutika u podzemnim vodama tokom rečne obalske filtracije, na osnovu podataka dobijenih u okviru doktorske disertacije znatno doprinose prilikom definisanja tehnološke linije tretmana vode za piće kao i zaštite izvorišta.

Dobijeni linearni koeficijenti sorbiranja i maksimalni periodi poluraspada mogu poslužiti kao polazna osnova za definisanje modela transporta farmaceutika tokom rečne obalske filtracije na drugim istražnim lokacijama. Zadavanjem dobijenog maksimalnog perioda poluraspada, moguće je predvideti najnepovoljniji scenario sa stanovišta zaštite kvaliteta podzemne vode izvorišta. U slučaju da je u realnim uslovima (specifični uslovi na istražnoj lokaciji) period poluraspada povoljniji (manje vreme neophodno za degradaciju supstance) u odnosu na rezultat dobijen u okviru doktorske disertacije, kvalitet podzemne vode nakon obalske filtracije će biti bolji od projektovanog na osnovu modela transporta.

6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

U skladu sa predmetom, problematikom i postavljenim ciljevima istraživanja analiziran je samoprečišćavajući potencijal podzemnih voda za uklanjanje ispitivanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Sve istražne aktivnosti u okviru doktorske disertacije su sprovedene u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, broj projekta: TR37014, čiji je nosilac Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“.

Kako bi se definisao samoprečišćavajući potencijal aluvijalnih podzemnih voda za uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije sprovedena su sledeća istraživanja:

- Pregled literaturnih podataka za efikasnost uklanjanja odabranih farmaceutika u PPOV i pojavu u površinskim i podzemnim vodama;
- Utvrđivanje učestalosti pojave analiziranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama;
- Utvrđivanje karakterističnih hidrogeoloških, hidrodinamičkih, fizičko-hemijskih i oksičnih/anoksičnih uslova aluvijalnih podzemnih voda;
- Određivanje procenta uklanjanja ispitivanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije;
- Određivanje stepena sorbiranja ispitivanih farmaceutika na osnovu terenskih eksperimentalnih istraživanja, primenom hidrodinamičkog modela i modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama;
- Određivanje prosečnog fluksa koncentracije u površinskoj vodi i prosečne koncentracije u podzemnoj vodi na osnovu čega je dobijen ulazni podatak za definisanje modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama;
- Određivanje stepena degradacije ispitivanih farmaceutika primenom hidrodinamičkog modela i modela transporta na osnovu podataka o stepenu sorbiranja.

Pregled literaturnih podataka o efikasnosti uklanjanja odabranih farmaceutika u PPOV i pojavi u površinskim i podzemnim vodama

U prvoj fazi istraživanja odabrani su farmaceutici koji su analizirani u okviru doktorske disertacije. Izbor farmaceutika je određen na osnovu literaturnih podataka o efikasnosti uklanjanja u postrojenjima za tretman otpadnih voda i podataka o pojavi farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama – svetska iskustva.

Takođe, izbor analiziranih farmaceutika je potvrđen na osnovu rezultata prve dve kampanje uzorkovanja i analize farmaceutika u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama, na osnovu čega je definisana konačna lista farmaceutika koji su praćeni tokom istraživanja. Od ukupno 25 analiziranih farmaceutika 7 je analizirano samo u periodu između 2009 i 2010. godine (paracetamol, amoxicilin, ampicilin, fenobarbiton, acetisal, ibuprofen, metamizol).

Pošto navedeni farmaceutici nisu detektovani u površinskim i podzemnim vodama, 2010. godine su dodati kardiovaskularni farmaceutici, kao nova grupa farmaceutika koja je analizirana u periodu između 2010 – 2015. godine. Ostali farmaceutici su analizirani kontinualno u periodu između 2009 – 2015. godine.

Prilikom pregleda literaturnih podataka utvrđeno je da se farmaceutici koji su detaljnije analizirani u okviru doktorske disertacije ne uklanjaju u potpunosti u postrojenjima za tretman otpadnih voda te postoji mogućnost pojave u površinskim vodama. Na osnovu podataka o efikasnosti uklanjanja odabranih farmaceutika evidentno je nepotpuno uklanjanje odabranih farmaceutika nakon sekundarnog stepena tretmana otpadnih voda, dok je kod tercijarnog stepena tretmana otpadnih voda moguće potpuno uklanjanje odabranih farmaceutika ali u zavisnosti od različitih faktora koji utiču na rad PPOV često ne dolazi do potpunog uklanjanja odabranih farmaceutika. Takođe, na osnovu pregleda literature utvrđeno je da se analizirani farmaceutici pojavljuju u površinskim i podzemnim vodama u različitim regionima sveta. Prosečne koncentracije i frekvencije detekcije analiziranih farmaceutika su veće u površinskim vodama u odnosu na koncentracije u podzemnim vodama.

Utvrđivanje učestalosti pojave analiziranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama

Cilj utvrđivanja učestalosti pojave odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama je sprovođenje dovoljnog broja analiza, kako bi se i utvrdila učestalosti pojave i uporedio odnos između prosečnih koncentracionih nivoa odabranih farmaceutika u analiziranim površinskim i podzemnim vodama.

Kao jedan od zaključaka istraživanja u okviru doktorske disertacije izdvaja se činjenica da ne dolazi do povećanja koncentracije farmaceutika u površinskim vodama R. Srbije u odnosu na uzvodne zemlje u slivu reke Dunav iako se najveći deo otpadne vode u R. Srbiji ne tretira.

U okviru istraživanja prikazani su rezultati detekcije farmaceutika karbamazepina u reci Dunav na profilu Novi Sad (1254 km toka reke Dunav) i izlasku iz R. Srbije, profil Veliko Gradište (1059 km toka reke Dunav). Rezultati su upoređeni sa istraživanjem sprovedenim 2013. godine u okviru programa JDS III („Join Danube Survey III“) i utvrđeno je da koncentracija karbamazepina u R. Srbiji ne odstupa od koncentracije karbamazepina u slivu Dunava uzvodno i nizvodno od R. Srbije. U zemljama uzvodno od R. Srbije više od 85 % PPOV primenjuje tercijerni tretman, ali je ipak prisutna pojava ispitivanih farmaceutika uzvodno od R. Srbije u slivu reke Dunav.

Rezultati istraživanja ukazuju da u Republici Srbiji, ne dolazi do značajnog povećanja koncentracije karbamazepina u reci Dunav, kao i koncentracije ostalih detektovanih farmaceutika, što može biti posledica većeg proticaja reke Dunav u R. Srbiji od zemalja uzvodno, a samim time i razblaženja koncentracije farmaceutika koji dospevaju u reku Dunav usled antropogenih aktivnosti.

Tabela 6.1 Rezultati analize prisutnosti farmaceutika na profilu reke Dunav kod Novog Sada i kod Velikog Gradišta (n-broj analiziranih uzoraka)

Detektovani farmaceutik	Profil Novi Sad (n=3)	Profil Veliko Gradište (n=3)
karbamazepin	27-37	27
4-AAA	100-121	75-181
4-FAA	65-71	141
trimetoprim	-	29-90

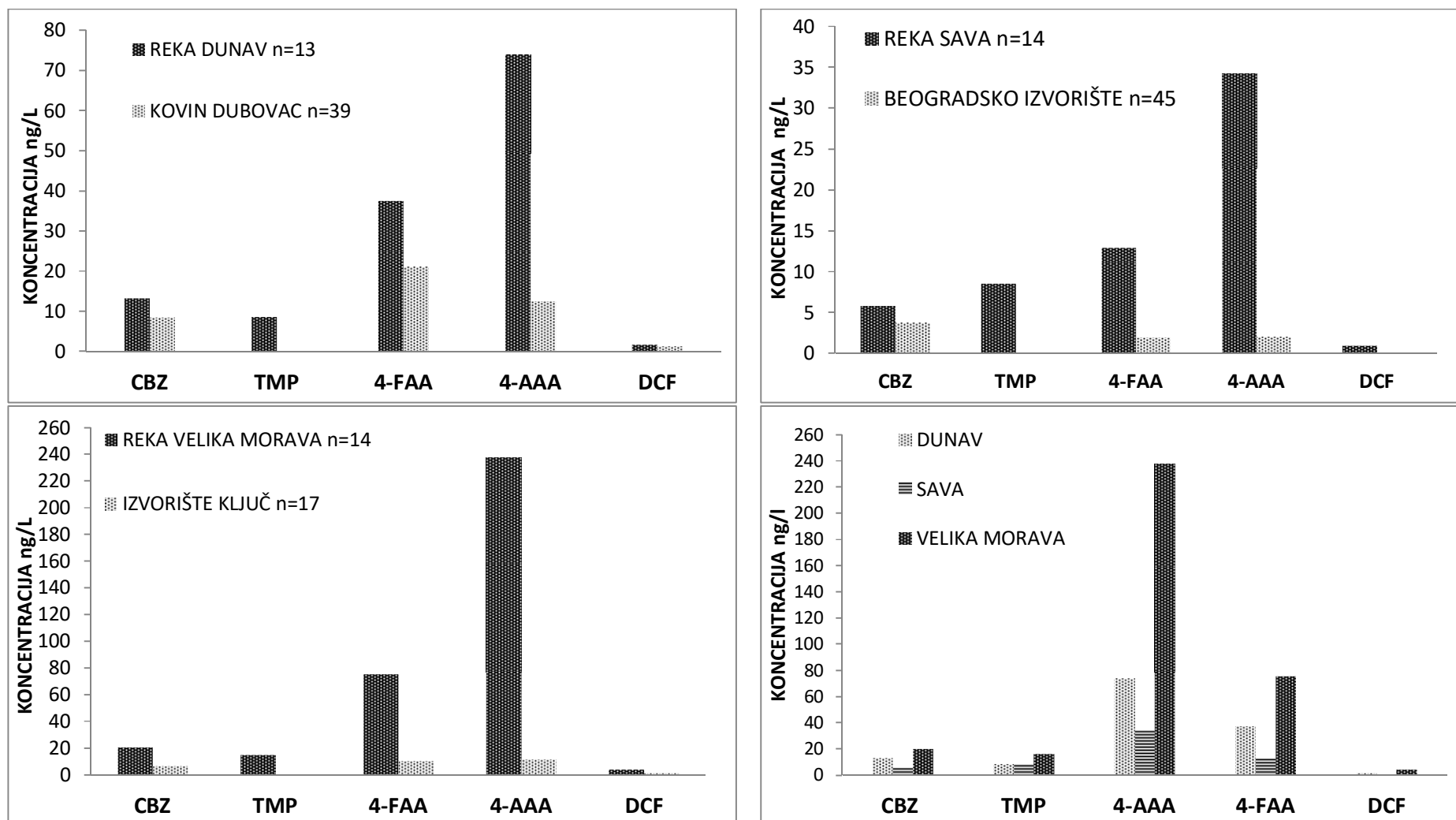
Drugi razlog može biti znatno veći broj stanovnika koji naseljava basen reke Dunav uzvodno od R. Srbije koji produkuju znatno više zagađujućih supstanci u reku Dunav sa pritokama koje uzvodno imaju znatno manji proticaj, tako da i pored tercijarnog tretmana farmaceutici mogu dospeti u površinske vodotoke.

Jedan od osnovnih ciljeva istraživanja u okviru doktorske disertacije je identifikacija farmaceutika koji se učestalo pojavljuju u površinskim i aluvijalnim podzemnim vodama u Republici Srbiji. U okviru doktorske disertacije po prvi put u R. Srbiji su sprovedena sistematska istraživanja praćenja pojave farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama, tako da su novodobijeni podaci poslužili kao osnova za procenu efikasnosti uklanjanja detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Praćenje pojave odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama je sprovedeno u periodu između 2009-2015. godine. Tokom istražnog perioda analizirano je ukupno 25 farmaceutika i metabolita u 184 uzorka površinskih i podzemnih voda, od toga 61 uzorak površinskih voda i 123 uzorka podzemnih voda. Ukupno je detektovano 10 farmaceutika u površinskim vodama i 8 farmaceutika u podzemnim vodama. Lokacije istraživanja obuhvataju velike reke u R. Srbiji (reka Dunav, reka Sava, reka Tisa i reka Velika Morava), kao i korespondentne bunare u neposrednoj blizini lokacija uzorkovanja površinskih voda. Na profilu reke Dunav je izabrano više lokacija uzorkovanja reke Dunav kako bi se utvrdila pojava farmaceutika u reci Dunav tokom prolaska kroz R. Srbiju i preliminarno identifikovao uticaj ispuštanja otpadnih voda na sadržaj farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama u reci Dunav.

Prosečne koncentracije detektovanih farmaceutika u aluvijalnim podzemnim vodama su nekoliko puta manje od prosečne koncentracije farmaceutika u površinskim vodama (slika 6.1).

Na osnovu respektabilnog broja analiza prisutnosti farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama može se zaključiti da se sadržaj ispitivanih farmaceutika značajno smanjuje tokom rečne obalske filtracije na tri istražne lokacije (drenažni sistem Kovin-Dubovac, izvorište Ključ i Beogradsko izvorište podzemnih voda) koje su detaljnije analizirane u okviru doktorske disertacije.



Slika 6.1 Prosečne koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama i prosečne koncentracije za Reku Dunav, Savu i Veliku Moravu (n-broj uzoraka, za uzorke površinske vode gde nisu detektovani ispitivani farmaceutici usvojena je koncentracije ½ LOD)

Prosečna koncentracija ispitivanih farmaceutika najveća je u reci Velikoj Moravi, zatim sledi reka Dunav, dok je najmanja prosečna koncentracija ispitivanih farmaceutika registrovana u reci Savi. Velika Morava je najopterećenija antropogenim uticajem i emisijom analiziranih farmaceutika, dok je najmanje opterećena reka Sava. Opterećenje Velike Morave antropogenim uticajem je mnogo veće u odnosu na ostale reke posmatrajući prosečan višegodišnji prosečan proticaj u odnosu na broj populacije na slivu.

Utvrđivanje karakterističnih hidrogeoloških, hidrodinamičkih, fizičko-hemijskih i oksičnih/anoksičnih uslova aluvijalnih podzemnih voda

Hidrogeološki uslovi sredine, hidrodinamički uslovi podzemnih voda i oksičnost sredine su analizirani sa ciljem utvrđivanja uticaja na uklanjanje odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije na tri specifične istražne lokacije (drenažni sistem Kovin-Dubovac, izvorište Ključ i Beogradsko izvorište podzemnih voda).

Istraživanje je sprovedeno kako bi se kako bi se dobili podaci o vremenu infiltracije vode od reke do bunara, udeo rečne vode u bunaru i oksični/anoksični uslovi podzemnih voda i odredio uticaj navedenih faktora na uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Na lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac na uklanjanje detektovanih farmaceutika najviše utiče vreme infiltracije od reke do bunara (30-40 dana), dok oksični/anoksični uslovi sredine (anoksična sredina), tip zahvatnog objekta (samoizlivni bunari), kao i udeo rečne vode u bunarima (većina vode u bunarima potiče iz reke) nisu imali značajan uticaj na uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Na lokaciji izvorišta Ključ, značajno smanjenje koncentracije detektovanih farmaceutika je posledica kolmiranja dna reke Velike Morave, kao i prosečnog udela vode iz reke Velike Morave u bunaru, u proseku oko 30%, tako da se voda u bunaru razblažuje podzemnom vodom iz zaleđa u proseku oko 70 %. Oksičnost podzemnih voda, kao i kratko vreme infiltracije vode od reke do bunara (1-2 dana) nisu imali značajan uticaj na uklanjanje analiziranih farmaceutika, tako da je uklanjanje farmaceutika pretežno usled razblaženja koncentracije detektovanih farmaceutika podzemnom vodom iz zaleđa bunara.

Visoko smanjenje koncentracije detektovanih farmaceutika je zabeleženo i na lokaciji Beogradskog izvorišta, što je posledica izražene horizontalne uslojenosti aluvijalnog akvifera, kao i načina zahvatanja podzemne vode, lateralnim drenovima (drenovi su postavljeni horizontalno u najdubljem vodonosnom sloju aluvijalnog akvifera iznad koga se nalaze slabopropusni slojevi akvifera). Glavni faktor koji utiče na uklanjanje detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije u aluvijonu reke Save je vreme infiltracije podzemne vode od reke do bunara Beogradskog izvorišta (od 100 dana do nekoliko godina).

Može se zaključiti da smanjenje koncentracije detektovanih farmaceutika na svim istražnim lokacijama zavisi od vremena filtracije podzemne vode od reke ka bunarima, udela rečne vode u bunarima, kao i od načina zahvatanja podzemne vode, tako da svako istražno područje predstavlja specifičnu sredinu podzemnih voda sa različitim uslovima strujana podzemnih voda.

Anaerobnost izdani, kao što je to slučaj kod Beogradskog izvorišta i drenažnog sistema Kovin-Dubovac se ne javlja celim tokom podzemne vode od reke do korespondentnih bunara tokom rečne obalske filtracije, tako da su navedeni aluvijalni akviferi reprezentivi višeslojnog filtera sa više faza oksičnosti (rečno dno – područje veće oksičnosti – područje manje oksičnosti – anoksičnost). Zbog navedene činjenice, kao i relativno kratkog vremena filtracije od reke do bunara na izvorištu Ključ (oksična podzemna voda) u toku istraživanja nije precizno utvrđen uticaj oksičnosti sredine na efikasnost uklanjanja farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Određivanje procenta uklanjanja odabranih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije

U sledećoj fazi istraživanja izabrana su četiri farmaceutika (karbamazepin, trimetoprim, diklofenak i metabolit metamizola (4-AAA) N-acetil-4-aminoantipirin), za koje je detaljnije analizirano uklanjanje tokom rečne obalske filtracije. Dobijeni podaci o pojavi odabranih farmaceutika su sistematizovani i statistički je proračunat procenat uklanjanja detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

Na istražnoj lokaciji Beogradskog izvorišta sa blago anoksičnim uslovima u podzemnim vodama, prosečna koncentracija karbamazepina je smanjena za 34 % tokom rečne obalske filtracije u uslovima relativno dugog vremena infiltracije vode od reke ka bunarima (minimalno 100 dana) i bez razblaženja usled infiltracije podzemne vode iz zaleđa. Procenat uklanjanja karbamazepina je oko 70 % u oksičnim uslovima (aluvijon reke Velike Morave) i 35 % u anoksičnim uslovima (aluvijon reke Dunav, ali sa različitim vremenom infiltracije od reke ka bunaru, približno 2 dana za oksičnu sredinu i približno 30-40 dana za anoksičnu sredinu. Može se zaključiti da je karbamazepin najperzistentniji farmaceutik na svim analiziranim lokacijama sa različitim vremenom infiltracije vode od reke do bunara, različitim udelom rečne vode u bunarima i različitim oksičnim/anoksičnim uslovima sredine.

Na lokaciji Beogradskog izvorišta prosečna koncentracija 4-AAA je smanjena za 93 %, usled dužeg vremena infiltracije vode od reke ka bunaru (minimum 100 dana). Na lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac, prosečna koncentracija 4-AAA je smanjena 82 % u anoksičnim uslovima sredine i srednje dugim vremenom infiltracije od reke ka bunarima (30-40 dana), dok je na lokaciji izvorišta Ključ prosečna koncentracija 4-AAA smanjena za 92 % u oksičnim uslovima sredine, ali sa malim udelom rečne vode (u proseku 30 %) i malim vremenom filtracije od reke do bunara (1-2 dana). Na osnovu rezultata istraživanja utvrđeno je da se metabolit metamizola 4-AAA uklanja efikasno u oksičnim i anoksičnim uslovima podzemnih voda tokom rečne obalske filtracije uzimajući u obzir uticaj vremena infiltracije od reke ka bunarima, kao i efekat razblaženja podzemnom vodom iz zaleđa ali postoji indicija boljeg uklanjanja u oksičnim uslovima podzemnih voda.

Trimetoprim koji je podložan procesu degradacije u potpunosti je uklonjen na svim analiziranim lokacijama, ali nije utvrđen uticaj različitih hidrogeološki, hidrodinamičkih i oksičnih/anoksičnih uslova sredine zbog relativno brze degradacije u odnosu na vreme trajanja filtracije vode od reke do bunara.

Prosečna koncentracija diklofenaka se smanjuje za 30 % na lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac, što indicira de je diklofenak relativno postojan u anoksičnim uslovima sredine uz srednje vreme infiltracije od reke do bunara (30-40 dana). Na izvorištu Ključ, gde je procenat razblaženja vode u bunaru, u proseku oko 70 % iz zaleđa, diklofenak se uklonio oko 70 % isto kao i karbamazepin. U slučaju Beogradskog izvorišta diklofenak nije detektovan u uzorcima podzemne, a detektovan je u samo jednom uzorku iz reke Save te se može pretpostaviti da je diklofenak podložan procesu degradacije prilikom dužeg vremena filtracije vode od reke Save do bunara.

Određivanje stepena sorbiranja odabranih farmaceutika na osnovu terenskih eksperimentalnih istraživanja, primenom hidrodinamičkog modela i modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama

U okviru eksperimentalnog dela doktorske disertacije sproveden je terenski traserski eksperiment zajedno sa injektiranjem analiziranih farmaceutika, kako bi se kvantifikovalo sorbiranje u prirodnim uslovima na istražnoj lokaciji drenažnog sistema Kovin-Dubovac. Na osnovu eksperimentalnog dela doktorske disertacije određeni su linearni koeficijenti sorbiranja K_d za analizirane farmaceutike.

Prema rezultatima istraživanja farmaceutici koji se najbrže transportuju u podzemnim vodama su diklofenak i 4-AAA, zatim sledi karbamazepin, dok je trimetoprim imao najmanju brzinu transporta u podzemnim vodama (Tabela 6.2)

Tabela 6.2 Rezultati kašnjenja brzine krive proboja farmaceutika u odnosu na traser (R_d) i linearni koeficijenti K_d sorbiranja za ispitivane farmaceutike na osnovu terenskog eksperimenta

FARMACEUTIK	R_d	K_d (ml/g) Model
Trimetoprim	7.7	0.65
Karbamazepin	2.2	0.135
4-AAA	2	0.09
Diklofenak	1.88	0.075

Na osnovu terenskog eksperimenta dobijen je rezultat o vremenu kašnjenja krive proboja farmaceutika u odnosu na traser (R_d), koji je proračunat na osnovu odnosa vremena dostizanja težišta površine krive proboja izlazne koncentracije. Proračunate vrednosti K_d predstavljaju nov i veoma važan rezultat na osnovu koga se zaključuje da se ispitivani farmaceutici sorbiraju u podzemnim vodama, što je potvrđeno kašnjenjem brzine krive proboja ispitivanih farmaceutika u odnosu na brzinu krive proboja koncentracije trasera. Rezultati potvrđuju da postoji izražen proces sorbiranja.

Frakcija organske materije u podzemnim vodama je zanemariva na lokaciji sprovođenja terenskog eksperimenta te se može zaključiti da u slučaju transporta podzemne vode, fizička sorpcija, kao i ostali mehanizmi sorbiranja (hemisorpcija i jonska izmena) imaju značajan uticaj na ukupan soprcioni potencijal ispitivanih farmaceutika.

Na osnovu terenskog eksperimenta dobijeni su kvalitativni podaci za stepen degradacije ispitivanih farmaceutika. Karbamazepin se ne razgrađuje tokom terenskog eksperimenta, za diklofenak postoji indicija razgradnje na osnovu rezultata eksperimenta, dok se 4-AAA i trimetoprim razgrađuju tokom trajanja terenskog eksperimenta. Precizan stepen razgradnje nije moguće utvrditi zbog relativno kratkog trajanja eksperimenta, malih koncentracija i osetljivosti analitičke metode prilikom analize farmaceutika u uzorcima podzemne vode.

Određivanje stepena degradacije ispitivanih farmaceutika primenom hidrodinamičkog modela i modela transporta na osnovu podataka o stepenu sorbiranja

Na osnovu dovoljnog broja podataka o pojavi farmaceutika u reci Savi i korespondentnom bunaru Beogradskog izvorišta Rb-16, određen je prosečan fluks koncentracije ispitivanih farmaceutika. Dobijeni podaci su iskorišćeni kao ulazni podatak za definisanje modela transporta farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.

U poslednjoj fazi istraživanja definisan je i hidrodinamički model podzemnih voda i model transporta farmaceutika na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda. Brojna projektna dokumentacija Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ kao i rezultati dobijeni u okviru doktorske disertacije su poslužili za definisanje hidrodinamičkog modela podzemnih voda. Korišćenjem podataka dobijenih u prethodnim fazama istraživanja, kao i podataka o linearnim koeficijentima sorbiranja, definisan je model transporta za analizirane farmaceutike, a kalibracijom modela su dobijeni maksimalni (vremenski najduži) periodi poluraspada za analizirane farmaceutike.

Na osnovu rezultata dobijenih primenom modela transporta farmaceutika od reke Save ka korespondentnom bunaru Beogradskog izvorišta Rb-16, utvrđeno je da se trimetoprim i metabolit metamizola razgrađuju u specifičnim lokalnim uslovima, dok je potvrđeno da je karbamazepin najperzistentniji od ispitivanih farmaceutika, tako da nije bilo moguće utvrditi precizno stepen degradacije. Posebno je naglašen uticaj horizontalnih polupropustljivih slojeva koji utiču na vreme filtracije od reke Save do bunara Rb-16, kao i na tok podzemnih voda u prirodnim uslovima što značajno utiče na samoprečišćavajući potencijal za uklanjanje farmaceutika.

Na osnovu rezultata proračuna za Kd zadato na osnovu terenskog eksperimenta, dobija se maksimalan period poluraspada koji u zavisnosti od hidrogeoloških uslova sredine (vremena infiltracije, vodostaj reke Save, režima podzemnih voda, eksploatacija bunara) i faktora koji utiču na biodegradaciju (odnos mikroorganizama prema kiseoniku, hemijski sastav mikroorganizama, redoks uslovi), može biti i kraći od proračunate vrednosti (manje vreme potrebno za degradaciju).

Dobijeni rezultati pokazuju da je određivanje perioda poluraspada u direktnoj vezi sa osetljivošću analitičkih metoda za određivanje koncentracije farmaceutika, zbog veoma malih koncentracija i osetljivosti praga detekcije, kao i sa podacima koji se odnose na formiranje hidrogeološkog modela (granični uslovi).

Drugi bitan faktor je podatak koji se odnosi na koeficijent sorbiranja. Može se videti da za modele transporta za koje je eksperimentalno i terenski određen linearni koeficijent sorbiranja Kd , dobijen znatno drugačiji rezultat.

Zadavanjem Kd na osnovu podataka dobijenih na osnovu terenskog eksperimenta dobijen je maksimalan period poluraspada koji potvrđuje da je došlo do degradacije trimetoprima i 4-AAA. Zadavanjem literaturnih podataka za Kd može se dobiti nekoliko puta veći maksimalni period poluraspada što značajno utiče na procenu kvaliteta vode nakon rečne obalske filtracije. Navedeni podaci su veoma bitni za stanovišta određivanja koncepcije tretmana vode za piće, kao i za formiranje zona sanitarne zaštite i predviđanje mogućeg antropogenog zagađenja.

Dobijeni maksimalni periodi poluraspada mogu poslužiti kao polazna osnova za definisanje budućih modela transporta farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Zadavanjem dobijenog maksimalnog perioda poluraspada, moguće je predvideti najnepovoljniji scenario sa stanovišta zaštite kvaliteta podzemne vode izvorišta. U slučaju da je u realnim uslovima (specifični uslovi na istražnoj lokaciji) period poluraspada povoljniji (manje vreme neophodno za degradaciju supstance) u odnosu na rezultat dobijen u okviru doktorske disertacije, kvalitet podzemne vode nakon obalske filtracije će biti bolji od projektovanog na osnovu modela transporta.

U R. Srbiji pa i u Evropi do sada nema podataka za period poluraspada analiziranih farmaceutika na osnovu rezultata simulacije modela transporta farmaceutika tokom rečne obalske filtracije. Na osnovu rezultata u okviru doktorske disertacije po prvi put su dobijeni novi rezultati na bazi kompleksnih hidrogeološko – hidrauličkih – analitičkih ispitivanja i monitoringa prisutnosti farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama, kao i na osnovu kompleksnih matematičkih modela transporta farmaceutika u podzemnim vodama.

Dobijeni rezultati mogu se primeniti prilikom projektovanja linije tretmana vode za piće kao i prilikom određivanja zaštitnih zona izvorišta primenom modela transporta podzemnih voda i modela transformacije kvaliteta farmaceutika. Osnovni elementi koji utiču na postavku metode rečne obalske filtracije su: vreme filtracije vode od reke do bunara, udeo rečne vode u bunaru, oksidni uslovi sredine, način zahvatanja podzemne vode, sorbiranje i degradacija supstance.

Na osnovu rezultata istraživanja analiziran je uticaj sorbiranja i degradacije ispitivanih farmaceutika na konačan kvalitet vode na bunaru. Na osnovu terenskog eksperimenta i modela transporta podzemnih voda i transporta farmaceutika dobijeni su podaci za linearne koeficijente sorbiranja Kd i podaci o potencijalu za degradaciju koji se mogu koristiti za buduće postavke i zaštitu izvorišta podzemnih voda.

Na osnovu rezultata celokupnog istraživanja u okviru doktorske disertacije dobijeni su podaci koji su poslužili za analizu samoprečišćavajućeg potencijala aluvijalnih podzemnih voda za uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije, kao i primenu dobijenih podataka u praksi prilikom definisanja linije tretmana vode za piće od reke ka bunarima.

7. LITERATURA

- Antonio M., Locatelli F., Sodr  F.F., Jardim W.F. (2011) Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry , Archives of Environmental Contamination and Toxicology 60, pp. 385–393, doi: 10.1007/s00244-010-9550-1.
- Alexy R., K mpel T., K mmerer K. (2004) Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test, Chemosphere 57 (6), pp. 505-512, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.06.024
- Alidina M., Shewchuk J., Drewes J.E. (2015) Effect of temperature on removal of trace organic chemicals in managed aquifer recharge systems, Chemosphere 122, pp. 23–31, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.10.064.
- Al-Rifai J.H., Khbbaz H., Schäfer I.A. (2011) Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems, Separation and Purification Technology 77, pp. 60–67, doi: 10.1016/j.seppur.2010.11.020.
- Appelo C.A.J., Postma D. (2005) Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema Publishers, Lieden, Netherland, ISBN: 04-1536-421-3.
- Atkins P., de Paula J. (2006) Atkinns Physical Chemistry- 8th edition, Oxford University Press, Oxford, New York, ISBN: 9780198700722.
- Behera S.K, Kim H.W., Oh J.E., Park H.S. (2011) Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, Science of Total Environment 409, pp. 4351–4360, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.015.
- Bertelkamp C., Reungoat J., Cornelissen E.R., Singhal N., Reynisson J., Cabo A.J., van der Hoek J.P., Verliefe A.R.D. (2014) Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: A laboratory column study, Water Research 52, pp. 231-241, doi:10.1016/j.watres.2013.10.068.
- Bear J. (1972) Dynamics of Fluids in Porous Media, American Elsevier, New York, ISBN: 9780486656755
- Bulut E., Ozacar M., Sengil I.A. (2008) Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, Microporous and Mesoporous Materials 115, pp. 234-246, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.01.039.
- Bradley P.M., Barber L.B., Duris J.W., Foreman W.T., Furlong E.T., Hubbard L.E., Hutchinson K.J., Keefe S.H., Kolpin D.W. (2014) Riverbank filtration potential of pharmaceuticals in a wastewater-impacted stream, Environmental Pollution 193, pp. 173-180. doi: 10.1016/j.envpol.2014.06.028.
- Bueno M.J., Gomez M.J., Herrera S., Hernando M.D., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2012) Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring, Environmental Pollution 164, pp. 267-273. doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038.

Burke V., Greskowiak J., Asmuß T., Bremermann R., Taute T.G. (2014) Temperature dependent redox zonation and attenuation of wastewater-derived organic micropollutants in the hyporheic zone, *Science of the Total Environment* 482–483, pp. 53–61, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.098.

Burke V., Treumann S., Duennbier U., Greskowiak J., Massmann G. (2013) Sorption behavior of 20 wastewater originated micropollutants in groundwater — Column experiments with pharmaceutical residues and industrial agents, *Journal of Contaminant Hydrology* 154, pp. 29–41, doi: 10.1016/j.jconhyd.2013.08.001.

Burkhardt P.H. (2011) Linking Water Quality to Human Health and Environment: The Fate of Micropollutants, Institute for Water Policy, Singapore, Working Paper Series, <http://lkyspp.nus.edu.sg/iwp/>.

Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239, pp. 229–46. doi: doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020.

Boreli M. (1981) Doprinis problemu proračuna kvaliteta podzemnih voda, Građevinski fakultet, Beograd, 1981.

Cabeza Y., Candela L., Ronen D., Teijon G. (2012) Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain), *Journal of Hazardous Material* 239 - 240, pp. 32-39, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.032.

Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O., Kroiss H. (2005) The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, *Water Research* 39, pp. 97-106. doi: 10.1016/j.watres.2004.08.036.

de Jongh C.M., P., Kooij J.F., de Voogt P., ter Laak T. (2012) Screening and human health risk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surface waters and drinking water, *Science of the Total Environment* 427-428, pp. 70–77, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.010.

Daneshvar A., Svanfelt J., Kronberg L., Prévost M., Weyhenmeyer G.A. (2010) Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river–lake system, *Chemosphere* 80, pp. 301–309, 10.1016/j.chemosphere.2010.03.060.

Derx J., Blaschke A.P., Farnleitner A.H., Pang L., Blöschl G., Schijven J.F. (2013) Effects of fluctuations in river water level on virus removal by bank filtration and aquifer passage — A scenario analysis, *Journal of Contaminant Hydrology* 147, pp. 34–44, doi: 10.1016/j.jconhyd.2013.01.001.

Delle Sita A. (2000) Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A Review, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30 (1), pp. 187–439, doi: 10.1063/1.1347984.

Dimkić M., Keckarević D. (1990) Quantification of selfpurification processes in aquifers as a physico-biochemical process, X symposium of Yugoslavian society for hidrological research, Sarajevo, Bosna and Herzegovina, October 09-13: 467-479.

Dimkić, M. (1997) Izveštaj o rezultatima atesta na izvorištu podzemnih voda "Mediana", Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi", Beograd, Srbija.

Dimkić M. (2007) Samoprečišćavajući efekti filtracije podzemnih voda, Monografija, Izdavač „Zadužbina Andrejević“, ISBN:978 86 7244 629 6, Beograd, Srbija, pp. 252.

Dimkić A. M., Brauch H-J., Kavanaugh M. (2008a) Groundwater management in large river basins, ed. by Dimkić A. M., Brauch H-J., Kavanaugh M., IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK. Retrieved from www.iwapublishing.com. pp. 690.

Dimkić M., Đurić D., Milovanović M. (2008b) Odnos graničnih vrednosti parametara kvaliteta podzemne vode prema zaštićenim zonama za intergranularne akvifere, *Voda i sanitarna tehnika* 38(3), pp. 19-36, ISSN 0350-5049.

Dimkić M., Pusić M., Vidovic D., Petković A., Boreli-Zdravković D., (2011a) Several natural indicators of radial well ageing at the Belgrade groundwater source, part 1, *Water Science and Technology*, 63 (11), pp. 2560-2566, doi: 10.2166/wst.2011.590.

Dimkić M., Pušić M., Vidović, D., Filipović N., Isailović V, Majkić B. (2011b) Numerical model assessment of radial-well aging, *ASCE Journal of computing in civil engineering*, 25 (1), pp. 43-49, doi: 10.1061/(ASCE)CP.1943-5487.0000063.

Dimkić M., Đurić D., Milovanović M., Laušević M., Jevtić G., Petković A. (2011c) Natural Attenuation of Emerging Pharmaceuticals by Bank Filtration in Addressing Regional Groundwater Management Issues, *Water Research and Management*, 1(1), pp. 29-45, ISSN 2217-5237.

Dimkić M., Pušić M., Obradović V., Kovačević S. (2012) The effect of certain biochemical factors on well clogging under suboxic and mildly anoxic conditions, *Water Science and Technology* 65(12), pp 2206-2212, doi: 10.2166/wst.2012.129.

Dimkić M., Ranković V., Filipovic J., Stojanovic N.D., Isailovic V.B., Pušić M., Kojić M. (2013) Modeling of radial well lateral screens using 1D finite elements, *Journal of hydroinformatics* 15 (2), pp. 405-415, doi: 10.2166/hydro.2012.008.

Dimkić M., Pušić M. (2014) Correlation Between Entrance Velocities, Increase in Local Hydraulic Resistances and Redox Potential of Alluvial Groundwater Sources, *Water Research and Management* 4 (1), pp. 3-23.

de Jesus Gaffney V., Almeida C., Rodrigues A., Ferreira E., Benoliel M.J., Cardoso V.V. (2015) Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment, *Water Research* 72, pp. 199–208, doi: 10.1016/j.watres.2014.10.027.

Díaz-Cruz M.S., Barceló D. (2008) Trace organic chemicals contamination in ground water recharge, *Chemosphere* 72, pp. 333-342. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.031.

Dotlić M., (2015) Proračun podzemnog toka metodom konačnih zapremina, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Matematički Fakultet, Beograd, UDK: 519.63:556.3(043.3), http://poincare.matf.bg.ac.rs/~matf/Doktorske_disertacije/Dotlic_Milan_disertacija.pdf

EC- European Commission, Groundwater Protection in Europe (2016), ISBN 978-92-79-09817-8.

Feldmann D.F., Zuehlke S., Heberer T. (2008) Occurrence, fate and assessment of polar metamizole (dipyrone) residues in hospital and municipal wastewater, *Chemosphere* 9, pp 1754-1764, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.11.032.

Foo K.Y., Hameed B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156, pp. 2–10, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

Freeze R. A., Cherry J. A. (1979) *Ground Water*; Prentice-Hall, USA, ISBN:0-13-365312-9.

Fram S.M. i Belitz K. (2011) Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California, *Science of the Total Environment* 409, pp. 3409–3417, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.053.

Eggen T., Moeder M., Arukwe A. (2012) Municipal landfill leachates: a significant source for new and emerging pollutants, *Science of Total Environment* 408, pp. 5147-5157. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.049.

Ginebreda A., I. Muñoz M. L., de Alda R., Brix J., López D., Barceló D. (2010). "Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain)" *Environment International* 36 (2) pp. 153-162, doi: 10.1016/j.envint.2009.10.003.

Gleick P. H (1996) Water resources. In *Encyclopedia of Climate and Weather*, ed. by Schneider S. H., Oxford University Press, New York, 2, pp. 817-823.

Glassmeyer S.T., Kolpin D.W., Furlong T.E., Focazio M.J. (2008) *Environmental Presence and Persistence of Pharmaceuticals An Overview*, ed. By Aga D.S., CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 334872742, pp. 3-51, ISBN 978-1-4200-5232-9

Gómez M.J., Sirtori C., Mezcuca M., Fernández-Alba A.R., Agüera A. (2008) Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products, *Water Research* 42. Pp. 2698–2706, doi: 10.1016/j.watres.2008.01.022.

Gracia-Lor E., Sancho J.V., Serrano R., Hernández F. (2012) Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia, *Chemosphere* 87, pp. 453–462. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.12.025.

Gracia-Lor E., Ibáñez M., Zamora T., Sancho V.J., Hernández F. (2014) Investigation of pharmaceutical metabolites in environmental waters by LC-MS/MS, *Environmental Science and Pollution Research* 21, pp. 5496–5510, doi: 10.1007/s11356-013-2464-5.

Grünheid S., Amy G., Jekel M. (2005) Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge, *Water Research* 39 (14), pp. 3219–3228, doi: 10.1016/j.watres.2005.05.030.

Hamann E., Stuyfzand P., Greskowiak J., Timmer H., Massmann G. (2016) The fate of organic micropollutants during long-term/long-distance river bank filtration, *Science of the Total Environment* 545–546, pp. 629–640, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.057.

Heberer T. (2002) Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water, *Journal of Hydrology* 266, pp. 175-189. doi: 10.1016/S0022-1694(02)00165-8.

Heberer T., Massmann G., Fanck B., Taute T., Dünnbier U. (2008) Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration, *Chemosphere* 73, pp. 451-460, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.056.

Hiscock K.M., Grischek T. (2002) Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hydrology* 266, pp. 139-44. doi: 10.1016/S0022-1694(02)00158-0.

Hoppe-Jones C., Oldham G., Drewes J.E. (2010) Attenuation of total organic carbon and unregulated trace organic chemicals in U.S. riverbank filtration systems, *Water Research* 44, pp. 4643-4659, doi: 10.1016/j.watres.2010.06.022.

Igrutinović, D., Dimkić M. (1987) Idejno rešenje sanacije uticaja fenola na izvorište podzemne vode u Kraljevu, Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi", Beograd, Srbija.

Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D. (2010) Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Research* 45, pp. 1165 -1176, doi: 10.1016/j.watres.2010.11.010.

Jiang J., Zhou Z., Sharma V. K. (2013) Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views, *Microchemical Journal* 110, pp. 292-300. doi: 10.1016/j.microc.2013.04.014.

Jones O.A., Voulvoulis N., Lester J.N. (2002) Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals, *Water Research* 36, pp. 5013-5022, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00227-0.

Joss A., Keller E., Alder A.C., Göbel A., McArdell C.S., Ternes T.A. (2005) Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Research* 39, pp. 3139-3152, doi: 10.1016/j.watres.2005.05.031.

Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J. (2009) The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Research* 43, pp. 363-380, doi: 10.1016/j.watres.2008.10.047.

Kaštelan-Macan M., Ahel M., Horvat A.J.M., Jabučar D., Jovančić P. (2007) Water resources and waste water management in Bosnia and Herzegovina, Croatia and the State Union of Serbia and Montenegro, *Water Policy* 9, pp. 319-43, doi: 10.2166/wp.2007.003.

Kahle M., Buerge I.J., Müller M.D., Poiger T. (2009) Hydrophilic anthropogenic markers for quantification of wastewater contamination in ground- and surface water, *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, pp. 2528-2536, doi: 10.1897/08-606.1.

Käss, W., Behrens H., (1998) *Tracing Techniques in Geohydrology*, Brookfield, VT: A. A. Balkema, Rotterdam.

Kima S.D, Choa J., Kima I.S., Vanderford J.B., Snyder A.S. (2007) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste water, *Water Research* 41, pp. 1013-1021, doi: 10.1016/j.watres.2006.06.034.

Kodešová R., Grabic R., Kočárek M., Klement A., Golovko O., Fér M., Nikodema A., Jakšík O. (2015) Pharmaceuticals' sorptions relative to properties of thirteen different soils, *Science of the Total Environment* 511, pp. 435–443, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.088.

Kovačević S., Radišić M., Laušević M., Dimkić M. (2017) Occurrence and behavior of selected pharmaceuticals during riverbank filtration in the republic of Serbia, *Environmental Science and Pollution Research*, doi:10.1007/s11356-016-7959-4.

Kühn W., Müller U. (2000) Riverbank filtration – an overview, *Journal AWWA* 92(12), pp. 60-69.

Kühn W., Müller U. (2006) Exportorientierte F&E auf dem Gebiet der Wasserver- und entsorgung. Teil I: Trinkwasser, Band 2, Leitfaden. DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe, Eigenverlag.

Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward R.S. (2012) Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence, *Environmental Pollution* 163, pp. 287-303. doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.

Laws B., Dickenson E., Johnson T., Snyder D., Drewes J. (2011) Attenuation of contaminants of emerging concern during surface-spreading aquifer recharge, *Science of The Total Environment* 409 (06), pp. 1087–1094, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.11.021.

Lin K., Gan J. (2011) Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils, *Chemosphere* 83, pp. 240–246, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.083.

Loos R., Carvalho R., António D.C., Comero S., Locoro G., Tavazzi S. (2013) EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Research* 47, pp. 6475–6487, doi: 10.1016/j.watres.2013.08.024.

López-Serna R., Jurado A., Vázquez-Suñé E., Carrera J., Petrović M., Barceló D. (2013) Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain, *Environmental Pollution* 174, pp. 305-315, doi: 10.1016/j.envpol.2012.11.022.

Luo Y., Guo W., Hao H., Duc L., Ibney F., Zhang J., Liang S. (2014) A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 473-474: 619–641. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

Massmann G., Greskowiak J., Dünnbier U., Zuehlke S., Knappe A., Pekdeger A. (2006) The impact of variable temperatures on the redox conditions and the behavior of pharmaceutical residues during artificial recharge, *Journal of Hydrology* 328, pp. 141– 156, doi: 10.1016/j.jhydrol.2005.12.009.

Massmann G., Dünnbier U., Heberer T., Taute T. (2008) Behaviour and redox sensitivity of pharmaceutical residues during bank filtration – Investigation of residues of phenazone-type analgesics, *Chemosphere* 71, pp. 1476–1485, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.12.017.

Martínez Bueno M.J., Agüera A., Gómez M.J., Hernando M.D., García-Reyes J.F., Fernández-Alba A.R. (2007) Application of liquid chromatography/ quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater, *Analytical Chemistry* 79, pp. 9372–9384, doi: 10.1021/ac0715672.

Maeng S.K., Ameda E.A., Sharma S.K., Grützmacher G., Amy G.L. (2010) Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge, *Water Research* 44 (11), pp. 4003-4014, doi: 10.1016/j.watres.2010.03.035.

Ma Y., Li M., Wu M., Li Z., Liu X. (2015) Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge, *Science of the Total Environment* 518–519, pp. 498–506, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.100.

Mazahirali A., Shewchuk J., Drewes J. (2015) Effect of temperature on removal of trace organic chemicals in managed aquifer recharge systems, *Chemosphere* 122, pp. 23–31, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.10.064.

Mendoza A., López de Alda M., González-Alonso S., Mastroianni N., Barceló D., Valcárcel Y. (2014) Occurrence of drugs of abuse and benzodiazepines in river waters from the Madrid Region (Central Spain), *Chemosphere* 95, pp. 247–255, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.085

Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A. (2010) Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment, *Environmental Pollution* 158, pp. 3462 - 3471. doi: 10.1016/j.envpol.2010.08.009

Miège M., Choubert J.M., Ribeiro L., Eusèbe M., Coquery M. (2009) Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results, *Environmental Pollution* 157, pp. 1721–1726, doi: 10.1016/j.envpol.2008.11.045.

Mompelat S., Le Bot B., Thomas O. (2009) Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environment International* 35, pp. 803–814, doi: 10.1016/j.envint.2008.10.008.

Moldovan Z. (2006) Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania, *Chemosphere* 64, pp. 1808–1817, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.003.

Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H. (2007) Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Research* 41, pp. 4373–4382.

Nikolaou A., Meric S., Fatta D. (2007) *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, pp.1225–1234, doi: 10.1007/s00216-006-1035-8.

Pal A., Gin K.Y., Lin A.Y., Reinhard M. (2010) Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Science of Total Environment* 408, pp. 6062-6069. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.09.026.

Patterson B.M., Shackleton M., Furness A.J., Bekele E., Pearce J., Linge K.L., Buseti F., Spadek T., Toze S. (2011) Behaviour and fate of nine recycled water trace organics during managed aquifer recharge in an aerobic aquifer, *Journal of Contaminant Hydrology* 122, pp. 53–62, doi:10.1016/j.jconhyd.2010.11.003.

Pérez D., Barceló D., (2008) *Advances in the Analysis of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment*, ed. By Aga D.S., CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742, pp. 53-80, ISBN 978-1-4200-5232-9.

Peng X., Ou W., Wang C., Wang Z., Huang Q., Jin J., Tan J. (2014) Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China, *Science of the Total Environment* 490, pp. 889–898, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.068.

Petrović M., Škrbić B., Živančev J., Ferrando-Climent L., Barcelo D. (2014) Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole–linear ion trap in different types of water in Serbia, *Science of the Total Environment* 468-469, pp. 415-428. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.079.

Petrović M., Barceló D. (2007) *Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle*. Amsterdam: Wilson & Wilson's, ISBN:978-0-444-53052-3; pp. 529-558.

Patrolecco L., Capri S., Ademollo N. (2015) Occurrence of selected pharmaceuticals in the principal sewage treatment plants in Rome (Italy) and in the receiving surface waters, *Environmental Science and Pollution Research* 22, pp. 5864–5876. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.079.

Papageorgiou P., Kosma C., Lambropoulou D. (2016) Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece, *Science of the Total Environment* 543, pp. 547-569. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.047.

Pal A., Yew-Hoong Gin H., Yu-Chen Lin A., Reinhard M. (2010) Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Science of the Total Environment* 408, pp. 6062–6069, 10.1016/j.scitotenv.2010.09.026.

Pušić M. (1996) *Dinamika podzemnih voda*, Rudarsko geološki fakultet, Balby international, Beograd, pp. 163-178. ISBN:86-80887-78-1.

Pušić M., Dimkić M. (2016.) *Application of a 3D Model to Determine Design Criteria for Radial Wells at Belgrade's Groundwater Sources*, IWA Specialist Groundwater Conference, 09-11 June, Belgrade, Serbia, ISBN 978-86-82565-46-8, Publisher: Jaroslav Černi Institute for the Development of Water Resources, pp. 102-108.

Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("Sl. list SRJ", br. 42/98 i 44/99), S.R. Jugoslavija, 1999.

Pravilnik o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda (Službeni glasnik RS", broj 30/10), Srbija, 2010.

Pravilnik o načinu određivanja i održavanja zona sanitarne zaštite izvorišta (Službeni glasnik SRS br. 92/08), Srbija, 2008.

Ptak, T., Schmid, G. (1996) Dual-tracer transport experiments in a physically and chemically heterogeneous porous aquifer: Effective transport parameters and spatial variability, *Journal of Hydrology*, 183(1-2), pp. 117–138, doi:10.1016/S0022-1694(96)80037-0.

Ptak, T., Piepenbrink, M., Martac, E. (2004) Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport—a review of some recent developments, *Journal of Hydrology* 294, pp. 122–163, doi: 10.1016/j.jhydrol.2004.01.020.

Qi W., Singer H., Berg M., Müller B., Pernet-Coudrier B., Liu H., Qu J. (2015) Elimination of polar micropollutants and anthropogenic markers by wastewater treatment in Beijing, China, *Chemosphere* 119. Pp. 1054–1061, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.027.

Ray C., Melin G., Linsky R.B. (2002) *Riverbank filtration*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Radjenovic J., Petrovic M., Barcelo D. (2009) Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Research* 43, pp. 831 – 841. doi: 10.1016/j.watres.2008.11.043.

Radović T., Grujić S., Dujaković N., Radišić M., Vasiljević T., Petković A., Boreli-Zdravkovic Đ., Dimkić M., Laušević M. (2012) Pharmaceutical residues in the Danube River Basin in Serbia - a two-year survey. *Water Science and Technology* 66 (2), pp. 659-665 doi: 10.2166/wst.2012.225.

Radović T., Grujić S., Petković A., Dimkić M., Laušević M. (2015) Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia, *Environmental Monitoring and Assessment* 187, pp. 4092. doi: 10.1007/s10661-014-4092-z.

Radović T., Grujić S., Kovačević S., Laušević M., Dimkić M. (2016) Sorption of selected pharmaceuticals and pesticides on different river sediments, *Environmental Science and Pollution Research* 23 (24), pp. 25232–25244, doi:10.1007/s11356-016-7752-4.

Radovanović S., (1897) "Podzemne vode", Srpska Književna Zadruga, Beograd, Republika Srbija.

Reinthal F.F., Posch J., Feierl G., Wüst G., Haas D., Ruckebauer G., Manscher F., Marth E. (2003) Antibiotic resistance of E. coli in sewage and sludge. *Water Research* 37, pp. 1685. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00569-9

Republički zavod za statistiku, (2012) *Statistički godišnjak Republike Srbije*, ISSN 0354-4206.

Republički zavod za statistiku, (2016) *Statistički godišnjak Republike Srbije*, ISSN 0354-4206.

Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.A., Prados-Joya G., Ocampo-Pérez R. (2013) Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere* 93, pp. 1268–1287, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.

Röhrich M., Krisam J., Weise U., Kraus U.R., Düring R.A. (2009) Elimination of Carbamazepine, Diclofenac and Naproxen from Treated Wastewater by Nanofiltration, *Clean – Soil Air Water* 37 (8), pp 638–641. doi: 10.1002/clen.200900040.

Rodriguez D.M., *Tracing Micropollutants during Riverbank Filtration under Restored and Non-Restored Conditions at River Thur*, Master Thesis, Environmental Sciences MSc, Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, Swiss Federal Institute for Technology, 2010.)

Rogers H.R. (1996) Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges, *Science of Total Environment* 185, pp. 3–26, doi: 10.1016/0048-9697(96)05039-5.

Sangster M.Y., Urosevic N., Mansfield J.P., Mackenzie J.S., Shellam G.R. (1994) "Mapping the Flv locus controlling resistance to flaviviruses on mouse chromosome 5." *Journal of virology* 68 (1), pp. 448-452.

Sacher F., Lange T.F., Brauch H.J., Blankenhorn I. (2001) Pharmaceuticals in groundwaters Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany, *Journal of Chromatography A*, 938, pp. 199–210, doi: 10.1016/S0021-9673(01)01266-3.

Salgado R., Marques R., Noronha J.P., Carvalho G., Oehmen A., Reis M.A.M. (2012) Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant, *Environmental Science and Pollution Research* 19, pp. 1818–1827. doi: 10.1007/s11356-011-0693-z.

Schmidt K. (1988) Pufferwirkung der Untergrundpassage – Leistungsfähigkeit und Grenzen der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung bei der Eliminierung von Schadstoffen, *Gewässerschutz Wasser Abwasser* 109, pp. 181-194.

Schmidt C.K., Lange F.T., Brauch H.-J. (2006) Assessing the impact of local boundary conditions on the fate of organic micropollutants during underground passage, in *Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes*, edited by R. Gimbel, N.J.D. Graham, and M.R. Collins, IWA Publishing, London.

Schmidt C.K., Lange F.T., Brauch H.J. (2007) Characteristics and evaluation of natural attenuation processes for organic micropollutant removal during riverbank filtration, *Water Science & Technology: Water Supply*, 7(3), pp. 1-7, doi: 10.2166/ws.2007.060.

Scheytt T., Mersmann P., Lindstädt R., Heberer T. (2005) Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments, *Chemosphere* 60, pp. 245–253, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.042.

Scheytt T., Mersmann P., Heberer T. (2006) Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments, *Journal of Contaminant Hydrology* 83, pp. 53– 69, doi: 10.1016/j.jconhyd.2005.11.002.

Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Fan Q. (2010) Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China, *Water Research* 44, pp. 417–426, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.010.

Sukul P., Lamshöft M., Zühlke S., Spiteller M. (2008) Sorption of sulfadiazine in soil and soil–manure systems, *Chemosphere*, 73, pp.1344–1350, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.066.

Suárez S., Lema J.M., Omil F. (2010) Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions, *Water Research* 44, pp. 3214–3224, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.040.

Sutton D.J., Kabala Z.J., Schaad D.E., Ruud N.C., (2000) The dipole-flow test with a tracer: a new single-borehole tracer test for aquifer characterization, *Journal of Contaminant Hydrology* 44, pp. 71–101, doi: 10.1016/S0169-7722(00)00083-8.

Sudhakaran S., Lattemann S., Amy G.L. (2013) Appropriate drinking water treatment processes for organic micropollutants removal based on experimental and model studies — a multi-criteria analysis study, *Science of Total Environment* 442, pp. 478–88. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.09.076.

Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclús H., Ferrero G., Comas J., Rodriguez-Roda I. (2010) Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems, *Desalination* 250, pp. 653–659. doi: 10.1016/j.desal.2009.06.073.

Schaider L.A., Rudel R.A., Ackerman J.M., Dunagan S.C., Brody J.G. (2014) Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer, *Science of Total Environment* 468–469, pp. 384–393, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.067.

Sprenger C., Lorenzen G., Hülshoff I., Grützmacher G., Ronghang M., Pekdeger A. (2011) Vulnerability of bank filtration systems to climate change, *Science of the Total Environment* 409, pp. 655–663. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.11.002.

Stamm C., Alder A.C., Fenner K., Hollender J. (2008) Spatial and Temporal Patterns of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review, *Geography Compass* 2 (3), pp. 920–955, doi: 10.1111/j.1749-8198.2008.00104.x.

Strategija upravljanja vodama Republike Srbije (2016) Vlada Republike Srbije Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine.

Storck F.R., Schmidt C.K., Lange F.T., Henson J.W., Hahn K. (2012) Factors controlling micropollutant removal during riverbank filtration, *Journal of American Water Works Association* 4 (12), pp. 643–652. doi: 10.5942/jawwa.2012.104.0147.

Tamtam F., Mercierb F., Le Botb B., Eurinc J., Tuc Dinh Q., Clément M., Chevreuil M. (2008) Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions, *Science of the Total Environment* 393, pp. 84–95, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.12.009.

Ternes T. (1998) Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers, *Water Research* 32, pp. 3245–3260, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00099-2.

Ternes T., Bonerz M., Schmidt T. (2001) Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 938, pp. 175–185, doi: 10.1016/S0021-9673(01)01205-5.

Ternes T. (2007) The occurrence of micropollutants in the aquatic environment: a new challenge for water management, *Water Science and Technology* 55(12), pp. 327–332, . doi: 10.2166/wst.2007.428.

Teijon G., Candela L., Tamoh K., Molina-Díaz A., Fernández-Alba A.R. (2010) Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain), *Science of the Total Environment* 408, pp. 3584–3595, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.041.

Tambosi J.L., de Sena R.F., Favier M., Gebhardt W., José H.J., Schröder H.F., de Fátima Peralta Muniz Moreira R., Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes, *Desalination* 261, pp. 148–156. doi: 10.1016/j.desal.2010.05.014.

Theis C.V. (1935) The relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using groundwater storage, *American Geophysical Union Transnational*, vol. 16, pp. 519–524.

Tran N.H., Urase T., Thao Ta T. (2014) A Preliminary Study on the Occurrence of Pharmaceutically Active Compounds in Hospital Wastewater and Surface Water in Hanoi, Vietnam, *Clean – Soil, Air, Water* 42 (3), pp. 267–275, doi: 10.1002/clen.201300021.

Ternes T.A., Stumpf M., Müller J., Haberer K., Wilken R.D., Servos M. (1999) Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-1. Investigations in Germany, Canada, and Brazil, *Science of Total Environment*, 225, pp. 81-90. doi:10.1016/S0048 9697(98)00334-9.

Ternes T.A., Joss A., Siegrist H. (2004) Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment, *Environmental Science & Technology* 38 (20), pp. 392A–399A, doi: 10.1021/es040639t.

Terzić S., Senta I., Ahel M., Gros M., Petrović M., Barcelo D., Müller J., Knepper T., Martí I., Ventura F., Jovančić P., Jabučar D. (2008) Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region, *Science of the Total Environment* 399, pp. 66-77. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.03.003.

UNESCO – United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (2003) *Water for People, Water for Life*” United Nations World Water Development Report, Part II: A look at the world’s freshwater resources.

Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovi za njihovo dostizanje (Sl. Glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016), Srbija, 2016.

Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovi za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012) Srbija, 2012.

Wang Y., Wang Q., Hu L., Lu G., Li Y. (2015) Occurrence of estrogens in water, sediment and biota and their ecological risk in Northern Taihu Lake in China, *Environmental Geochemistry and Health* 37, pp. 147–156. doi: 10.1007/s10653-014-9637-0.

Watkinson A.J., Murby E.J., Kolpine D.W., Costanzo S.D. (2009) The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, *Science of The Total Environment* 407, pp. 2711–2723, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.059.

Weber W. J., (1972) *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons, Interscience, New York, ISBN: 978-0471924357.

Wiegel S., Aulinger A., Brockmeyer R., Harms H., Löffler J., Reincke H., Schmidt R., Stachel B., von Tümpling W., Wanke A. (2004) Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries, *Chemosphere* 57, pp. 107–126, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.05.017.

Wiese B., Massmann G., Jekel M., Heberer T., Dünnebier U., Orlikowski D., Grützmacher G. (2011) Removal kinetics of organic compounds and sum parameters under field conditions for managed aquifer recharge, *Water Research* 45, pp. 4939–4950, doi: 10.1016/j.watres.2011.06.040.

Wolf L., Zwiener C., Zemann M. (2012) Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks, *Science of Total Environment* 430, pp. 8-19, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.059.

Wu C., Witter J.D., Spongberg A.L., Czajkowski K.P. (2009) Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin, *Water Research* 43, pp. 3407–3416, doi: 10.1016/j.watres.2009.05.014.

Wu M., Xiang J., Que C., Chen F., Xu G. (2015) Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China, *Chemosphere* 138, pp. 486–493, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.002.

Valhondo C., Carrera J., Ayora C., Tubau I., Martinez-Landa L., Nödler K., Licha T. (2015) Characterizing redox conditions and monitoring attenuation of selected pharmaceuticals during artificial recharge through a reactive layer, *Science of the Total Environment* 512–513, pp. 240–250, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.01.030.

Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E. (2012) Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review, *Science of the Total Environment* 429, pp. 123–155. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028.

Vulliet E., Cren-Olivé C. (2011) Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption, *Environmental Pollution* 159, pp. 2929–2934, doi: 10.1016/j.envpol.2011.04.033.

Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. (2007) Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland, *Water Research* 41, pp. 1001–1012, doi: 10.1016/j.watres.2006.12.017.

Vidovic D., Dotlic M., Pokorni B. (2014) W.O.D.A solver, <http://www.sourceforge.net/projects/wodasolver/>

Xu J., Wu L., Chang A.C. (2009) Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils, *Chemosphere* 77, pp. 1299–1305, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.09.063.

Yu Y., Liu Y., Wu L. (2013) Sorption and degradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in soils, *Environmental Science and Pollution Research* 20, pp. 4261–4267, doi:10.1007/s11356-012-1442-7.

Yu T.S., Yu-Chen Lin A., Panchangam S.C., Hong P-K.A., Yang P-Y., Lin C-F. (2011) Biodegradation and bio-sorption of antibiotics and non-steroidal anti-inflammatory drugs using immobilized cell process, *Chemosphere* 84, pp. 1216–1222, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.045.

Yang X., Flowers R.C., Weinberg H.S., Singer P.C. (2011) Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant, *Water Research* 45, pp. 5218–5228. doi:10.1016/j.watres.2011.07.026.

Yang B., Ying G.G., Zhao J.L., Liu S., Zhou L.J., Chen F. (2012) Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents, *Water Research* 46, pp. 2194–2204. doi: 10.1016/j.watres.2012.01.047.

Yan Q., Zhang Y.X., Kang J., Gan X.M., Xu-Y P., Guo J.S., Gao X. (2015) A Preliminary Study on the Occurrence of Pharmaceutically Active Compounds in the River Basins and Their Removal in Two

Conventional Drinking Water Treatment Plants in Chongqing, China, *Clean – Soil, Air, Water* 43 (6), pp. 794–803, doi: 10.1002/clen.201400039.

Zakon o vodama (“Službeni Glasnik RS br. 30/2010”).

Zakon o lekovima i medicinskim sredstvima („Sl. gl. RS“, br. 30/2010 i 107/2012), Srbija, 2012.

Zuehlke S., Duennbier U., Heberer T. (2004) Determination of Polar Drug Residues in Sewage and Surface Water Applying Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 76, pp. 6548-6554, doi: 10.1021/ac049324m.

Zuehlke S., Duennbier U., Heberer T. (2007) Investigation of the behavior and metabolism of pharmaceutical residues during purification of contaminated ground water used for drinking water supply, *Chemosphere* 69 (11), pp. 1673-1680, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.020.

Zemann M., Wolf L., Pöschko A., Schmidt N., Sawarieh A., Seder N., Tiehm A., Hötzl H., Goldscheider N. (2014) Sources and processes affecting the spatio-temporal distribution of pharmaceuticals and X-ray contrast media in the water resources of the Lower Jordan Valley, Jordan, *Science of the Total Environment* 488–489, pp. 100–114, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.063.

Zearley T.L., Summers R.S., (2012) Removal of trace organic micropollutants by drinking water biological filters. *Environmental Science and Technology* 46, pp. 9412-9419, doi: 10.1021/es301428e.

SPISAK SLIKA:

Slika 2.1. Različiti putevi dospevanja farmaceutika u životnu sredinu (Heberer, 2002; Díaz-Cruz i Barceló 2008; Dimkić i dr., 2008a; Eggen i dr., 2012; Pal i dr., 2010; Lapworth i dr., 2012)..... 18

Slika 2.2 Grafički prikaz stanja u oblasti tretmana i kanalisanja otpadnih voda u Republici Srbiji: a)- Odnos ukupne količine otpadnih voda i količine tretirane otpadne vode; b) Stepent tretmana otpadnih voda; c) Odnos broja domaćinstava priključenih na kanalizaciju i ukupnog broja domaćinstava (RZS, 2012; SUVRS, 2016)..... 19

Slika 2.3 Šematski prikaz raznih procesa prenosa i razgradnje supstance: 1. Prenošnje rastvorene supstance putem konvekcije, disperzije, difuzije; 2. Prenos supstance iz čvrste faze u rastvor – procesi desorpcije, rastvaranja materijala akvifera, prelaska nerastvorene supstance u rastvor; 3. Procesi prelaska supstance iz tečne faze na materijal akvifera – fizičko sorbiranje, hemijsko sorbiranje, taloženje; 4. Procesi razgradnje susptance – biodegradacija, radioaktivno raspadanje, redukciono-oksidacioni procesi izvan procesa biološke degradacije; 5. Isparavanje (Dimkić, 2007). 33

Slika 2.4 Pojava difuzije kao rezultat gradijenta koncentracije (Appelo i Postma 2005) 35

Slika 2.5 Promena koncentracije u elementarnoj zapremini kao rezultat difuzije 35

Slika 2.6 Distribucija koncentracije usled difuzije, negativna kriva-popunjavanje krive koncentracije; pozitivna kriva-rasipanje koncentracije (Atkins i de Paula, 2006)..... 36

Slika 2.7 Proces disperzije u mikrorazmeri (Freeze i Cherry, 1979) 37

Slika 2.8 Varijacije u koncentraciji trasera (Bear, 1972) 38

Slika 2.9 Longitudalna i transversalna disperzija u mikro-razmeri (Appelo i Postma, 2005) 38

Slika 2.10. Tipovi sorpcije: apsorpcija i adsorpcija (Weber, 1972) 40

Slika 2.11 Tipična izoterma adsorpcije na Langmuirovom modelu (Weber, 1972) 42

Slika 2.12 Zavisnost specifične brzine rasta biomase od koncentracije supstrata Appelo i Postma, 2005)..... 47

Slika 2.13 Sadejstvo različitih procesa – tipične krive izlaznih koncentracija (na vodozahvatnom objektu) za slučaj „paketnog” unosa supstance u akvifer (Dimkić, 2007). 48

Slika 2.14 Sadejstvo različitih procesa – tipične krive izlaznih koncentracija (na vodozahvatnom objektu) za slučaj „kontinualnog” unosa supstance u akvifer (Dimkić, 2007). 49

Slika 2.15. Šematski prikaz linije prerade vode korišćenjem rečne obalske filtracije (Prerađeno: Dimkić i Keckarević, 1990; Hiscock and Grischek, 2002; Dimkić i dr., 2008a)..... 50

Slika 2.16 Šematski prikaz tipova i različitih hidrogeoloških uslova sredine prilikom rečne obalske filtracije: TIP 1 – Najčešći tip rečne obalske filtracije; TIP 3,4,6 - postoji tok podzemne vode ispod obalskog filtrata; TIP 4 – Formiranje nezasićenog sloja ispod korita reke, pojavljuje se usled prekomerne eksploatacije bunara ili u slučaju velike kolmiranosti dna reke; TIP 5-Korito reke zalazi u celokupan vodonosni sloj do nepropusnog sloja; TIP 6 – Primer sa reni bunarom i drenovima (Hiscock and Grischek, 2002) 52

Slika 2.17 Faze filtracije od reke ka bunaru (Dimkić i dr., 2011c)..... 53

Slika 2.18 Rezultati sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) u reci Savi i korespondentnim bunarima Beogradskog izvorišta (Dimkić i dr., 2011c).....	54
Slika 2.19 Prosečne godišnje koncentracije ukupnog organskog ugljenika u površinskoj vodi reke Rajne i sirovoj vodi zahvaćenoj na dva izvorišta pored reke Rajne, UOU-ukupan organski ugljenik (Schmidt i dr., 2006)	55
Slika 2.20 Ilustracija granica zona sanitarne zaštite izvorišta podzemne vode (Pravilnik o načinu određivanja i održavanja zona sanitarne zaštite izvorišta (Službeni glasnik RS br. 92/08).....	67
Slika 2.21 Odnos graničnih vrednosti: GVt i GVl (Dimkić i dr., 2008a)	68
Slika 2.22 Određivanje osnovnih elemenata linije filtracije kroz akvifer (Dimkić, 2007).....	73
Slika 2.23 Određivanje osnovnih elemenata zaštitnih zona izvorišta podzemne vode (Dimkić, 2007)	74
Slika 3.1 Šema sprovedenog istraživanja u okviru doktorske disertacije.....	76
Slika 4.1 Prikaz opreme i postupka uzorkovanja podzemnih voda iz pojedinih pijezometara (Foto dokumentacija - Institut za vodoprivredu Jaroslav Černi).....	82
Slika 4.2 Prikaz sonde za sprovođenje „In-situ“ merenja (Foto dokumentacija-terenski eksperiment 2014. godine).....	83
Slika 4.3 Prikaz ručnog merača nivoa i automatskog merača nivoa („diver“) podzemnih voda (Foto dokumentacija-terenski eksperiment 2014. godine).....	87
Slika 4.4 Primer praćenja nivoa podzemnih voda u osmatračkom objektu gde je postavljen „diver“	88
Slika 4.5 Ultrazvučno merilo protoka Nivus PCM Pro (Foto dokumentacija-terenski eksperiment 2014. godine).....	90
Slika 4.6 Slučaj složenog hidrograma (a) slučaj složenog hidrograma koji je razložen na elemente (b) (Pušić, 1996)	92
Slika 4.7 Hidrogram crpenja iz bunara, sa trenutnim uključenjem i konstantnim proticajem - Q_b (Pušić, 1996)	93
Slika 4.8 Primer strukturne (levo) i nestrukturne (desno) mreže (Dotlić, 2015).....	97
Slika 5.1 Mapa Republike Srbije sa korespondentnim lokacijama uzorkovanja površinskih (PV) i aluvijalnih podzemnih voda (AV).....	102
Slika 5.2 Odnos između prosečnih koncentracija odabranih farmaceutika za tri reke Republike Srbije ($\frac{1}{2}$ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici)	109
Slika 5.3 Odnos između prosečnih koncentracija odabranih farmaceutika za tri aluvijona Republike Srbije (Za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici usvojena je koncentracija $C=0$ ng/l)	110
Slika 5.4 Karakteristične lokacije uzorkovanja aluvijalnih podzemnih voda (Google Earth, 2017)...	111
Slika 5.5 Topografska karta drenažni sistem Kovin – Dubovac (1:25000), položaj ispitivanih drenažnih bunara i pijezometara i tehnički profil bunara Bp-12 (1:100).....	113
Slika 5.6 Tipični profil od Dunava duže drenažnog sistema Kovin-Dubovac.....	113

Slika 5.7 Krive granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na lokaciji drenažnog sistema Kovin Dubovac (Dimkić i Pušić, 2014)	114
Slika 5.8 Ukupan ispareni ostatak za Dunav, bunar Bp-12 i bunare u zaleđu (n=9, podaci na osnovu 9 uzoraka).....	115
Slika 5.9 Lokacija Izvorišta Ključ sa odabranim bunarima i pijezometrima (Google Earth) i profil bunara Vb-2.....	116
Slika 5.10 Tipičan litološki profil izvorišta Ključ.....	116
Slika 5.11 Kriva granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na lokaciji izvorišta Ključ (Dimkić i Pušić, 2014)	117
Slika 5.12 Ukupan ispareni ostatak za reku Veliku Moravu, bunar Vb-2 i bunare u zaleđu (n=7, podaci na osnovu 7 uzoraka).....	117
Slika 5.13 Udeo rečne vode u bunaru Vb-2, u odnosu na srednji mesečni vodostaj u periodu 2006 - 2014.....	118
Slika 5.14 Lokacija Beogradskog izvorišta (1:100000) i litološki profil bunara Rb-16	119
Slika 5.15 Tipičan litološki profil na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda.....	119
Slika 5.16 Krive granulometrijskog sastava za vodonosni sloj 1 na lokaciji Beogradskog izvorišta (Dimkić, 2007).....	120
Slika 5.17 Ukupni ispareni ostatak za reku Savu, bunar Rb-16, kao i bunare u zaleđu (n-broj uzoraka)	121
Slika 5.18 Tipični šematski profil drenažnog bunara u aluvijonu reke Dunav (a) boks plot dijagram (b) koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim voda (PV) i u aluvijalnim podzemnim vodama (AV) za aluvijon reke Dunav (presek boksa: medijan vrednost, krug: prosečna vrednost, boks: 25 %-75 % kvartil, krajevi: min-max vrednost, n – broj uzoraka, ½ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici).....	123
Slika 5.19 Tipični šematski profil cevastog bunara u aluvijonu reke Velike Morave (a) boks plot dijagram (b) koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim voda (PV) i u aluvijalnim podzemnim vodama (AV) za aluvijon reke Velike Morave (presek boksa: medijan vrednost, krug: prosečna vrednost, boks: 25 %-75 % kvartil, krajevi: min-max vrednost, n – broj uzoraka, ½ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici)	125
Slika 5.20 Tipični šematski profil radijalnog bunara u aluvijonu reke Save (a) boks plot dijagram (b) koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim voda (PV) i u aluvijalnim podzemnim vodama (AV) za aluvijon reke Save (presek boksa: medijan vrednost, krug: prosečna vrednost, boks: 25 %-75 % kvartil, krajevi: min-max vrednost, n – broj uzoraka, ½ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici).....	126
Slika 5.21 Ilustracija prikaza uticaja tri različita faktora (oksični uslovi, vreme infiltracije od reke do bunara, razblaženje infiltracijom podzemne vode iz zaleđa) koji utiču na uklanjanje farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.....	128

Slika 5.22 Mapa Republike Srbije i lokacija sprovođenja terenskog traserskog eksperimenta na drenažnom sistemu Kovin-Dubovac.....	131
Slika 5.23 Litološki stub bušotine u neposrednoj blizini bunara Bp-2 i makroskopski izgled	132
Slika 5.24 Kumulativna kriva raspodele granulometrijskog prečnika uzoraka sedimenta sa različite dubine.....	134
Slika 5.25 Šematski prikaz postavke traserskog eksperimenta i geološki presek (m.n.v. – metara nadmorske visine, d_{20} – 20 % prečnik krive granulometrijskog sastava (mm)).....	136
Slika 5.26 Dijagram zavisnosti koncentracije Cl^- u odnosu na merene vrednosti specifične elektroprovodljivosti	137
Slika 5.27 Dijagram krive proboja koncentracije trasera Cl^- na izlivu bunara Bp-2.....	139
Slika 5.28 Krive proboja ispitivanih farmaceutika u odnosu na krivu proboja trasera	140
Slika 5.29 Prosečne koncentracije ipitivanih farmaceutika u reci Dunav i korespondentnim bunarima drenažnog sistema Kovin-Dubovac (n – broj uzoraka; $\frac{1}{2}$ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici).....	146
Slika 5.30 Šematski prikaz domena modela (m.n.v-metara nadmorske visine)	147
Slika 5.31 Promena nivoa podzemne vode u bunaru Bp-2, zadavanjem različitih proticaja tokom testa crpljenja.....	148
Slika 5.32 Rezultati kalibracije nivoa podzemne vode u bunaru Bp-12, na osnovu merenih podataka na testu crpljenja (m.n.v – metara nadmorske visine).....	149
Slika 5.33 Rezultat kalibracije transporta trasera u odnosu na eksperimentalne podatke	149
Slika 5.34 Rezultati kalibracije modela transporta ispitivanih farmaceutika u odnosu na merene vrednosti koncentracije na izlivu bunara Bp-2.....	151
Slika 5.35 Prosečne koncentracije ispitivanih farmaceutika u reci Savi i korespondentnom bunaru Rb-16 Beogradskog izvorišta (n – broj uzoraka; $\frac{1}{2}$ LOD – polovina vrednosti limita detekcije je usvojena za uzorke gde nisu detektovani odabrani farmaceutici).....	154
Slika 5.36 Mapa i šematski prikaz reke Save i korespondentnog reni bunara Rb- (m.n.v. – metara nadmorske visine)	155
Slika 5.37 Vertikalni profil odabranih prečnika krive granulometrijskog sastava na mikrolokaciji bunara Rb-16.....	156
Slika 5.38 Profil granulometrijskog sastava sedimenta po dubini - sintetizovani podaci lokacije bunara Rb-16.....	157
Slika 5.39 Nivogrami analiziranih testiranja bunara: a) test sproveden 7.10.2007. b) test sproveden 24.03.2011. (mnv-metara nadmorske visine)	159
Slika 5.40 Konture modela sa graničnim uslovima.....	160
Slika 5.41 Upoređenje merenih i izračunati nivoa u pijezometrima, dijagrami testa crpljenja bunara Rb-16 iz 2011. Godine (m.n.v-metara nadmorske visine).....	162

Slika 5.42 Karta razlike pijezometarskih nivoa u donjem i gornjem sloju (podina i povlata međusloja)	164
Slika 5.43 Zone vremenskog zadržavanja podzemnih voda tokom filtracije kroz slabopropusni međusloj (izolinije prikazuju mesece)	164
Slika 5.44 Rezultati simulacije za trimetoprim	168
Slika 5.45 Rezultati simulacije za metabolit metamizola 4-AAA	169
Slika 6.1 Prosečne koncentracije odabranih farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama i prosečne koncentracije za Reku Dunav, Savu i Veliku Moravu (n-broj uzoraka, za uzorke površinske vode gde nisu detektovani ispitivani farmaceutici usvojena je koncentracije $\frac{1}{2}$ LOD)	175

SPISAK TABELA:

1. Tabela 2.1. Lista analiziranih farmaceutika, skraćenica i terapijska klasa.....	15
2. Tabela 2.2 Rezultati analize prisutnosti farmaceutika na profilu reke Dunav kod Novog Sada i kod Velikog Gradišta	21
3. Tabela 2.3 Efikasnost uklanjanja odabranih farmaceutika u u zavisnosti od stepena tretmana u PPOV	22
4. Tabela 2.4 Pregled literaturnih podataka za detekciju odabranih farmaceutika u površinskim vodama	24
5. Tabela 2.5 Pregled literaturnih podataka za detekciju odabranih farmaceutika u podzemnim vodama	27
6. Tabela 2.6 Prikaz fizičko – hemijskih osobina odabranih farmaceutika (CAS – jedinstveni registarski broj supstance; pK_a – konstanta disocijacije; $\log K_{OW}$ – koeficijent particije oktanol-voda).....	30
7. Tabela 2.7 Procesi samoprečišćavanja u akviferu	32
8. Tabela 2.8 Karakteristike i parametri rečne obalske filtracije	51
9. Tabela 2.9 Uklanjanje odabranih farmaceutika u različitim redoks uslovima.....	56
10. Tabela 2.10 Karakteristične razlike u odabranim parametrima kvaliteta površinskih voda i aerobnih i anaerobnih podzemnih voda.....	70
11. Tabela 4.1. Prikaz metoda ispitivanja hemijskih parametra uzorkovane vode.....	83
12. Tabela 4.2 Limiti detekcije i kvantifikacije analiziranih farmaceutika za različite periode uzorkovanja između 2009 – 2015. godine.....	86
13. Tabela 5.1 Rezultati prve dve kampanje uzorkovanja farmaceutika na površinskim vodotocima	100
14. Tabela 5.2 Broj uzoraka i oznake uzoraka površinskih voda (PV) i aluvijalnih podzemnih voda (AV)	103
15. Tabela 5.3 Frekvencija pojave, minimalne i maksimalne koncentracije i procenat uklanjanja detektovanih farmaceutika tokom rečne obalske filtracije.....	106
16. Tabela 5.4 Prosečan višegodišnji prtokaj na većim rekama u Republici Srbiji u odnosu na populacije.....	110
17. Tabela 5.5 Vrednosti analiziranih parametara za karakteristične lokacije u periodu između 2009-2014	112
18. Tabela 5.6 Petrogeni sastav frakcije 8-16 mm izražen u masenim procentima u uzorcima iz iztražne bušotine Kovin-Dubovac.	133
19. Tabela 5.7 Teorijski linearni koeficijent soriranja K_d , koeficijent retardacije R_d ; frakcija organske materije u sedimentu akvifera f_{OC}	142
20. Tabela 5.8 Poređenje vrednosti K_d za analizirane farmaceutike.....	152

21. Tabela 5.9 Linearni koeficijenti sorbiranja K_d , ulazni podaci za model transporta	166
22. Tabela 5.10 Parametri modela transporta analiziranih farmaceutika i rezultati proračuna maksimalnog perioda poluraspada $\max t_{1/2}$	167
23. Tabela 6.1 Rezultati analize prisutnosti farmaceutika na profilu reke Dunav kod Novog Sada i kod Velikog Gradišta	174
24. Tabela 6.2 Rezultati kašnjenja brzine krive proboja farmaceutika u odnosu na traser (R_d) i linearni koeficijenti K_d sorbiranja za ispitivane farmaceutike na osnovu terenskog eksperimenta	178

8. PRILOZI

PRILOG 1

**REZULTATI POJAVE ISPITIVANIH FARMACEUTIKA U POVRŠINSKIM I ALUVIJALNIM
PODZEMNIM VODAMA**

Tabela 1.1 Rezultati pojave farmaceutika na različitim profilima u reci Dunav (C-koncentracija, - nema detekcije)

Lokacija i datum uzorkovanja	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)
Kovin, jul 2009.	Karbamazepin	23	-	-	-	-	-	-	-	-
Stari Banovci, jul 2009.	Karbamazepin	13	-	-	-	-	-	-	-	-
Ledinci, jul 2009.	Karbamazepin	37	-	-	-	-	-	-	-	-
Veliko Gradište, jul 2009.	Karbamazepin	27	Trimetoprim	29	-	-	-	-	-	-
Kovin, septembar 2009.	-	-	Trimetoprim	110	4-FAA	144	4-AAA	191	-	-
Veliko Gradište, oktobar 2009.	-	-	Trimetoprim	90	4-FAA	141	4-AAA	181	-	-
Veliko Gradište, februar 2010.	-	-	-	-	-	-	4-AAA	75	-	-
Kovin, un-2010.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kovin, septembar 2010.	Karbamazepin	32.19	-	-	-	-	4-AAA	95.72	-	-
Stari Banovci, septembar 10.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kovin, oktobar 2010.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kovin, jun 2011.	Karbamazepin	25	-	-	4-FAA	65	4-AAA	118	Azitromicin	56
Kovin, jul 2011.	Karbamazepin	24	-	-	4-FAA	52	4-AAA	260	Metoprolol	35
Kovin, septembar 2011.	-	-	-	-	4-FAA	59	4-AAA	134	-	-
Novi Sad, septembar 2011.	Karbamazepin	30	-	-	4-FAA	65	4-AAA	100	-	-
Ritopek, septembar 2011.	Karbamazepin	68	-	-	4-FAA	76	4-AAA	156	-	-
Novi Sad, decembar 2011.	Karbamazepin	25	-	-	4-FAA	71	4-AAA	121	-	-
Kovin, novembar 2011.	Karbamazepin	10	-	-	4-FAA	52	4-AAA	71	-	-
Ritopek, april 2012.	-	-	-	-	4-FAA	68	4-AAA	97	-	-
Kovin, oktobar 2012.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kovin, septembar 2013.	Karbamazepin	12.8	-	-	4-FAA	37	4-AAA	30.7	-	-
Kovin, septembar 2013.	Karbamazepin	21	-	-	4-FAA	28	4-AAA	51	Diklofenak	18
Kovin, jul 2014.	Karbamazepin	18	-	-	4-FAA	47	4-AAA	31	-	-
Kovin decembar 2015.	Karbamazepin	16	-	-	4-FAA	56	4-AAA	43	-	-
Ukupno analiza	24		24		24		24		24	
Ukupno pozitivnih nalaza	15		3		14		16		1	
Procenat pozitivnih analiza	62.5%		12.5%		58.3%		66.6%		4.16%	
OPSEG KONCENTRACIJE ng/l	13-68		29-110		28-144		51-260		18-56	

Tabela 1. 2 Rezultati ispitivanja pojave farmaceutika na profilu Ljubičevski Most – reka Velika Morava (C-koncentracija, - nema detekcije)

Lokacija i datum uzorkovanja	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)
Velika Morava, jul 2009.	Karbamazepin	35	-	-	-	-	-	-	-	-
Velika Morava, oktobar 2009.	Karbamazepin	30	Trimetoprim	223	-	-	4-AAA	247	-	-
Velika Morava, februar 2010.	-	-	-	-	-	-	4-AAA	353.8	-	-
Velika Morava, maj 2010.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Velika Morava, septembar 2010.	-	-	-	-	4-FAA	97.3	4-AAA	288.1	-	-
Velika Morava, novembar 2010.	-	-	-	-	-	-	4-AAA	214.7	-	-
Velika Morava, jun 2011.	Karbamazepin	16	-	-	4-FAA	104	4-AAA	233	Bisoprolol	6
									Lorazepam	20
Velika Morava, septembar 2011.	Karbamazepin	45	-	-	4-FAA	146	4-AAA	512	-	-
Velika Morava, novembar 2011.	Karbamazepin	38	-	-	4-FAA	141	4-AAA	520	-	-
Velika Morava, april 2012.	-	-	-	-	-	-	4-AAA	62	-	-
Velika Morava, septembar 2012.	-	-	-	-	4-FAA	165	4-AAA	370	-	-
Velika Morava, septembar 2013.	Karbamazepin	61	-	-	4-FAA	90	4-AAA	270	Diklofenak	53
									Sulfametaksazol	23
Velika Morava, septembar 2013	Karbamazepin	39.8	-	-	4-FAA	248.5	4-AAA	206.4	Sulfametaksazol	10.8
Velika Morava, avgust 2015.	Karbamazepin	15	-	-	4-FAA	55	4-AAA	45	Metoprolol	7
Ukupno analiza	14		14		14		14		14	
Ukupno pozitivnih nalaza	8		1		8		12		2	
Procenat pozitivnih analiza	57.14%		7.14 %		57.14%		85.71%		14.28%	
OPSEG KONCENTRACIJE ng/l	16-61		223		90-248.5		62-520		6-53	

Tabela 1.3 Rezultati ispitivanja pojave farmaceutika na profilu Makiš – reka Sava (C-koncentracija, - nema detekcije)

Lokacija i datum uzorkovanja	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)
Sava, jul 2009.	-	-	Trimetoprim	4	-	-	-	-	-	-
Sava, jul 2009.	Karbamazepin	6	-	-	-	-	-	-	-	-
Sava, oktobar 2009.	-	-	Trimetoprim	112	-	-	4-AAA	120	-	-
Sava, jun 2010.	-	-	-	-	4-FAA	8.91	-	-	-	-
Sava, novembar 2010.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sava, jun 2011.	-	-	-	-	4-FAA	48	4-AAA	103	-	-
Sava, septembar 2011.	Karbamazepin	12	-	-	4-FAA	25	4-AAA	79	-	-
Sava, april 2012.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sava, jul 2013.	-	-	-	-	4-FAA	9	4-AAA	18.41	-	-
Sava, septembar 2013.	Karbamazepin	21	-	-	4-FAA	23	4-AAA	76	Azitromicin	20
Sava, septembar 2013	Karbamazepin	28.4	-	-	4-FAA	30.5	4-AAA	32.8	-	-
Sava, novembar 2014.	Karbamazepin	4	-	-	4-FAA	7	4-AAA	12	-	-
Sava, oktobar 2015	Karbamazepin	5	-	-	4-FAA	13	4-AAA	19	-	-
Sava, novembar 2015.	Karbamazepin	4	-	-	4-FAA	10	4-AAA	11	Metoprolol	4
UKUPNO ANALIZA	14		14		14		14		14	
UKUPNO POZITIVNIH ANALIZA	7		2		9		9		1	
Procenat pozitivnih analiza	50%		14.28%		64%		64.28%		8.3%	
OPSEG KONCENTRACIJE ng/l	4-28.4		4-112		7-48		11-120		20	

Tabela 1.4 Rezultati ispitivanja pojave farmaceutika na profilu Titel – reka Tisa (C-koncentracija, - nema detekcije)

Lokacija i datum uzorkovanja	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)	Detektovan farmaceutik	C (ng/l)
Tisa, jul 2009	Karbamazepin	94	Trimetoprim	39	-	-	-	-	Lorazepam	34
Tisa, oktobar 2009.	Karbamazepin	44	-	-	4-FAA	213	4-AAA	327	-	-
Tisa, februar 2010.	-	-	-	-	4-FAA	186	-	-	-	-
Tisa, maj 2010.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tisa, jun 2010.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tisa, jun 2011.	Karbamazepin	30	-	-	4-FAA	154	4-AAA	329	-	-
Tisa septembar 2011.	Karbamazepin	68	-	-	4-FAA	76	4-AAA	156	-	-
Tisa, novembar 2012.	Karbamazepin	35	-	-	4-FAA	122	4-AAA	127	-	-
Ukupno analiza	8		8		8		8		8	
Ukupno pozitivnih nalaza	5		1		5		4		1	
Procenat pozitivnih analiza	63%		13%		63%		50%		13%	
OPSEG KONCENTRACIJE ng/l	30-94		39		76-213		127-329		34	

Tabela 1.5 Rezultati ispitivanja podzemne vode sa drenažne linije Kovin Dubovac

LOKACIJA I MERNI PROFIL	UKUPNO ANALIZA	DETEKTOVANE SUPSTANCE	UKUPNO POZITIVNIH NALAZA	OBJEKAT DETEKCIJE	DATUM I KONCENTRACIJA	OPSEG KONCENTRACIJE (ng/l)
DRENAŽNI SISTEM KOVIN-DUBOVAC	UKUPNO 38 uzoraka - Bp-12 – 8 uzoraka - Bp-12 – P1 – 2 uzorka - Bp-12/P2 – 7 uzoraka - Bp-19 – 8 uzoraka - Bp-19 – P-1- 5 uzorka - Bp19/P2 – 7 uzoraka - Bp-18 -1 uzorak	4-FAA	22	Pijezometar Bp-19 - R-1	14.7.2011 (67 ng/l)	15-98
				BUNAR Bp-19	04.2012. (26 ng/l)	
				BUNAR Bp-12, kanal V-I-I	14.7.2011 (42 ng/l)	
				Bp-12/P2	11.11.2011. (41 ng/l)	
				Bp-12	11.11.2011. (75 ng/l)	
				Bp-12/P2	04.2012. (26 ng/l)	
				Bp-12	03.09.2013. (30ng/l)	
				BUNAR Bp-19	03.09.2013. (25ng/l) -	
				Bp-19 – P1	03.09.2013. (21 ng/l)	
				Bp-19-P1	03.09.2013. (14.7 ng/l)	
				Bp-19	26.09.2013 (21.8 ng/l)	
				Bp-19/P-1	26.09.2013 (33.6 ng/l)	
				Bp-12	26.09.2013 (26.8 ng/l)	
				Rb-12/P-1	26.09.2013 (24.2 ng/l)	
				Bp-19	17.07.2014. (25 ng/l)	
				Bp-12/D2	17.07.2014. (41 ng/l)	
				Bp-19/D2	17.07.2014. (47 ng/l)	
				Bp-19/P1	17.07.2014. (22 ng/l)	
				Bp-19/P2	07.10.2015 . (33 ng/l)	
				Bp-19/D2	07.10.2015 (16 ng/l)	
				Bp-12	25.12.2015 (44ng/l)	
				Bp-18	25.12.2015 (98ng/l)	
	Bp-12/P2	11.11.2011. (5ng/l)	5-41.2			
	Bp-12	11.11.2011. (9ng/l)				
	Bp-12	03.09.2013. (12 ng/l)				
	Bp-19	03.09.2013. (32 ng/l) -				
	Bp-19 – P1	03.09.2013. (20 ng/l)				
	Bp-12-P1	03.09.2013. (6 ng/l)				
	Bp-12	03.09.2013. (9.3 ng/l)				
	Bp-19 – P1	03.09.2013. (18.2 ng/l)				
	Bp-19	26.09.2013 (41.2 ng/l)				
	Bp-19/P-1	26.09.2013 (8.3 ng/l)				
	Bp-12	26.09.2013 (8.6 ng/l)				
	Rb-12/P-1	26.09.2013 (14.1 ng/l)				
	Bp-19	17.07.2014. (16 ng/l)				
	Bp-12/D2	17.07.2014. (8 ng/l)				
	Bp-19/D2	17.07.2014. (16 ng/l)				
	Bp-19/P1	17.07.2014. (9 ng/l)				
	Bp-19/P2	07.10.2015 (7ng/l)				
	Bp-12	25.12.2015 (12ng/l)				
	Bp-19/D2	07.10.2015 (12ng/l)				
	Bp-18	25.12.2015 (57ng/l)				
	Bp-12	11.11.2011. (21 ng/l)	21-68			
	Bp-12/P2	11.11.2011. (68ng/l)				
Pijezometar Bp-19 - R-2 profil	14.7.2011. (105 ng/l)	4-AAA	14	Bp-12	11.11.2011. (20 ng/l)	12-105
BUNAR Bp-19	04.2012. (44 ng/l)					
BUNAR Bp-19	03.09.2013. (28 ng/l)					
Bp-19 – P1	03.09.2013. (25 ng/l)					
Bp-12-P1	03.09.2013. (23.9 ng/l)					
Bp-12	03.09.2013. (31.6 ng/l)					
Bp-19 – P1	03.09.2013. (24.8 ng/l)					
Bp-12/P-1	26.09.2013 (14.6 ng/l)					
Bp-19	17.07.2014. (14 ng/l)					
Bp-19/D2	17.07.2014. (24 ng/l)					
Bp-19/P1	17.07.2014. (12 ng/l)					
Bp-19/D2	07.10.2015 (33 ng/l)					
Bp-18	25.12.2015 (49 ng/l)					
Bp-12	11.11.2011. (5ng/l)			5		
Bp-12/P2	11.11.2011. (5ng/l)					
Bisoprolol	2	Bp-12	11.11.2011. (5ng/l)	13		
Diklofenak	1	Bp-19 – P1	03.09.2013. (13 ng/l)			

Tabela 1.6 Rezultati ispitivanja podzemne vode sa drenažne linije Kovin Dubovac

LOKACIJA I MERNI PROFIL	UKUPNO ANALIZA	DETEKTOVANE SUPSTANCE	UKUPNO POZITIVNIH NALAZA	OBJEKAT DETEKCIJE	DATUM I KONCENTRACIJA	OPSEG KONCENTRACIJE (ng/l)		
IZVORIŠTE KLJUČ	<p>UKUPNO 17 uzoraka</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vb6 – 3 uzorka - Vb2 – 5 uzorka - Vb2/P1 – 7 uzoraka - Vb – 7 – 2 uzorka 	Karbamazepin	6	Vb-2/P1	30.6.2011. (17 ng/l)	2-40		
				Vb-2/P1	11.11.2011 (23 ng/l)			
				Vb-2/P1	10.09.2013. -(40 ng/l)			
				Vb-2	26.09.2013 (2 ng/l) -			
				Vb-2/P1	26.09.2013 (27 ng/l)			
				Vb-2/P1	13.08.2015 (3 ng/l)			
		4-AAA	3	4-AAA	Vb-2/P1	11.11.2011 (31ng/l)	31-70	
					Vb-2/P1	10.09.2013. (70 ng/l)		
					Vb-2/P1	26.09.2013 (53 ng/l) -		
		4 - FAA	4	4 - FAA	Vb-2/P1	11.11.2011 (51ng/l)	46-70	
					Vb-2/P1	10.09.2013. - (46 ng/l)		
					Vb-2/P1	26.09.2013 (70 ng/l) -		
					Vb-2/P1	13.08.2015 (8 ng/l)		
		Diklofenak	1	Diklofenak	1	Vb-2/P1	10.09.2013. (16 ng/l)	16
		Metoprolol	1	Metoprolol	1	Vb-6	13.08.2015 (4 ng/l)	4

Tabela 1.7 Rezultati ispitivanja podzemne vode sa lokacije Beogradskog izvorišta

LOKACIJA I MERNI PROFIL	UKUPNO ANALIZA	DETEKTOVANE SUPSTANCE	UKUPNO POZITIVNIH NALAZA	OBJEKAT DETEKCIJE	DATUM I KONCENTRACIJA	OPSEG KONCENTRACIJE (ng/l)
BEOGRADSKO IZVORIŠTE	UKUPNO 45 uzoraka - Rb-16 – 8 uzoraka - Rb16-P2 -6 uzoraka - Rb16-P3 - 5 uzoraka - Rb – 20 - 2 uzorka - Rb 5 – 1 uzorak - Rb 37 – 1 uzorak - Rb -5m – 2 uzorka - Rb -8m – 2 uzorka - Rb – 8m - P2 – 2 uzorka - Rb 5-P1 – 1 uzorak - Rb – 21 – 4 uzorka - Rb-21-P2 – 2 uzorka - Rb -41 – 1 uzorak - Rb-41/P-2p – 1 uzorak - Rb-41/P-2d – 1 uzorak - Rb 3m – 1 uzorak - Rb-49 – 1 uzorak	Lorazepam	1	Rb-41	18.7.2011 1 (14 ng/l)	14
		Karbamazepin	22	Rb-16 11.09.2013.	(12 ng/l)	3-14
		Rb-8m-P2	(11 ng/l)			
		Rb-8m 11.09.2013	(6.8 ng/l)			
		Rb-8m/P-2 11.09.2013	(13.7 ng/l)			
		Rb-16 11.09.2013	(8.1ng/l)			
		Rb-16/P-2 11.09.2013	(5.7 ng/l)			
		Rb-16/P-3 11.09.2013	(10.2 ng/l)			
		Rb-16 juli 2014	6 ng/l)			
		Rb-16/P2 Juli 2014.	(5 ng/l)			
		Rb-16/P3 Juli 2014.	(3 ng/l)			
		Rb-16 25.11.2014.	(9 ng/l)			
		Rb-16/P1 25.11.2014	(10 ng/l)			
		Rb-16/P2 25.11.2014	(8 ng/l)			
		Rb-16/P3 25.11.2014	(6 ng/l)			
		Rb-16/P1 (04.11.2015.)	(4 ng/l)			
		Rb-16/P2 (04.11.2015.)	(4 ng/l)			
		Rb-16/P3 (04.11.2015.)	(6 ng/l)			
		Rb-16 (04.11.2015.)	(9 ng/l)			
		Rb-16/P-1 Oktobar 2015.	(7 ng/l)			
		Rb-16/P-2 Oktobar 2015.	(9 ng/l)			
		Rb-16 Oktobar 2015.	(11 ng/l)			
Rb-21 Oktobar 2015.	(5 ng/l)					
Diklofenak	1	Rb-16 11.09.2013.	(18ng/l)	18		
4-FAA	3	Rb-16 (04.11.2015.)	(8 ng/l)	4-8		
		Rb-16 Oktobar 2015.	(4 ng/l)			
		Rb-21 Oktobar 2015.	(12 ng/l)			
4-AAA	2	Rb-16 (04.11.2015.)	(5 ng/l)	5-18		
		Rb-21 Oktobar 2015.	(18 ng/l)			

Tabela 1.8 Rezultati ispitivanja podzemne vode sa lokacije drenažnog sistema Knićanin-Čenta

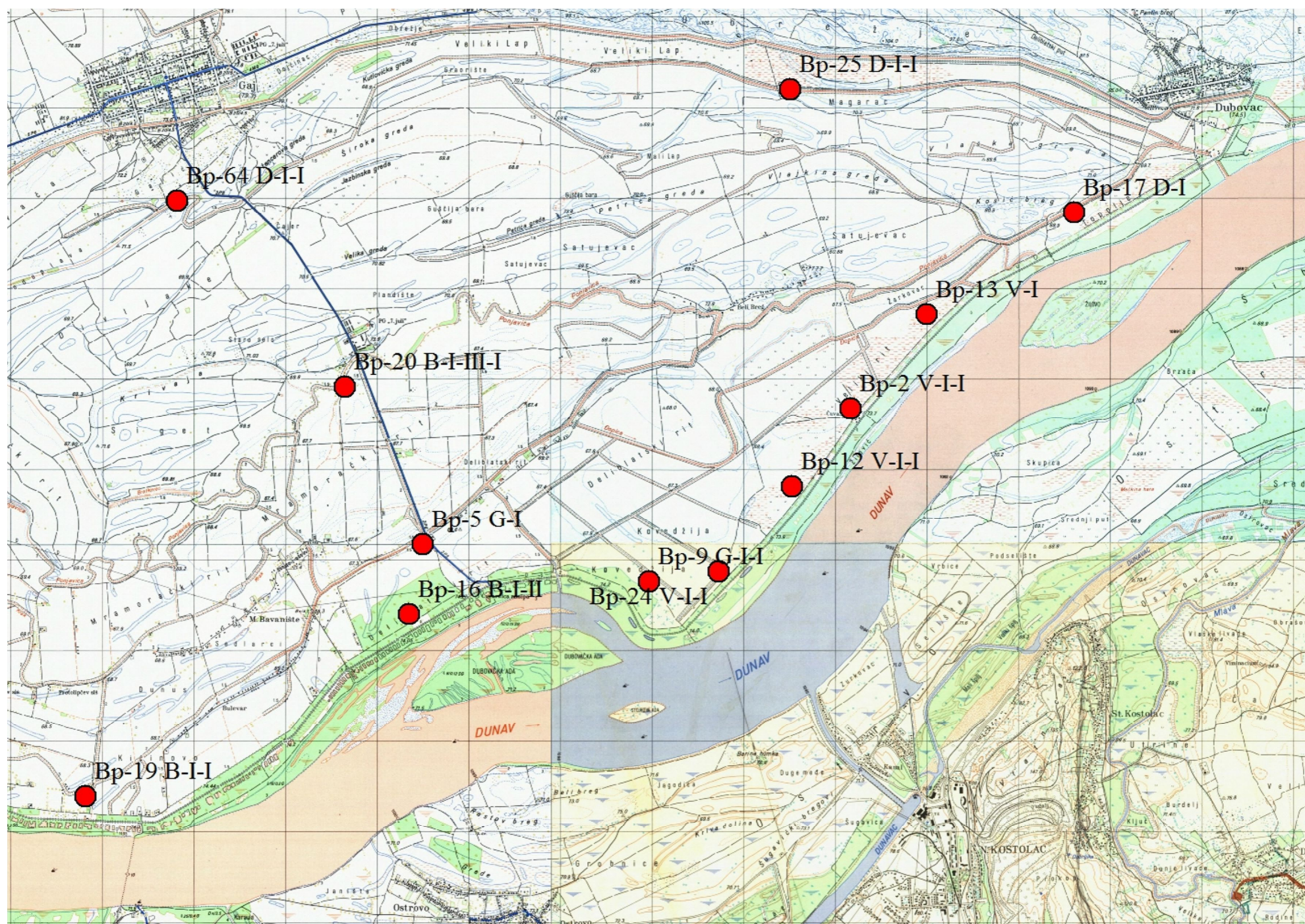
LOKACIJA I MERNI PROFIL	UKUPNO ANALIZA	DETEKTOVANE SUPSTANCE	UKUPNO POZITIVNIH NALAZA	OBJEKAT DETEKCIJE	DATUM I KONCENTRACIJA	OPSEG KONCENTRACIJE (ng/l)	
DRENAŽNI SISTEM KNIĆANIN-ČENTA	11	4-FAA	5	B-5 (naselje Knićanin, Tisa)	24.02.2010 (150 ng/l)	14-150	
				B-14 (naselje Knićanin, Tisa), Pijezometar B-14 —P-2 profil	23.6.2011 (91 ng/l) 23.6.2011 (91 ng/l)		
				B-14 (naselje Knićanin, Tisa),	11.11.2011. (36 ng/l)		
				B-9/P2	11.11.2011. (14 ng/l)		
				B-14 (naselje Knićanin, Tisa), Pijezometar B-14 —P-2 profil	23.6.2011 (46 ng/l) 23.6.2011 (55 ng/l)		
		4-AAA	4	B-14 (naselje Knićanin, Tisa),	11.11.2011. (63 ng/l)	46-80	
				B-9/P2	11.11.2011. (80 ng/l)		
				Azitromicin	11.11.2011. (83 ng/l)		83
				Bisoprolol	11.11.2011. (6ng/l)		6
			1				
			1				

Tabela 1.9 Rezultati ispitivanja podzemne vode sa lokacije koje su praćene povremeno

LOKACIJA I MERNI PROFIL	UKUPNO ANALIZA	DETEKTOVANE SUPSTANCE	UKUPNO POZITIVNIH NALAZA	OBJEKAT DETEKCIJE	DATUM I KONCENTRACIJA	OPSEG KONCENTRACIJE (ng/l)
IZVORIŠTE BRZAN KRAGUJEVAC	UKUPNO 3 uzorka Brzan Rb-2 Brzan Rb-8 Brzan Rb-9	Karbamazepin	3	Brzan Rb-2	03.11.2011. (15 ng/l)	15-22
				Brzan Rb-8	03.11.2011. (22 ng/l)	
				Brzan Rb-9	03.11.2011. (19 ng/l)	
		4-AAA	3	Brzan Rb-2	03.11.2011. (72 ng/l)	78-128
				Brzan Rb-8	03.11.2011. (128 ng/l)	
				Brzan Rb-9	03.11.2011. (107 ng/l)	
		4-FAA	3	Brzan Rb-2	03.11.2011. (78 ng/l)	70-109
				Brzan Rb-8	03.11.2011. (109 ng/l)	
				Brzan Rb-9	03.11.2011. (70 ng/l)	
		Azitromicin	1	Brzan Rb-9	03.11.2011. (18 ng/l)	18
Bisoprolol	1	Brzan Rb-9	03.11.2011. (2 ng/l)	2		
IZVORIŠTE NOVI SAD	UKUPNO 3 uzorka BHD 4 BHD 7 BHD 9	Karbamazepin	3	BHD 4	Dec. 2011. (12ng/l)	12-17
				BHD 7	Dec. 2011. (13ng/l)	
				BHD 9	Dec. 2011. (17ng/l)	
		4-AAA	2	BHD 7	Dec. 2011. (25 ng/l)	25-48
IZVORIŠTE TRNOVČE	UKUPNO 1 uzorak Bnz-1	4-AAA	1	BUNAR Bnz-1 4.02.2010 4-AAA 74,22	4.02.2010. (74,2 ng/l)	74,2
VELIKO GRADIŠTE BUNARI	UKUPNO 4 uzorka B-11a, B-16, VG 2 VG 3		0	-	-	-

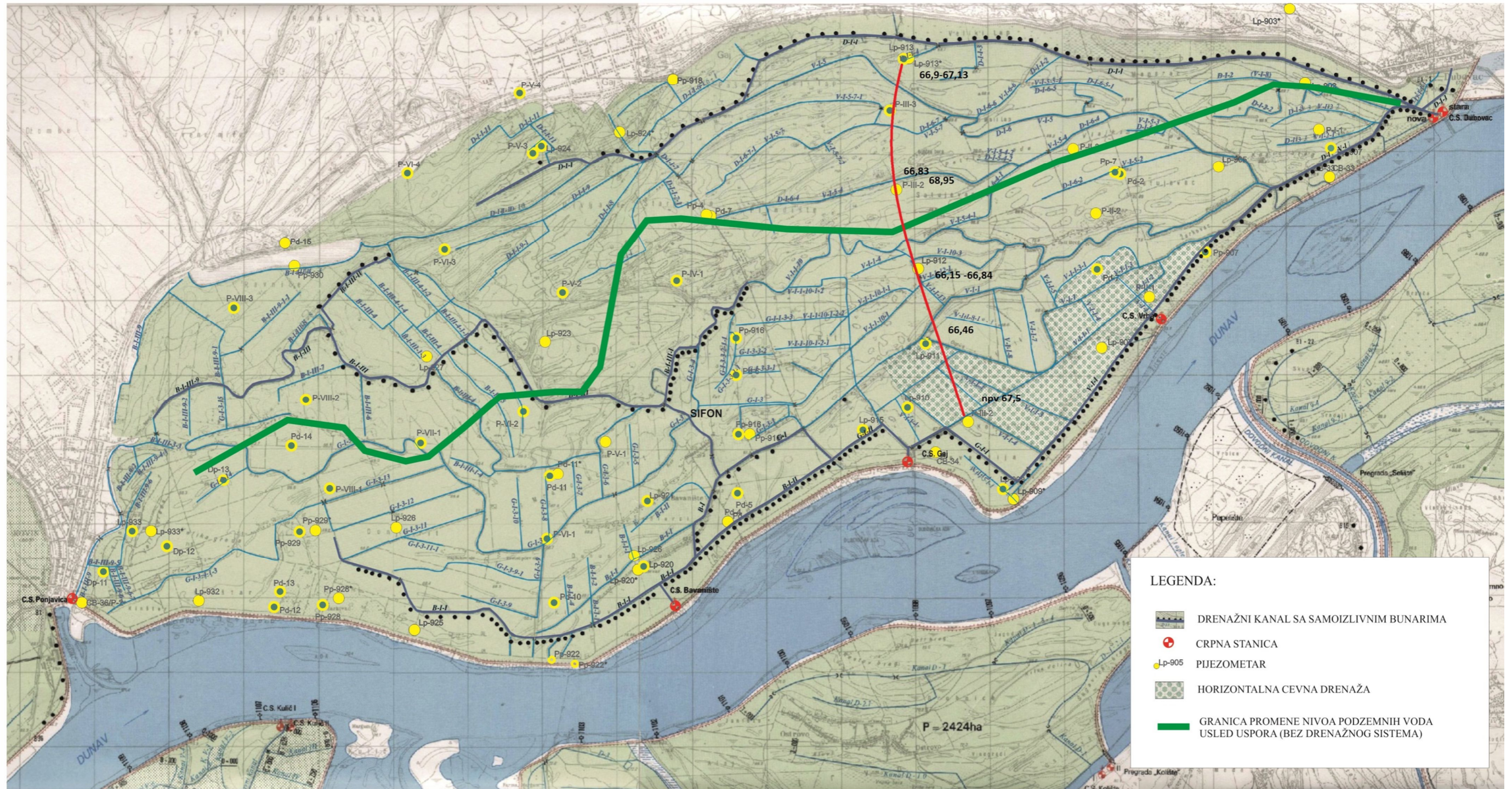
PRILOG 2

KARTE I LOKACIJE SPROVOĐENJA ISTRAŽIVANJA



Slika 2.1 Topografska karta drenažnog sistema Kovin-Dubovac (Razmera 1:25000)

PODRUČJE: KOVIN - DUBOVAC
SITUACIJA SA POLOŽAJEM DRENAŽNIH SISTEMA
I PIJEZOMETARA
 R = 1:50000



Slika 2.2 Karta drenažnog sistema Kovin-Dubovac sa rasporedom crpnih stanica i drenažnih kanala sa samoizlivnim bunarima



Slika 2.3 Lokacija sprovođenja terenskog eksperimenta i postavka merne opreme (Drenažni sistem Kovin-Dubovac, drenažni kanal crpna stanica Vrba, samoizlivni bunar Bp-2) (Foto dokumentacija: terenski eksperiment 2014. godine)



a)



b)



c)



d)



e)



f)

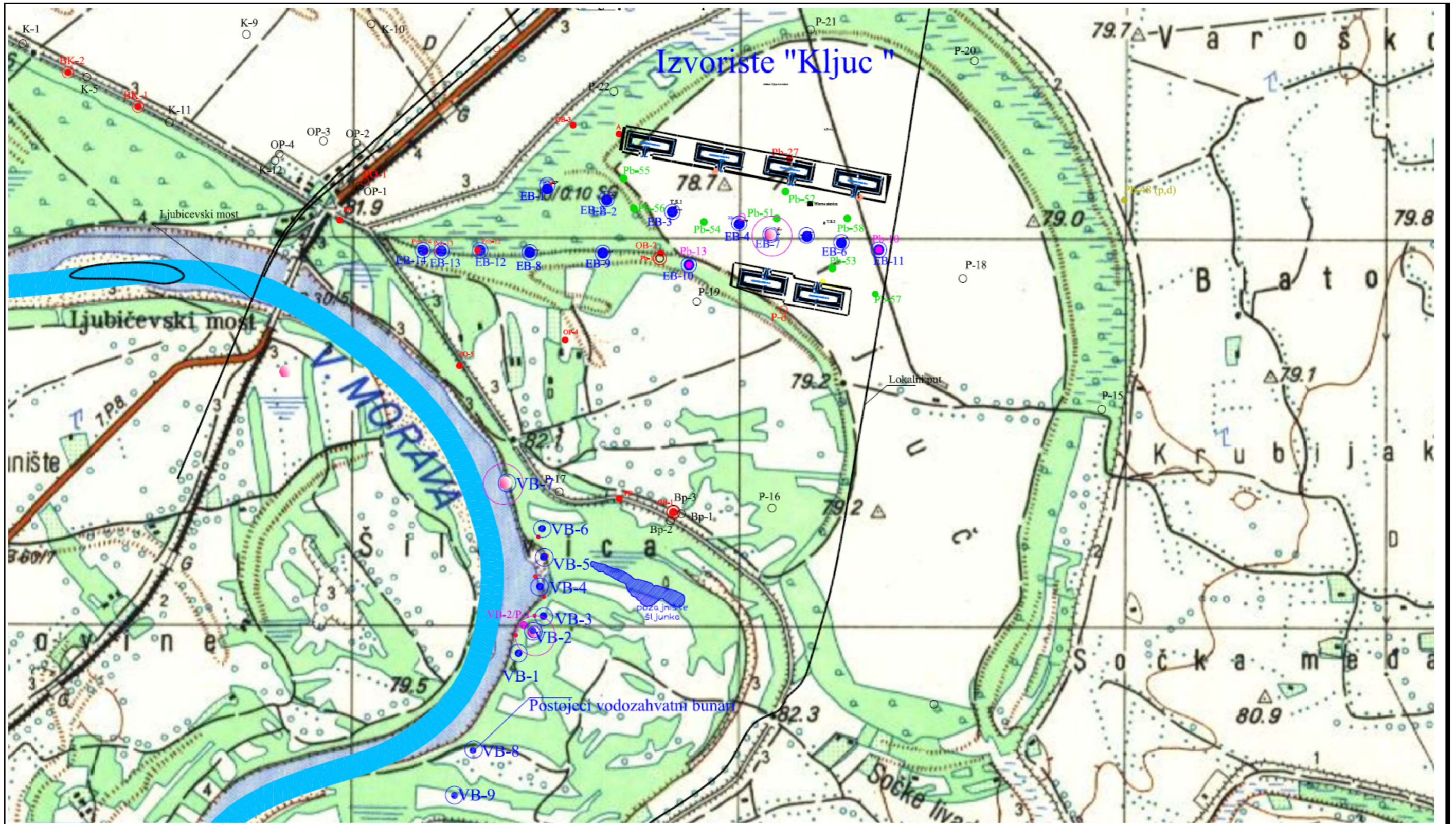


g)

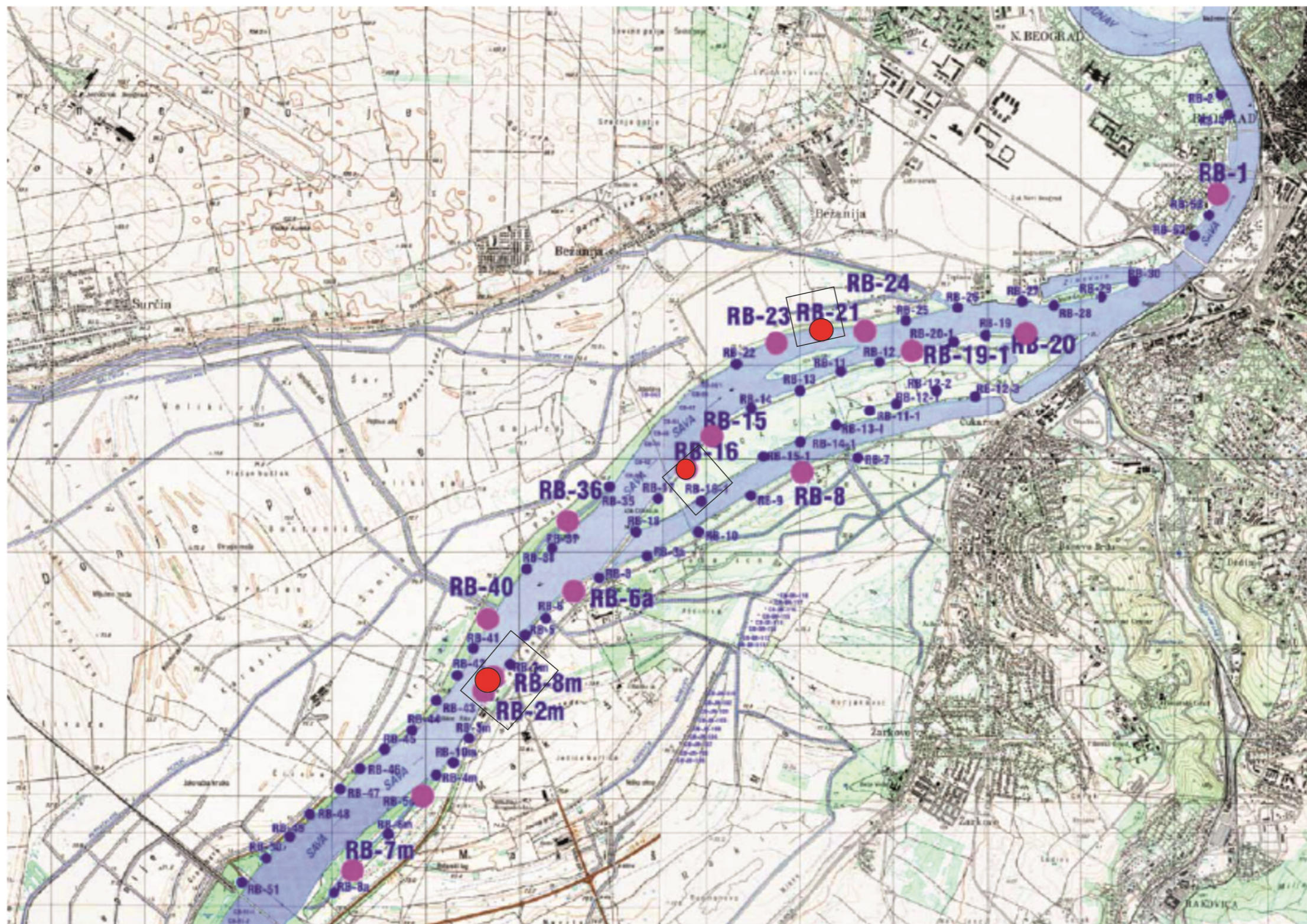


h)

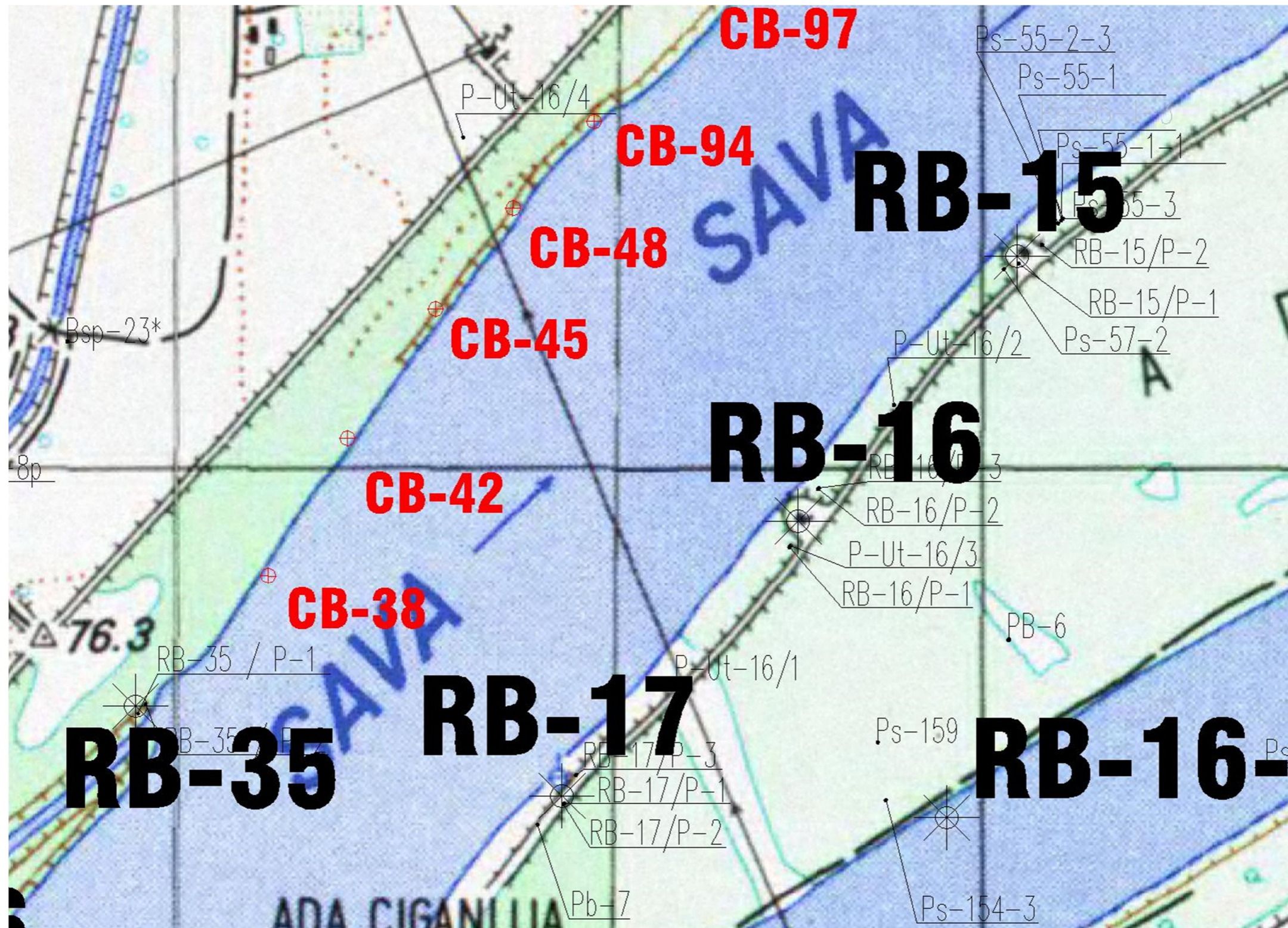
Slika 2.4 Merna oprema i postavke instrumenata tokom trajanja terenskog eksperimenta Foto dokumentacija: terenski eksperiment 2014. godine) a) Postavljanje dajvera; b) CERA-Dajver; c) Baro-dajver; d) Postavka ultrazvučnog merača protoka "Nivus PCM Pro"; e) Ručno merenje nivoa; f) HQ40d multiparametarska sonda; g) Ventil i oprema za merenje protoka; h) Tomsonov preliv, i postavka HQ40d multiparametarske sonde)



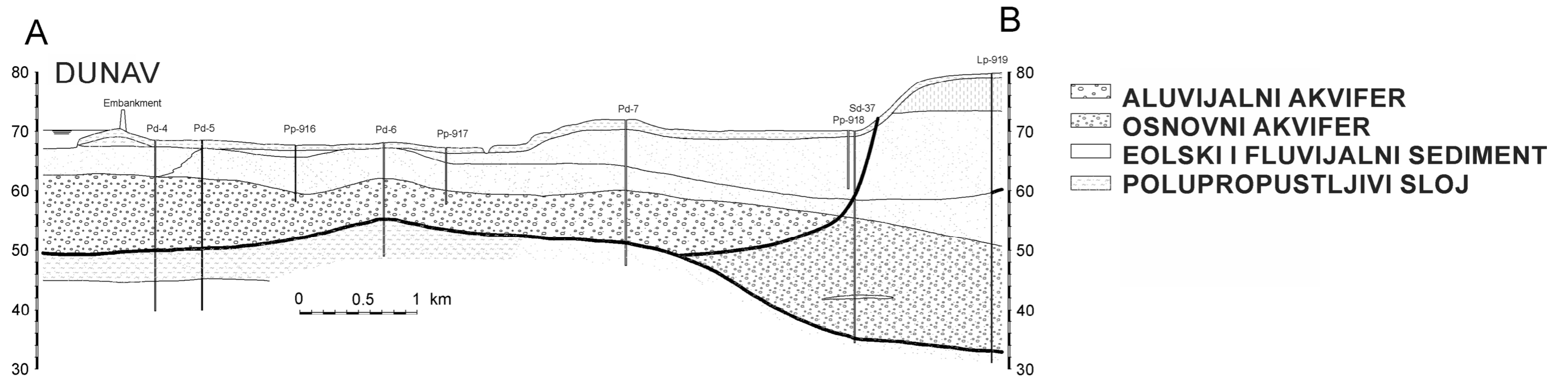
Slika 2.5 Karta linije vodozahvatnih bunara na izvorištu Ključ-Velika Morava



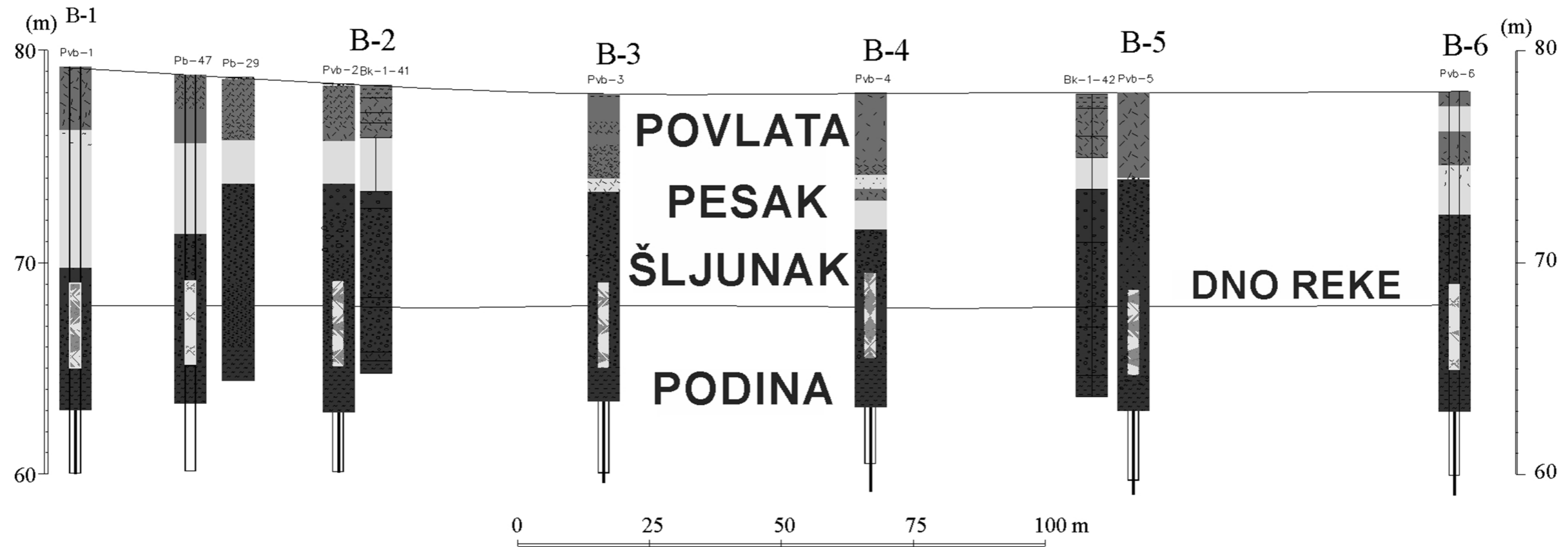
Slika 2.6 Topografska karta dela bunara Beogradskog izvorišta (Razmera 1:25000)



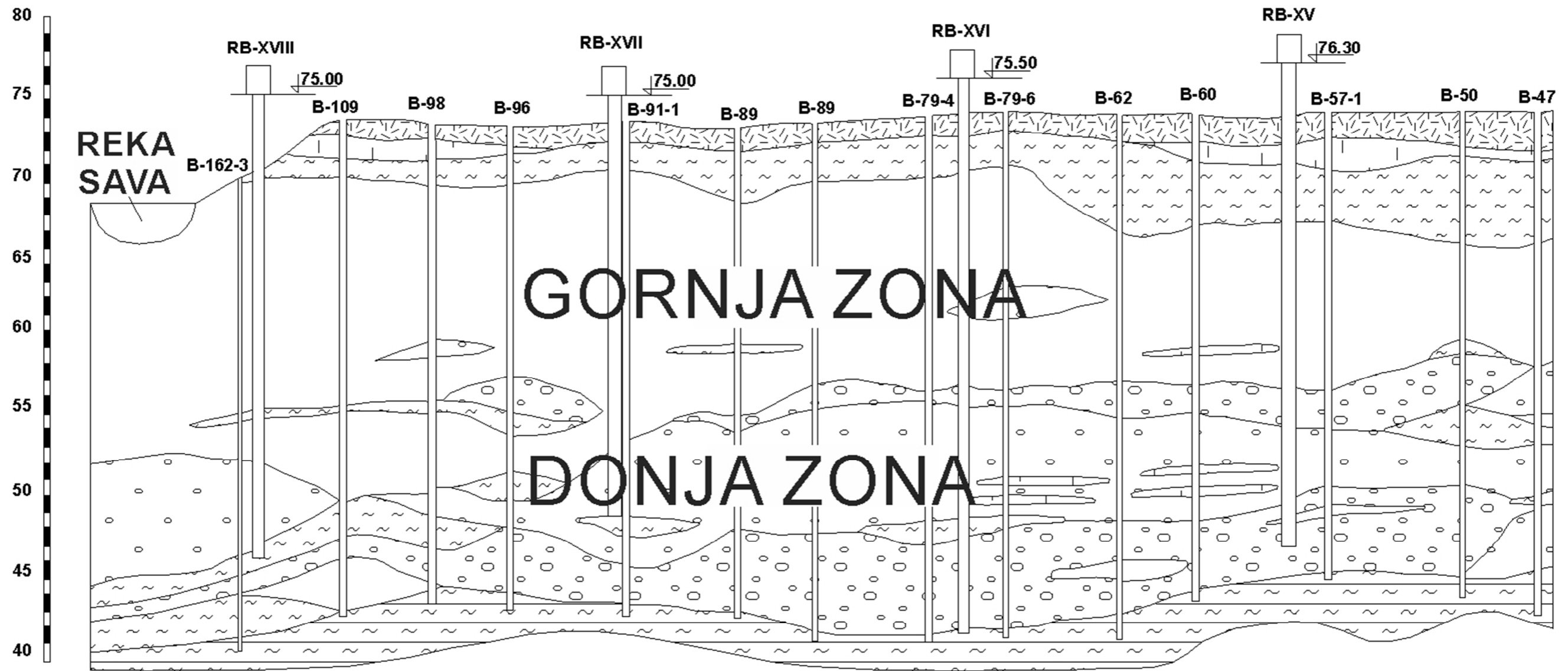
Slika 2.7 Karta objekata na lokaciji hidrodinamičkog modela i modela transporta farmaceutika od reke Save do bunara Rb-16



Slika 2.8 Tipični profil od Dunava duž drenažnog sistema Kovin-Dubovac



Slika 2.9 Tipičan litološki profil izvorišta Ključ



Slika 2.10 Tipičan litološki profil na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda

IZJAVA

Ja, Srđan Kovačević izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da doktorska disertacija predstavlja rezultate sopstvenog istraživačkog rada, da se temelji na sopstvenim naučno - stručnim saznanjima i eksperimentalnim istraživanjima, kao i da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica. Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji. Autorska prava svih rezultata i elemenata koji su dobijeni u doktorskoj disertaciji pripadaju Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, odnosno Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu kao pravnom licu.

POTPIS

Srđan Kovačević