



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA



Model unapređenja ekološkog statusa zatvorenog sistema vodnih tela akumulacija

doktorska disertacija

Mentor:

Prof. dr Mirjana Vojinović Miloradov

Kandidat:

Milenija J. Marković

Novi Sad, 2015. godine



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 НОВИ САД, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска документација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	Мр Миленија Марковић
Ментор, МН:	др Мирјана Војиновић Милорадов, професор емеритус
Наслов рада, НР:	Модел унапређења еколошког статуса затвореног система водних тела акумулација
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	Српски/Енглески
Земља публиковања, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	Аутономна Покрајина Војводина
Година, ГО:	2015
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Трг Доситеја Обрадовића 6, 21000 Нови Сад
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилог)	8/112/113/26/43/3/4 Докторска теза је изложена у 8 поглавља на 112 страна, са 113 литературних навода, 26 табела, 43 слике, 3 графика и 4 прилога
Научна област, НО:	Техничке науке
Научна дисциплина, НД:	Инжењерство заштите животне средине
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Језерска акумулација, катјони тешких метали, укупни фосфор, укупни азот, расподела чврсто-течно
УДК	
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука
Важна напомена, ВН:	
Извод, ИЗ:	Експерименталним истраживањем у оквиру докторске тезе утврђен је тренд промене физичко-хемијских параметара: мутноћа, температура, проводљивост и рН воде, концентрација катјона Cd^{2+} , As^{3+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} , укупног азота, фосфора и сулфатног ајона у води и седименту, на локалитету Западне Србије, сливно подручје акумулације Врутци у 2003/2014. Резултати истраживачких активности представљали су основу за развој регресионог модела којим се може предвидети концентрација катјона тешких метала у језерској води. Применом кластер анализе, дендограма и PCA анализе добијена су три фактора на основу којих се посматра утицај кључних физичко-хемијских параметара на квалитет воде затвореног водног тела акумулације при чему су добијене високо коресподентне функционалне зависности са реалним подацима у језеру. Оваква истраживања су по први пут спроведена за селектовани локалитет у Србији.
Датум прихватања теме, ДП:	29. 05. 2014
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: Др Срђан Колаковић, редовни професор
	Члан: Др Јелена Радонић, ванредни професор
	Члан: Др Маја Турк Секулић, ванредни професор
	Члан: Др Љубиша Игњатовић, ванредни професор
	Члан, Др Мирјана Војиновић Милорадов, проф. емеритус

Потпис



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

KEY WORDS DOCUMENTATION

Ac		
Identification number, INO :		
Document type, DT :	Monograph documentation	
Type of record, TR :	Textual printed material	
Contents code, CC :	Ph.D. Thesis	
Author, AU :		
Mentor, MN :	Dr. Mirjana Vojinović Miloradov, professor emeritus	
Title, TI :	A model of the ecological status enhancement of the closed system of water body lake reservoirs	
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 :	2015	
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)	8/112 /113/26/43/3/4 The Ph.D. thesis is presented in 8 chapters on 112 pages, with 113 references, in 26 tables, in 43 images, 3 prints and 4 Appendixes.	
Scientific field, SF :	Technical science	
Scientific discipline, SD :	Environmental Engineering	
Subject/Key words, S/KW :	Lake accumulation, cations heavy metals, total phosphorus, total nitrogen, and solid-liquid distribution	
UC		
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad	
Note, N :		
Abstract, AB :	Experimental studies in the doctoral thesis established the trend of changes in the physico-chemical parameters: turbidity, temperature, conductivity and pH of the water, the concentration of cations Cd, As, Hg and Pb, total nitrogen, phosphorus and sulphate anion in water and sediment at the site of Western Serbia, the catchment area of the reservoir Vrutci in 2003/2014. Results of research activities constituted the basis for the development of a regression model which can predict the concentration of heavy metal cations in lake water. Cluster analysis, dendograms and PCA (principal component analysis) were resulted by three factors, which could be possible to registre the impact of key physical and chemical parameters on the water quality of the closed lake reservoirs. The obtained results by multivariate analysis has shown the highly correspondent functional dependence with real data in a lake. Such research investigations were for the first time carried out in selected localities in Serbia.	
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	29. 05. 2014	
Defended on, DE :		
Defended Board, DB :		
President:	Ph. D. Srđan Kolaković, Professor	Mentor's
Member:	Ph. D. Jelena Radonić, Associate Professor	
Member:	Ph. D. Maja Turk Sekulić, Associate Professor	
Member:	Ph. D. Ljubiša Ignjatović, Associate Professor	
Member, Mentor:	Ph. D. Mirjana Vojinović- Miloradov, Professor Emeritus	

Posebnu zahvalnost želim da uputim mentorki profesor emeritus dr Mirjani Vojinović Miloradov na nesebičnoj pomoći, velikoj zahtevnosti i želji da istrajem, korisnim i vrednim sugestijama tokom izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se na razumevanju i savetima prof. dr Ljubiši Ignjatoviću, prof. dr Srđanu Kolakoviću, prof. dr Maji Turk Sekulić i prof. dr Jeleni Radonić.

SADRŽAJ

1. IZVOD	1
2. UVOD.....	5
3. OPŠTI DEO.....	7
3.1. Akumulaciona jezera kao izvorišta vodosnabdevanja.....	7
3.2.1. Prirodni fon mikroelemenata.....	9
3.2.2. Kruženje tragova elemenata u jezerskim sistemima.....	10
3.3. Opšte karakteristike akumulacije Vrutci	15
3.3.1. Kvalitet vode u akumulaciji Vrutci	18
3.4. Sekvencijalne ekstrakcione tehnike	21
3.4.1. Ekstrakciona sredstva	22
3.4.2. Ekstrakcione procedure koje uključuju primenu jednog ekstrakcionog sredstva, single model	23
3.4.3. Nedostaci sekvencionalnih ekstrakcionih procedura	25
3.4.4. Efekti mikrotalasnog zračenja u ekstrakciji.....	26
3.5. Faktorska analiza	27
3.5.1. Izbor varijabli za analizu i veličinu uzorka.....	28
3.5.2. Vrste faktora.....	29
3.5.3 Vrste faktorske analize	29
3.5.4. Tabela koeficijenta korelacije	30
3.5.5. Klaster analiza.....	30
3.5.6. Tipovi klaster analize.....	30
3.5.7. Hijerarhijski metod.....	31
3.5.8. Razlike između tehnika grupisanja	31
3.5.9. Nehijerarhijski metod ili metod raščlanjavanja (Partition Clustering)	31
3.5.10. Različitoost klastera	32
3.5.11. Određivanje relevantnog broja klastera	32
4. KATJONI TEŠKIH METALA U ŽIVOTNOJ SREDINI.....	34
4.1. Prirodni nivo i izvori teških metala u vodi	36
4.2. Izvori teških metala u sedimentu	41
4.3. Olovo	44
4.4. Kadmijum	48
4.5. Arsen	53
4.6. Živa	57
5. EKSPERIMENTALNI DEO.....	61
5.1. Odabir mesta uzorkovanja i analiza uzoraka	61
6. REZULTATI I DISKUSIJA.....	69
6.1. Rezultati fizičko-hemijske analize vode i diskusija.....	69

6.2. Rezultati hemijske analize sedimenta i diskusija	74
6.3. Distribucija katjona i anjona u sistemu voda/voda i voda/sediment	77
6.4. Rezultati jednostruke i sekvencijalne ekstrakcije metala iz sedimenta	87
7. ZAKLJUČAK	93
8. LITERATURA	97
PRILOG.....	102

1. IZVOD

Potrebe za kvalitetnom pijaćom vodom većina zemalja rešava izgradnjom površinskih akumulacija. Međutim, usled zanemarivanja većine faktora koji mogu da utiču na kvalitet vode u akumulaciji, dolazilo je do naglog starenja jezera i napuštanja eksploatacije.

Dosadašnji sistem upravljanja akumulacijom Vrutci, iz koje se Užice sa okolinom snabdeva vodom za piće od 1984. godine, prilično je neusaglašen i loše organizovan po životnu sredinu. Iz tog razloga, istraživanje u okviru doktorske disertacije prvenstveno je usmereno na analizu, unapređenje i zaštitu kvaliteta vode u slivu, kao i na utvrđivanje načina za ekonomično upravljanje prirodnim resursima.

Osnovni koncept istraživačkih aktivnosti bio je usmeren ka identifikaciji prisustva grupe katjona teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} i Hg^{2+}), grupe anjona (PO_4^{3-} , NO_3^- i SO_4^{2-}), kao i koncentracionog nivoa u sedimentu, vodi pritoka i jezerskoj vodi.

Monitoring je sproveden u stalnim pritokama - Đetinji i Ročnjaku, u akumulaciji Vrutci na profilima - uliv Đetinje i Ročnjaka u akumulaciju, brana, sredina akumulacije, Nikolići i Omar, u periodu 2003/2014. godina.

Koncentracija katjona i anjona metala određena je metodom AAS, a ekstrakcija katjona iz sedimenta tehnikom mikrotalasnog sistema za digestiju.

Analitička određivanja proširenog obima na 20 ključnih fizičko-hemijskih parametara, sa tri različita lokaliteta Brana, Nikolići i Đetinja, sa vertikalnog profila na različitim dubinama u 2011. godini, ukazuju da je u jezerskoj vodi pH sredine u intervalu od 7.42 do 8.72, a koncentracija rastvorenog kiseonika u intervalu od 3.53 mg l⁻¹ do 8.82 mg l⁻¹, pri čemu voda pripada klasi ekološkog potencijala IV-V.

U rečnoj i jezerskoj vodi, u 2013/2014. godini, na svim mernim profilima dobijene vrednosti za koncentracioni sadržaj katjona žive, kadmijuma i olova (μg l⁻¹) značajno su prekoračile maksimalno dozvoljene koncentracije, što može dovesti do ozbiljnih i fatalnih ireverzibilnih posledica za ekosistem. Koncentracija katjona arsena u vodi na svim mernim profilima je u granicama prirodnog fona. Zbog pojave intenzivnog cvetanja algi *Planktothrix rubescens* u decembru 2013. godine, jezerska voda je bila intenzivno crvene boje, i boju je zadržala do danas. Detektovani fenomen povećanja koncentracije katjona As^{3+} i Cd^{2+} u jezerskoj vodi rezultat je očekivanih kumulacionih procesa i procesa desorpcije iz sedimenta jezera. Interesantno je i to da je u rečnoj vodi veća koncentracija katjona Hg nego u jezerskoj, što može da ukaže na blizinu izvora zagađenja u okolnom zemljištu ili na eventualnu mogućnost da su alge u trenutku „cvetanja” sorbovale određena jedinjenja Hg iz jezerske vode.

Uzlazni trend u 2003/2014. godini imaju polutanti u sedimentu slivnog područja Vrutci, katjoni kadmijuma, olova, arsena i žive koji predstavljaju hazardni rizik za živi svet. Detektovano je povećanje koncentracije sulfatnog anjona, ukupnog fosfora i azota, u rečnom i jezerskom sedimentu, u 2013/2014. godini, osim na rečnom profilu Ročnjak, gde je smanjena koncentracija azota. U sedimentu akumulacije i rečnih pritoka, u 2003/2014. godini, na svim mernim profilima, dobijena vrednost za koncentracioni sadržaj katjona žive, kadmijuma, arsena i olova (mg kg⁻¹) značajno je niža od MDK. Dobijena vrednost za koncentraciju određivane grupe katjona teških metala u sedimentu kretala se u granicama prirodnog nivoa, što ukazuje na nenarušene uslove u sedimentu.

Zbog stratifikacionog fenomena zatvorenog vodnog tela i temperaturnog gradijenta, ujednačava se kompozitni sastav jezerske vode, što zavisi od sezonskih varijacija i eksternog temperaturnog faktora. Dubinske slojeve, pre konvekcione difuzije i izjednačavanja ravnotežnih procesa, karakteriše pomeraj koncentracione ravnoteže ka dubinskim slojevima, koji sadrže veću količinu rastvorenih supstanci i povećanu koncentraciju katjona i anjona. Ukupan proces dinamičkog uravnotežavanja povećava sadržaj katjona metala i anjona u površinskim slojevima u periodu niskih temperatura, što optimalno utiče na floru i faunu jezera.

Radi sprečavanja daljeg povećanja koncentracije katjona metala i anjona u vodi akumulacije Vrutci, potrebno je povećati šumski i travnati biljni pokrivač na području sliva, kao i izgraditi i održavati zone sanitarne zaštite. U cilju unapređenja i efikasne zaštite kvaliteta vode neophodno je postavljanje predbrana na bujičnim potocima koji povremeno pune akumulaciju i utiču na pojavu poplavnog talasa, održavanje predbrana u cilju zaštite jezera od nanosa, primeniti savremene tehnike za uklanjanje fosfora $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{AlCl}_3$ i $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, aerisati jezersku vodu i primenjivati filtere sa aktivnim ugljem.

Primenom klaster analize, dendograma i analizom glavnih komponenti PCA (Principal component analysis) dobijena su tri faktora na osnovu kojih se definiše uticaj ključnih fizičko-hemijskih parametara na kvalitet zatvorenog vodnog tela, akumulacije. Rezultati klaster analize su u potpunoj saglasnosti sa očekivanim analitičkim određivanjima i uticaju hemijskih, fizičkih i ekotoksikoloških efekata na kvalitet vode jezera.

Predviđanje kvaliteta i optimalno upravljanje vodom zatvorenog sistema vodnog tela akumulacije može se postići primenom inovativnog modela predikcije, $Y = \alpha + \beta x + \varepsilon$, koji na osnovu dostignutog koncentracionog sadržaja katjona i anjona u rečnoj vodi, omogućava predviđanje koncentracije katjona i anjona u jezerskoj vodi, što omogućava da se brže i efikasnije deluje u slučaju akcidenta na slivu akumulacije. U jezeru se očekuje promena klase vode, prelazak iz I u II, pri koncentraciji As^{3+} u vodi Đetinje 5.12 $\mu\text{g/l}$, prekoračenje MDK (Cd) 1.5 $\mu\text{g/l}$ u akumulaciji, ako je koncentracija Cd^{2+} u rečnoj vodi 1.39 $\mu\text{g/l}$ i prekoračenje prosečne godišnje koncentracije PGK (Pb) 7.2 $\mu\text{g/l}$, ukoliko je koncentracija katjona Pb^{2+} u vodi Ročnjaka 1.39 $\mu\text{g/l}$.

Ograničenost resursa imperativno zahteva pažljivo korišćenje vode i održivo privređivanje i upravljanje, brzu intervenciju i sprovođenje adekvatnih mera za smanjenje negativnih uticaja na životnu sredinu, za zdravlje, bezbednost i sigurnost ljudi i prosperitetni održivi razvoj.

ABSTRACT

The most countries solve the need for high quality drinking water by constructing surface reservoirs. However, due to neglect of large number of the factors that may affect the water quality in the reservoir, a rapid aging of the lakes has occurred and their exploitation has been stopped.

The current system of managing the accumulation of Vrutci, from which the city of Uzice has been supplied with potable water since 1984, is quite inconsistent and poorly organized for the environment. For this reason, this research is primarily focused on the analysis, improvement and protection of water quality in the basin, as well as to determining the ways for cost-effective management of natural resources.

The basic concept of research activities is aimed at identifying the presence of a group of heavy metal cations (Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} i Hg^{2+}), an anions (PO_4^{3-} , NO_3^- i SO_4^{2-}), and the concentration level in the sediment, in the tributaries water and in the lake.

Monitoring was conducted in permanent tributaries – the Djetinja river and Ročnjak, in the reservoir Vrutci on the following profiles –the confluence of the Djetinja and Ročnjak into the reservoir, the dam, the middle part of the reservoir, Nikolici and Omar.

The concentrations of metal cations and anions were determined by AAS method and the extraction of cations from the sediment using the technique of microwave system for digestion.

Analytical determination of the expanded scope of the 20 key physical-chemical parameters, from three different localities - the dam, Nikolici and the river Djetinja, from vertical profile at different depths in 2011, indicate that in the lake water pH of the surroundings is within the range of 7.42 to 8.72, and the concentration of dissolved oxygen in the range from 3.53 mg l⁻¹ to 8.82 mg l⁻¹, wherein the water belongs to class of IV-V of the ecological potential.

In the river and lake water, in 2013/2014, on all of the measurement profiles the values obtained for the concentration content of cations of mercury, cadmium and lead ($\mu\text{g l}^{-1}$) have significantly exceeded the maximum allowed concentration(MAC), which can lead to serious and irreversible consequences for the ecosystem. The cation concentration of arsenic in the water at all measuring profiles is within the natural level. Due to the outbreak of intensive bloom of the algae *Planktothrix rubescens* in December 2013, the lake water was of intense red colour, and the same colour has been retained to this day. The detected phenomenon of increasing concentrations of As^{3+} and Cd^{2+} cations in the lake water is the result of expected cumulation processes and desorption processes from the lake sediment. It is interesting that in the river water there is higher concentration of Hg cations than in the lake one, which may indicate to the vicinity of the sources of pollution in the surrounding soil or perhaps to the possibility of the sorption by the algae of the specific compounds of mercury from the lake water at the moment of their "bloom".

The upward trend in the year 2013/2014 was recorded in the case of pollutants in the sediment of the catchment area of Vrutci, cations of cadmium, lead, arsenic and mercury are a hazardous risk to wildlife. Increase in the concentration of sulphate anions, total phosphorus and nitrogen in the river and lake sediments was detected in year 2013/2014 except on the river profile Ročnjak, where the concentration of nitrogen was reduced. In the sediment of the accumulation and river tributaries, in 2013/2014 on all of the measurement profiles, the value obtained for the concentration content of

cations of mercury, cadmium, arsenic and lead (mg kg^{-1}) was significantly lower than the MAC, which points to the fact that the sediment is safe for future use and that there is no harmful effect on the health of humans. The obtained value for the concentration of the determined group of cations of heavy metals in the sediment was within the range of the natural level, which indicates to undisturbed conditions in the sediment, that is they are not subject to changes which are due to anthropogenic effects or the changes are very small.

Due to the stratification phenomenon of the closed body of water and the temperature gradient, a composite content of lake water is leveled out, which depends on seasonal variations and an external temperature factor. Deep layers, prior to convection diffusion and equalization of equilibrium processes, are characterized by a shift of the concentration balance towards deep layers, which contain a greater amount of dissolved substances and the increased concentration of cations and anions. The overall process of dynamic balancing increases the content of metal cations and anions in surface layers during the period of low temperatures, which optimally affects the flora and fauna of the lake.

In order to prevent further increase in the concentration of metal cations and anions in the water of the accumulation of Vrutci, it is necessary to increase forest and grass vegetation in the basin, as well as build and maintain sanitary protection zones. With the aim of improvement and efficient protection of water quality, it is necessary to set the cofferdams on torrential streams which fill the reservoir occasionally and influence the outbreak of floods, as well as to maintain the cofferdams construction in order to protect the lake from sediment, apply modern technology to remove phosphorus $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 and $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, aerate lake water and apply filters with active carbon.

By using PCA (Principal Component Analysis) three factors have been obtained, on the basis of which it is possible to monitor the impact of key physical and chemical parameters on the quality of the closed system of water body lake reservoirs. Results of cluster analysis are in full compliance with the expected analytical determinations and the impact of chemical, physical and ecotoxicological effects on the water quality of the lake.

Optimal management of the water lake quality can be achieved by applying an innovative model of prediction, $Y = \alpha + \beta x + \varepsilon$, which allows the anticipation of the cation and anion content in the lake water, based on the achieved concentration content of cations and anions in the river water, enabling a faster and more efficient reaction in case of an accident on the accumulation basin. It is expected that the water class in the lake will change, the transition from I to II, if the concentration of As^{3+} in the water of the Đetinja river is $5.12 \mu\text{g/l}$, exceeding of MAC of (Cd) $1.5 \mu\text{g/l}$ in the lake reservoir, if the concentration of Cd^{2+} in the river water is $1.39 \mu\text{g/l}$ and exceeding of annual average concentration (AAC) (Pb) $7.2 \mu\text{g/l}$, and if the concentration of cations of Pb^{2+} in the water of Ročnjak is $1.39 \mu\text{g/l}$.

Scarcity of resources forces us to use water carefully and have sustainable economic optimal activities, to react promptly and implement decisive measures aimed at reducing negative impacts on the environment.

2. UVOD

„Visoko kvalitetna voda je mnogo više od sna čuvara prirode, mnogo više od pukog političkog slogana; visoko kvalitetna voda, u pravoj količini, na pravom mestu i u pravo vreme, ključna je za zdravlje, rekreaciju i ekonomski razvoj.“¹

Većina zemalja u svetu rešava narasle potrebe za kvalitetnom vodom izgradnjom površinskih akumulacija. Zbog grešaka koje su se dešavale usled zanemarivanja svih faktora koji mogu da utiču na kvalitet vode u akumulaciji, dolazilo je do naglog starenja jezera i napuštanja njihove eksploatacije, jer se pokazalo da je ekonomski opravdanija izgradnja nove akumulacije, nego eksploatacija stare.

Danas se u svetu a i u našoj zemlji, vodi borba za čistu pijaću vodu i sanaciju postojećih rezervi i izvorišta vode. Kvalitetna pijaća voda je osnovni preduslov prevencije i zaštite ljudskog zdravlja, života, razvoja i prosperiteta društva. Zato brojna istraživanja imperativno moraju da budu usmerena na ispitivanje, unapređenje i zaštitu kvaliteta vode, svih tipova vodnih tela, sa posebnim fokusom na kontrolni monitoring akumulacija. Razvoj industrije, gradskih i seoskih naselja, upotreba pesticida i đubriva u poljoprivredi, različiti akcidenti (prirodni, tehnički, ratni) uvećavaju količinu efluentnih supstanci u hidrološkom ciklusu.

Eutrofikacija predstavlja jedan od glavnih problema zagađenja voda sa velikim ekonomskim i ekološkim posledicama i sve je češća pojava kod nas. Osnovni uzroci eutrofikacije su zasipanje suspendovanim nanosom i unošenje nutrijenata, pre svega fosfora, koji dovode do poremećaja ravnotežnog režima kiseonika. Korišćenje vode iz eutrofnih sistema povezano je sa nizom tehničkih problema zaštite kvaliteta vode. Povećanje koncentracije amonijaka, teških metala i drugih zagađujućih supstanci, u akumulaciji, u uslovima intenzivnog mešanja vode zahteva dodatne i skupe tehničko-tehnološke mere zaštite za obezbeđenje odgovarajućeg kvaliteta.

Sastojci u prirodnim vodama mogu biti veoma raznovrsni i obuhvataju rastvorene gasove, suspendovane i plivajuće čestice, rastvorene soli i organske supstance. Zagađivanje prirodnih voda hemijskim supstancama nastaje usled delovanja čoveka. Potencijalno najveću opasnost predstavljaju hemijske supstance: nitrati, nitriti, sumporvodoni, katjoni olova, arsena, kadmijuma i žive, nafta i derivati, fenol, radioaktivne supstance i tenzidi, koje se često sreću u prirodnoj vodi i imaju štetan uticaj na živi svet, posebno čoveka.

Koncentracija katjona metala u velikoj meri utiče na kvalitet vode i određuje dejstvo na živi svet, od blagotvornog do toksičnog. Teški metali mogu u životnu sredinu dospeti prirodnim i antropogenim putem. Visoke emisije teških metala dolaze iz industrije, saobraćaja, poljoprivrede, otpadnih voda, nesanitarnih i divljih deponija i drugih izvora. Teški metali prolaze biogeochemijski ciklus sa različitim vremenom zadržavanja u atmosferi, hidrosferi, litosferi i biosferi. Ne razgrađuju se i imaju sposobnost bioakumulacije, zadržavaju se u biljkama, kumuluju se u masnom animalnom tkivu, ribama i adipocitima kod čoveka. Metali su heterogena grupa elemenata u pogledu biološkog i ekološkog dejstva. Pokazuju izrazitu tendenciju kompleksiranja i inkorporacije u sediment. Katjoni metala nisu permanentno vezani i imobilisani, već podležu nizu

1) Edmund, S., Muskie, U.S., Senator (1966)

fizičko-hemijskih procesa koji kontrolišu njihovo kretanje, migraciju, rasprostiranje, dostupnost i na kraju koncentraciju u kojoj su prisutni. Prirodni procesi u akvatičnom sistemu utiču na distribuciju i particiju soli metala, elektrovalentnih jonskih parova katjona i anjona, iako se potpuno ne mogu degradirati hemijskim i biološkim procesima, već se samo transformišu u različite teško rastvorne i dostupne oblike. Koncentracioni nivoi katjona metala zavise od fizičko-hemijskih karakteristika sedimenta i vode, koje uslovljavaju i određuju vrstu sile i tip vezivanja, oblike migracije, dinamičko-ravnotežne procese sorpcije i desorpcije.

Sediment je skladište i potencijalni izvor kontaminacije, posebno teškim metalima. Jednom kontaminiran sediment je izvor sekundarnog zagađenja, kada usled promena u vodenom sistemu, sorbovani polutanti postaju desorbovani i vraćeni u vodenu fazu gde iznova predstavljaju ekološku opasnost i rizik za akvatični sistem i živi svet. Zagađen sediment konstantno generiše toksične efekte na životnu sredinu a posebno na akvatične ekosisteme.

Osnovni koncept istraživačkih aktivnosti je da se ispita prisustvo grupe katjona teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} i Hg^{2+}), grupe anjona (PO_4^{3-} , NO_3^- i SO_4^{2-}) i koncentracioni nivo polutanata u akumulaciji iz koje se Užice sa okolinom snabdeva pijaćom vodom. Tokom sprovođenja naučno-istraživačkih aktivnosti na slivnom području Vrutaka detektovana je pojava cvetanja algi, vrste *Planktothrix rubescens* i njena dominacija u akumulaciji Vrutci u decembru 2013. godine. Ovaj fenomen uslovljen je promenom koncentracije selektovanih anjona, što je tokom istraživanja, kao jednom od hipotetičkih razloga i dokazano.

Osnovni ciljevi eksperimentalnog istraživanja na poligonu zatvorenog površinskog sistema vodnog tela Vrutci i posebnom rečnom sistemu Đetinja i Ročnjak su da se :

- Uporede sadržaji ispitivanih katjona teških metala: žive, arsena, kadmijuma i olova u sedimentu i vodi akumulacije Vrutci i identifikuje trend promene sa vremenom;
- Istraže fenomeni raspodele i koncentracijski nivo katjona teških metala u čvrstoj i tečnoj fazi, u jezeru;
- Prate fenomeni raspodele nutrijenata, fosfata i nitrata, u sedimentu i vodi akumulacije, rečnom sistemu Đetinje i Ročnjaka;
- Istraže mogućnosti primene mikrotalasa za povećanje efikasnosti i pouzdanosti tehnika ekstrakcije katjona teških metala iz sedimenta;
- Primeni dvofaktorska, klaster analiza;
- Definiše klasa ekološkog potencijala akumulacije Vrutci i
- Razviju regresioni modeli za predikciju katjona i anjona na osnovu određenog koncentracijskog nivoa radi ublažavanja problema zagađenosti jezera.

Ovakva istraživanja se po prvi put sprovode na selektovanim lokalitetima jezerske vode i sedimenta.

3. OPŠTI DEO

3.1. Akumulaciona jezera kao izvorišta vodosnabdevanja

Izgradnja veštačkih akumulacionih jezera se nametnula kao jedno od rešenja koje bi moglo zadovoljiti narasle potrebe stanovništva i industrije dovoljnim količinama kvalitetne vode. Prilikom izgradnje akumulacija, posebnu pažnju treba obratiti na obezbeđenje potrebnog kvaliteta vode. Poznato je da akumuliranje vode, bilo površinsko ili podzemno, za posledicu ima značajnu promenu kvaliteta vode. Dobar kvalitet rečne vode koja se pregrađuje ne mora da garantuje i dobar kvalitet jezerske vode.

Većina površinskih prirodnih i veštačkih jezera „stari“, pri čemu duboka jezera sa početno niskim koncentracijama nutrijenata postepeno prelaze iz oligotrofnog u eutrofna jezera sa visokom produkcijom organske supstance. Prirodna eutrofikacija, koja se ostvaruje kroz dugi vremenski period, u velikoj meri se razlikuje od „veštačke“, koja je uglavnom posledica antropogene aktivnosti u slivu akumulacije. Ubrzana eutrofikacija veštačkih površinskih akumulacija remeti ravnotežu između produkcije i mineralizacije, pri čemu produkcija postaje višestruko veća od mineralizacije. Većina organskih supstanci, koje se produkuju u jezeru se ne razgrađuju u potpunosti, već se akumuliraju u sedimentu, gde se njihova razgradnja nastavlja. Mineralizacioni kapacitet sedimenta se vremenom prevazilazi, što dovodi do mobilizacije nutrijenata i drugih supstanci iz sedimenta u jezersku vodu. Kao posledica prekoračenja mineralizacionog kapaciteta sedimenta, dolazi do stvaranja redukcione zone u sedimentu i anaerobnih uslova u dubljim delovima jezera. Ovo za posledicu ima povišenje koncentracije gvožđa, mangana, mikroelemenata, amonijaka i drugih jedinjenja u jezerskoj vodi. Istovremeno može doći do stvaranja vodonik-sulfida i metana, što dovodi do pogoršanja mirisa i ukusa vode. Prekomerno obogaćivanje vodenog sistema nutrijentima ima za posledicu masovni razvoj više vrsta algi i makrofita. Njihovim izumiranjem se ubrzava proces eutrofikacije, koja uslovljava promenu boje i mirisa vode.

Biološke karakteristike akumulacije su rezultat geomorfoloških, geometrijskih i drugih osobina dna jezera, kao i abiotičkih i biotičkih činilaca celog slivnog područja. Međutim, antropogeni činilac ima dominantan uticaj na kvalitet vode u budućem akumulacionom jezeru. Pod antropogenim uticajem se podrazumeva način korišćenja terena pre formiranja akumulacije, mere pripreme zemljišta u zoni potapanja, zone zaštite i saniranje negativnih antropogenih uticaja, kao i način korišćenja akumulacije. Svi ovi faktori zajedno u najvećoj meri određuju dinamiku bioloških procesa, gustinu populacija i produkciju.

Od formiranja veštačkih površinskih akumulacija pa do perioda stabilizacije, formiranje biocenoza prolazi kroz nekoliko faza. Međutim, i posle toga se nastavljaju evolutivni procesi koji su neuporedivo brži u veštačkim, nego u prirodnim jezerima. Ukoliko nisu primenjene adekvatne mere zaštite, kao što je slučaj u našoj zemlji, dolazi do naglog „starenja“ akumulacije, a samim tim i do njihove degradacije i otežanog korišćenja.

Osnovni uzroci brzog „starenja“ akumulacija su zasipanje suspendovanim nanosom i unošenje nutrijenata, pre svega fosfora, kao i organsko opterećenje koje dovodi do obogaćivanja akumulacije nutrijentima, uz poremećaj režima kiseonika. Posledica ovih procesa je brz prelazak oligotrofnog u eutrofno i hipertrofno jezero.

Eksploatacija vode iz eutrofnih sistema, povezana je sa nizom tehničkih problema vezanih za kvalitet vode. Povećanje koncentracije amonijaka, gvožđa, mangana, sulfida i drugih zagađujućih supstanci u akumulaciji, u uslovima intenzivnog mešanja vode, može izazvati značajne probleme u primeni vode i zahteva sprovođenje različitih mera na samoj akumulaciji, kao i izuzetno skupu tehnologiju prerade vode (ozoniranje, aktivni ugalj, itd.).

3.2. Mikroelementi u životnoj sredini

Ispitivanja koja se sprovode poslednjih godina pokazuju da su mikroelementi, pre svega katjoni teških metala, prisutni u svim sredinama. Katjoni teških metala su detektovani u vodi, vazduhu, zemljištu, hrani i predmetima opšte upotrebe uz neophodnost poznavanja podataka o poreklu i hemodinamičkim procesima mikroelemenata u životnoj sredini. Poslednjih pet decenija naglo je porasla upotreba mikroelemenata kao sirovine u industriji, medicini i poljoprivredi, a posledica je poremećaj prirodnog sadržaja mikroelemenata u životnoj sredini.

Pod uticajem niza fizičkih, hemijskih i bioloških procesa, odigravaju se različiti vidovi migracije, procesa particije i transformacije hemijskih supstanci, posebno uključujući katjone toksičnih metala. Istraživanja pokazuju da postoji reverzibilna migracija metala iz litosfere u hidrosferu, atmosferu i biosferu i taj celokupni kružni tok predstavlja biogeochemijski ciklus metala. Priroda geohemijskih procesa, a samim tim i migracija nekog katjona metala u zemljištu, vodenom ekosistemu i atmosferi u znatnoj meri može biti posledica biološke aktivnosti.

Migracija mikroelemenata u vodenim sistemima je posledica dominantno antropogene aktivnosti, erozije i degradacije stena. Značaj tehnološkog napretka i urbanizacije u procesu kontaminacije, uz ulogu geohemijskih faktora i interakcije vodene mase sa zemljištem, sedimentom, biljkama i životinjama, čine osnovne izvore zagađenja, kao što su prirodni izvori, otpadne vode i atmosfera.

Sadržaji mikroelemenata u kontinentalnim ruralnim vodama su kontrolisani atmosferskim taloženjem, procesima erozije i ekstrakcije iz zemljišta. Zbog naglog porasta antropogene aktivnosti, dolazi do značajnih promena sadržaja i raspodele mikroelemenata u akvatičnim sistemima. Usled migracije, katjoni metala se transportuju do izvorišta za vodosnabdevanje i vodu za piće. Prirodne vode sadrže tragove katjona metala koji su dospeli prirodnim putem, usled rastvaranja minerala iz litosfere.² Gradski efluenti su manje ili više opterećeni mikroelementima, toksičnim supstancama organskog ili neorganskog porekla, otpadnim materijalima, u zavisnosti od vrste i tipa industrijskog procesa koji se, posebno u Srbiji, bez neophodnih i obaveznih tehnoloških tretmana direktno ispuštaju u rečne i jezerske sisteme.

Atmosfera, takođe, predstavlja jedan od značajnih izvora zagađenja mikroelementima. Mikroelementi u atmosferu dospevaju u najvećoj meri, usled intenzivne industrijske proizvodnje i saobraćaja. Iako su emisije mikroelemenata iz različitih izvora relativno dobro poznate, ne postoji dovoljan broj podataka o transportu, distribuciji i particiji mikroelemenata iz atmosfere u vodene sisteme. Vodeni

2) Swaine, D.J.; Trace element content of soils: Commonwealth Agricultural Bur, Farnham Royal, Bucks, Tech. Comm. (1995) 48, 157.

sistemi se suvom i vlažnom depozicijom iz atmosfere kontaminiraju sa oko 70% olovom, 30% živom i 20% kadmijumom, toksičnim hazardnim katjonima teških metala. Mikroelementi emitovani u atmosferu veoma lako mogu da se deponuju i zagade vodene ekosisteme u veoma udaljenim ruralnim oblastima. Velika jezera su kontaminirana sa više od 50% mikroelementima koji potiču iz atmosfere.

3.2.1. Prirodni fon mikroelemenata

Katjoni teških metala su prirodni sastojci magmatskih stena i litosfere u celini. U zavisnosti od specifičnosti sredine u kojoj se nalaze, koncentracije mikroelemenata su različite i predstavljaju prirodni fon određenog mikroelementa. U tabeli 1 su date prosečne koncentracije prirodnih mikroelemenata u različitim sredinama, što u nauci čini prirodni fon elementa.

Mnogi mikroelementi su esencijalni za živi svet i sastavni su deo enzima i drugih biološki aktivnih molekula. Ukoliko su koncentracije mikroelemenata znatno više od uobičajenih, može doći do poremećaja u metabolizmu. Ovi poremećaji mogu dovesti do senzitiviranja organizma, mutacija, kancera i na kraju do letalnog ishoda. Zbog toga, veoma je važno pratiti njihovu koncentraciju, hemodinamiku i mogućnosti njihovog unošenja u organizam.

Tabela 1: Koncentracija mikroelemenata u sedimentu

Mikroelement	Magmatske stene (ppm)	Škriljci (ppm)	Zemljište (ppm)	Jezerski sedimenti (ppm)
Cr	117	90	5 - 100	25 - 180
Co	18	19	1 - 40	3 - 40
Ni	100	68	5 - 50	30 - 250
Cu	70	45	2 - 10	20 - 80
Zn	80	95	10 - 30	45 - 220
Hg	0,06	0,4	0,03 - 0,30	0,15 - 1,20
Pb	16	20	2 - 20	8 - 75

Promenom fizičko-hemijskih uslova sredine, pH vrednosti, tipa i vrste hemijske veze, temperature, koncentracije kompleksirajućeg agensa ili mikrobiološke aktivnosti, katjoni mikroelemenata se mogu snažnije ili slabije mobilisati.³ Od mobilnosti katjona mikroelemenata zavisice sposobnost da kontaminirajuće utiču na kvalitet životne sredine. Mobilnost mikroelemenata može da bude mala (katjoni metala ugrađeni u kristalne rešetke silikata ili sedimentirani kao sulfidi), velika (adsorptivno i jonoizmenjivački vezani joni, koji se

3) ³ Pickering, W.F.P.: Metal Speciation – Soils and Sediments (a Review) Ore Geology Reviews 1, (1986) 83-146.

stalno razmenjuju između sedimenta i vodene sredine) i promenljiva, u zavisnosti od uslova koji vladaju u okolnoj sredini.

U okviru prognoze kvaliteta vode u akumulaciji, važno je da se utvrdi i predvidi mogućnost pokretljivosti katjona teških metala iz sedimenta, kao i uslovi pod kojima može doći do poremećaja ravnoteže reverzibilnog procesa.

Niz faktora utiče na rasprostranjenost i koncentraciju katjona mikroelemenata u akvatičnim sistemima. Dominantni fizičko–hemijski faktori su:

- taloženje teško rastvornih jedinjenja sa drugim jonima koji su prisutni u vodi što je u relaciji sa brojčanim vrednostima odgovarajućih proizvoda rastvorljivosti;
- taloženje sulfida u redukcionim uslovima;
- adsorpcija na čvrstim česticama hidroksida gvožđa i mangana, kao i na česticama sulfida i organske supstance u redukcionim uslovima.

Određeni mikroelementi pokazuju veliku geohemijsku reaktivnost, posebno kada su njihove prirodne koncentracije u akvatičnim sistemima relativno visoke. U tabeli 2 su prikazane koncentracije mikroelemenata: Cu, Zn, Cd i Pb u akvatičnim sistemima reka, jezera, okeana i kišnice koje variraju od 17 do 300, od 13 do 900, od 0,095 do 7, od 0,11 do 200 ppm, respektivno.⁴

Tabela 2: Koncentracije mikroelemenata (ppm) u akvatičnim sistemima

Područje	Mikroelementi				Referenca
	Cu	Zn	Cd	Pb	
Reke Istočne obale, U.S.	17	13	0.09	0.11	Windom et al. (1991)
Misisipi reka	23	3	0.12	-	Shiller and Boyle (1987)
Amazon reka	24	0.3 - 3.8	0.06	-	Shiller and Boyle (1987)
Konstanca jezero	5 - 20	15 - 60	0.05 - 0.10	0.2 - 0.5	Sigg et al. (1982)
Mičigen jezero	10	9	0.17	0.25	Shafer and Armstrong (1990)
Kristalina (Alpsko jezero na 2200 m nadmorske visine)	5	30	0.5	3	Sigg (1994)
Tihi ocean	0.5 - 5	0.1 - 10	0.01 - 0.10	0.005-0.08	Bruland and Franks (1983)
Kišnica (uzeta blizu Ciriha, Švajcarska)	10 - 300	80 - 900	0.4 - 7.0	10-200	Sigg (1994)

3.2.2. Kruženje tragova elemenata u jezerskim sistemima

Glavni mehanizmi koji podstiču kruženje mikroelemenata u jezerima su hemijska i mikrobiološka razgradnja produkata u površinskim vodama i sedimentu. Degradacija organske supstance koja se dešava u serijama reakcija u

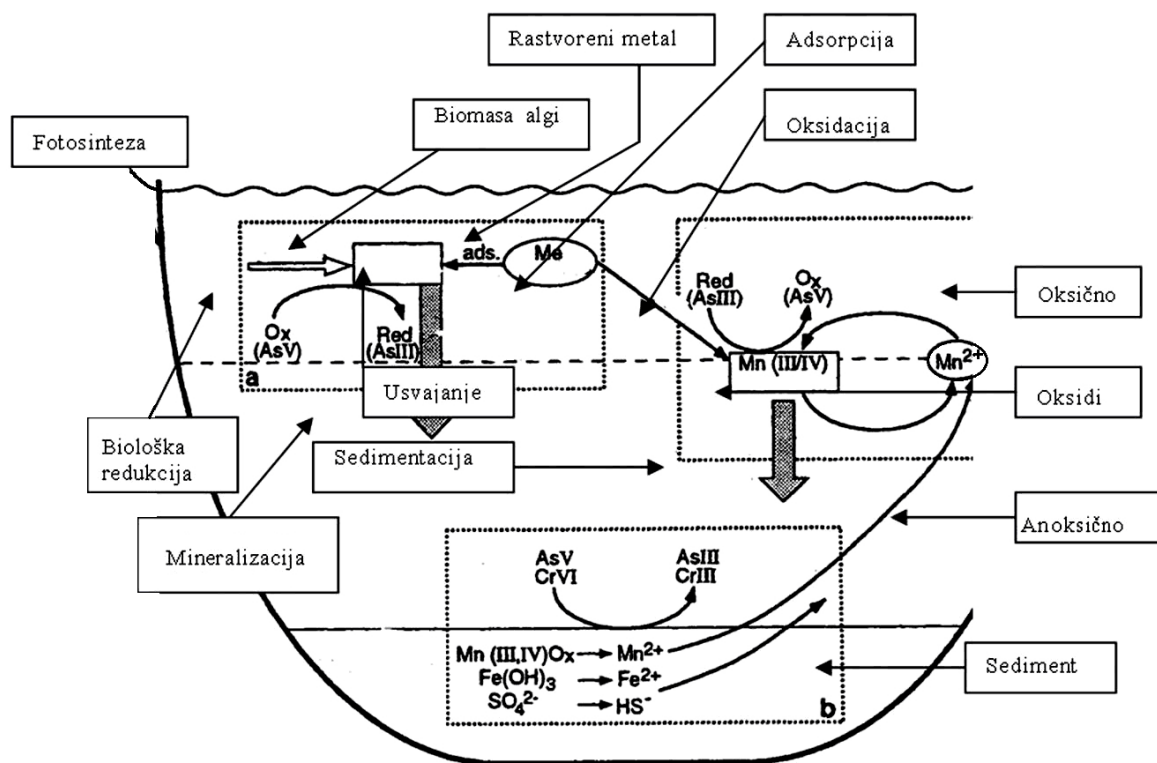
4) Stumm, W., Morgan, J.J.: Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed, Environ. Sci. Technol, A. Wiley-Interscience Publication, (1996) 305-334.

koje su uključeni i oksidansi, kao što su Mn (IV) i Fe(III). U prirodi na sekvencijalne reakcije utiču "hemijska i kinetička raspoloživost" oksidanasa. Oksido-redukcijske reakcije su odgovorne za regulaciju redoks-potencijala akvatične životne sredine. Promena redoks stanja elemenata može biti hemijski posrednik, između visokih koncentracija neorganskih oksidacionih ili redukcionih supstanci, O_2 i S^{2-} . U procesu kruženja tragova elemenata pored redoks-sistema prisutni su i fizičko-hemijski procesi sorpcije, asocijacije i koprecipitacije.

Transformacije mikroelemenata u jezerskim sistemima redoks-procesima katalizovane su biološkim i mikrobiološkim procesima. Kruženje mikroelemenata: As, Cr, Cd, Pb, Ni i Zn je usko povezano sa kruženjem gvožđa i mangana. Sezonske varijacije hemijskih i bioloških uslova vodenog sistema su karakteristične za eutrofna jezera. Eutrofikacioni fenomeni dovode do velikih poremećaja jezerskih akvatičnih ekosistema. Letnji stratifikacioni procesi imaju za posledicu ometanje procesa prodiranja i difuzije kiseonika u dublje slojeve vodenog sistema. Visoka produktivnost biomase i potrošnja kiseonika u toku mineralizacije u dubljim slojevima vode izaziva pojavu anoksičnih uslova. U anoksičnim uslovima dolazi do porasta koncentracija redukovanih oblika katjona, Fe^{2+} i Mn^{2+} i anjona S^{2-} , koji uglavnom slede termodinamičke redoks-sekvence.^{5, 6} Nitriti i sulfiti su efikasniji elektron akceptori u odnosu na kiseonik. Redoks-reakcije se odigravaju većim brzinama, ako su katalizovane enzimskim sistemima.

Na kruženje tragova mikroelemenata u vodenom sistemu eutrofnih jezera utiču mnogobrojni procesi: fotosinteza, adsorpcija i sedimentacija, koji su povezani sa redoks uslovima (slika 1).

-
- 5) Boyle, Mackay J.F., Rose, A.W., Flower, N.L., Appleby, R.J.: Sediment heavy metal record in Lake Baikal: natural and anthropogenic sources, *J. Paleolim.* 20, (1998) 135-150.
 - 6) Zehnder, A.J.B., Stum, W.: In *Biology of Anaerobic Microorganisms* (Ed. Zehnder A.J.B.) Wiley, New York, Chapter 1. (1988)



Slika 1: Redoks kruženje tragova elemenata u jezerima ⁷

Tragovi elemenata koji su redoks osetljivi mogu da promene oksidaciono stanje saglasno dominantnim redoks uslovima. U ovom procesu je veoma bitno prisustvo pogodnih oksidanata i reduktanata. Redoks stanja tragova mikroelemenata utiču na njihovu rasprostranjenost. Značajna je razlika u afinitetu vezivanja za čvrstu fazu između Cr(III) i Cr(VI). Biološki efekti, procesi usvajanja i biotoksičnost, zavise od redoks oblika mikroelemenata. Oksidi gvožđa i mangana su okarakterisani visokim specifičnim površinama i visokim aktivitetom njihovih površinskih hidroksilnih grupa za adsorpciju različitih tragova elemenata. Pored adsorpcionih procesa, oksidacione reakcije su takođe katalizovane na njihovim površinama. ^{8, 9} Procesu taloženja i rastvaranja oksida, veoma su značajni za sudbinu tragova mikroelemenata.

Zajedno sa Fe(II) i Mn(II) u jezerskoj vodi mogu biti rastvoreni i drugi elementi. Javljanje sulfida u anoksičnim uslovima izuzetno utiče na raspodelu i rastvorljivost brojnih elemenata u tragovima. Pri interakcijama tragova metala sa sulfidima, može doći do taloženja nerastvornih sulfida, nastajanja rastvornih sulfida i nastajanja polisulfidnih kompleksa. ¹⁰

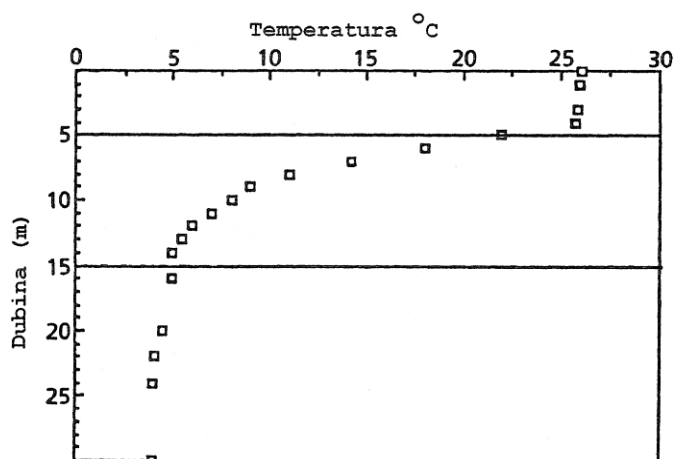
Elementi As i Cr pripadaju grupi mikroelemenata koji su imperativno obuhvaćeni redoks procesima, dok na elemente konstantnih oksidacionih brojeva: Zn⁺², Mg⁺² i Ca⁺² redoks procesi ne utiču.

- 7) Kuhn, A., Johnson, Annette, Sigg, L.: Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs (Ed. Baker L.A.) American Chemical Society, Washington, (1994) 473-497.
- 8) Eary, L., Rai, D.: Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 1187-1193
- 9) Oscarson, D. W., Huang, P.M., Liaw, W.K., Hammer, V.T.: Soil Sci. Soc. Am. J. 47, (1981) 233-245.
- 10) Dyrssen, D., Kremling K.: Mar. Chem. (1990) 30, 193-204.

U oblasti pH vrednosti, koje uobičajeno vladaju u jezerima, oksido-redukционе reakcije su u konkurenciji da će nitrati biti redukovani do azota, pre nego što se nagradi Mn^{2+} , uz redukciju nitrata do N^{-3} u amonijaku, kao poslednjoj sekvenci oksido-redukcionih reakcija esencijalnog i konstitutivnog bioelementa azota. Redukcije gvožđa (III) i sulfata dešavaju se u nižim oblastima potencijala. Redukcija As (V) u As (III) se odvija na istom redoks - potencijalu kao i redukcija Fe (III) u Fe (II). Redukcija Cr (VI) u Cr (III) se odvija u redoks uslovima koji su podesni za redukciju Mn (IV) u Mn (II). Redoks ravnoteža se praktično ne postiže u jezerima i drugim akvatičnim sistemima.

3.2.2.1. Stratifikacioni procesi u zatvorenim sistemima vodnih tela

Dva veoma važna procesa, koja se odigravaju u jezerima, su solarno zagrevanje i turbulentno mešanje vodenog sistema koje izaziva termičke stratifikacije u toku leta. Termička stratifikacija vodenog sistema u toku zime, je od manjeg značaja za zatvorene sisteme vodnih tela. Gornji sloj epilimniona obuhvata vodu koja je ravnomerno topla i slobodno izmešana delovanjem vetra. Metalimnion je prelazna zona u kojoj postoji strm termički gradijent, na dubini od 5 m do 15 m (slika 2).



Slika 2: Termička stratifikacija jezera

Značaj termičkih diskontinuiteta vodenih masa jezera je važan, jer je gustina vode funkcija njene temperature. Dubina termičke stratifikacije u jezeru je i funkcija morfoloških faktora. Ako je jezero isuviše plitko, proces turbulencije je dovoljan da se izmeša ukupna površina vode i termička stratifikacija se neće uspostaviti.

Geografski položaj jezera utiče na godišnji ciklus termičke stratifikacije. Stratifikovana jezera na umerenoj geografskoj širini, podležu postupnom mešanju u periodu proleća i jeseni, a imaju period stratifikacije zbog različite gustine u periodu leta i zime. U toku zime, led i voda koja ima temperaturu između 0 i 4 °C, prekrivaju sloj gušće vode, čija je temperatura 4 °C.

Gradijent gustine, nastao usled termičke stratifikacije, determiniše hemijski gradijent u metalimnionu i hipolimnionu. Hemijski gradijenti su često proizvod mikrobioloških metabolizama.

Ako se fotosinteza ne odigrava u hipolimnionu, utrošeni kiseonik se ne može nadoknaditi, jer je hipolimnion fizički odvojen od atmosfere i transport kiseonika u dublje slojeve može se odigrati samo molekulskom difuzijom. Ako je difuzija molekula kiseonika snažna, razviće se aerobni uslovi. Brzina potrošnje hipolimničkog kiseonika je funkcija fluksa organske supstance.

Vertikalni gradijent neorganskih oblika azota i fosfora (nitriti, nitrati i fosfati), javlja se kao posledica stratifikacione strukture jezerske mase. Sadržaj nutrijenata je smanjen u epilimnionu, usled fotoasimilacije.

3.2.2.2. Eutrofikacioni aspekti

Eutrofikacija je jedan od glavnih problema zagađenja voda širom sveta sa mogućim negativnim ekonomskim posledicama. Fosfor, odnosno fosfati su odgovorni za eutrofikaciju akvatičnih sistema.^{11, 12, 13, 14} Koncentracija fosfata, u vodama reka i jezera potiče eksterno, od spoljašnjeg unosa i interno od remobilizacije iz sedimenta.¹⁵ Detektovano je da je remobilizacija fosfora iz sedimenta u vodenu površinu, zbog naglašenih kumulacionih procesa prevazilazila količine fosfora, koje su eksterno unošene u zatvorene akumulacione sisteme. Značajan je bio negativni bilans eksternog i internog unosa fosfata u jezerske sisteme. Napredni eutrofikacioni procesi transformišu korisnu akumulaciju u močvaru, koja prestaje da predstavlja vodoprivrednu vrednost.

3.2.2.3. Metabolizam fosfora u jezerima

Jezerski sediment je veoma važan izvor fosfora^{16, 17} i predstavlja potencijalno ozbiljan problem programima obnove jezera, koji se zasnivaju na smanjenju spoljašnjeg unosa fosfora. Stepenu, u kome fosfor iz sedimenta doprinosi ukupnom jezerskom ciklusu fosfora, kontrolisan je brzinom oslobađanja u vodu iz sedimenta i transportom u vodeni sistem. Metabolizam fosfora zavisi od fizičko-hemijske i mikrobiološke mobilizacije rastvorenog fosfora i kasnijeg transporta kroz dodirnu površinu sediment-voda: difuzijom, turbulencijom ili mehanizmima ponovne remobilizacije. Unos većih količina nutrijenata u jezersku vodu dovodi do eutrofikacije vodenih površina.^{18, 19} Sinke i saradnici su pokazali značajnu razliku u oslobađanju fosfora u sterilnom i nesterilnom sedimentu. Brzina oslobađanja fosfora u nesterilnom sedimentu je znatno veća, što ukazuje na značaj mikrobiološke aktivnosti u sistemu. U sedimentu koji je bogat organskom supstancom, fosfor se primarno reciklira u fosfat, usled mineralizacije organske supstance.²⁰ Oslobođeni fosfat može da difunduje u vodeni sistem, da se adsorbuje ili

-
- 11) Vollenweider, R.A.: The scientific base lake and stream eutrophication with particular reference to phosphorus and nitrogen as eutrophication factors. Technical report DAS/DSI/68.27, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, France (1968)
 - 12) Golterman, H.L., Oude, N.T.: In The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5A, O. Hutzinger, Springer – Verlag, Berlin – Heidelberg (1991), 79
 - 13) Barroin, G.: La Recherche, 238 (1991) 1412
 - 14) Boers, C.P., Van der Molen, D.T.: Water Pollut. Control 2 (1993) 19
 - 15) Rossi, G., Premzzi, G.: Water Res. 5 (1991) 567
 - 16) Bostrom, Jansson, M., Fosberg, C.: Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 22 (1982) 842
 - 17) Marsden, M.W.: Freshwat. Biol. 21 (1989) 139
 - 18) Kal, B.F., Engelen, G.B., Cappenberg, Th.E.: Verh. Int. Verein. Limnol. 22 (1984) 835
 - 19) Van Lier, Boers, P.C.M., Dekkers, E.M.J.: Verh. Int. Verein. Limnol. 22 (1984) 829
 - 20) Berner, R.A.: Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulphur, phosphorus, and silicon in anoxic marine sediments. In Marine Chemistry, The Sea, Vol 5, Ed.E.D. Goldberg, John Wiley & Sons, New York, 1974, 427

kompleksira sa neorganskim i organskim katjonima i istaloži kao mineral. Cvetanje algi u jezeru se javlja u leto i uzrokovano je povećanjem nutrijenata u jezeru, posebno fosfora i naglim porastom temperature. Fosfati mogu da budu uneti u jezero slivanjem đubriva sa farmi i travnjaka i iz neispravnih kanalizacionih sistema.

Cijanobakterijski procvat mogu da izazovu mnogobrojna oštećenja životne sredine, kao što su proces truljenja algi, jer koriste veliku količinu kiseonika iz jezera, i tako štetno deluju na biljni i životinjski svet u akvatičnom sistemu. Neke vrste cijanobakterija, mogu da proizvedu varijacije cijanotoksina koji štetno deluje na ljudsko zdravlje (na jetru, nervni sistem i pluća, oštećuje bubrege, izaziva krvarenje sa početnim simptomima bolova u stomaku, povraćanje i dijareju). Neke cijanotoksine je teško detektovati i ukloniti iz sirove vode, jer skrining tehnike identifikuju pojedine toksine, ali neke ne. Da bi problem bio saniran, neophodno je znati model rasta i vrstu cijanobakterija, osobine cijanotoksina, kao i najefikasnije tretmane za njihovo uklanjanje. Primena pogrešnog tretmana algi može da rezultira još intenzivnijim širenjem procesa kontaminacije.

3.3. Opšte karakteristike akumulacije Vrutci

Grad Užice, kao i većina gradova u Srbiji je u svojoj istoriji imao ozbiljne probleme u obezbeđenju kvalitetne vode za piće. Prvi ozbiljni naponi u prevazilaženju problema učinjeni su još davne 1938. godine, sa kaptaze Živkovića vrelo, čiji je minimalan kapacitet iznosio $23 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, a grad je brojao 7400 stanovnika. Dalje povećanje kapaciteta vodovodnog sistema je 1956. godine, zahvatanjem Čebića vrela i izgradnjom filterske stanice, čime su zadovoljene potrebe tadašnjih 17000 stanovnika. Dalje povećanje kapaciteta sledilo je već 1962. godine, izgradnjom brane i crpne stanice u Turici, čime su zadovoljene potrebe 22000 stanovnika. Kako je broj stanovnika nastavio da raste i bio praćen razvojem industrije, to i potrebe za vodom prate ovaj trend, tako da se 1974. godine izvorište Turica modernizuje i proširuje izgradnjom infiltracionih bazena i novih bunara sa drenovima. Godine 1977. izgrađen je i vodovod Potočanje-Sevojno, kapaciteta $30 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, voda vrela Potočanje i postrojenje za prečišćavanje ovih voda. Pored navedenih sistema za snabdevanje stanovništva i industrije kvalitetnom vodom, određeni broj industrijskih pogona kao što su: „Prvi partizan“, „Zlatibor“, „Cveta Dabić“ i drugi, imali su sopstvene industrijske vodovode koji su koristili vodu reke Đetinje.

I pored svih napora koje je grad neprestano činio, daljim, bržim porastom stanovnika i razvojem industrije grad se i dalje nalazio u vrlo nepovoljnoj situaciji u pogledu vodosnabdevanja. Da bi se konačno i za duži vremenski period rešilo pitanje vodosnabdevanja stanovnika i industrije vodom, kao najkvalitetniji i najpouzdaniji izvor vodosnabdevanja prihvaćene su vode reke Đetinje, što je bilo usaglašeno sa Vodoprivrednom osnovom Morave kao i Zakonom o istraživanju i zaštiti izvorišta vodosnabdevanja i Osnovom dugoročog snabdevanja vodom stanovništva i industrije na teritoriji Republike Srbije bez teritorije autonomnih pokrajina, donetih u Skupštini SR Srbije 1977. godine.

Navedenom zakonskom regulativom predviđeno je da se područje Užica dugoročno snabdeva vodom iz akumulacije na reci Đetinji, nakon čega se pristupilo izradi projektne dokumentacije za formiranje Vrutci - betonske lučne brane (slika 32 – prilog I), visoke 77 m i zapremine $54\cdot 10^6 \text{ m}^3$ vode na koti 627 m nm, gravitacionog cevovoda sirove vode $\varnothing 700$ i $\varnothing 660$ mm dužine 12 km, postojenja za prečišćavanje vode na lokaciji Cerovića brdo, projektovanog kapaciteta do $800 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ kao i razvodne

mreže sa rezervoarima i crpnim stanicama, za potiskivanje vode u više delove grada Užica.

Postrojenje za prečišćavanje vode na Cerovića brdu kapaciteta $400 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ pušteno je u rad septembra 1980. godine, dok je brana sa akumulacijom i cevovodom sirove vode uključena u sistem 1986. godine.

Od izgradnje fabrike vode 1980. godine, do dopremanja vode sa akumulacije Vrutci 1986. godine, voda sa postrojenja transportovana je iz akumulacije Velika brana u Turici, za koju svrhu je izgrađena i nova crpna stanica u Turici kapaciteta $200 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. Početkom eksploatacije vode iz akumulacije Vrutci, ovaj sistem dobija funkciju rezervnog izvorišta za vodosnabdevanje grada vodom.

Postojeće postrojenje za prečišćavanje vode predviđeno je da se gradi fazno, prva faza od $400 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, koja je sada u funkciji i kasnije proširena za još $200 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$.

Urađene su kompletne i detaljne analize kvaliteta vode na Đetinji i izabrani tehnološki proces prečišćavanja vode usaglašen je sa kvalitetom sirove vode reke Đetinje. Velika brana je praktično bila živi tok Đetinje, s obzirom na zanemarljivu zapreminu akumulacije nisu se mogli jednoznačno definisati i kvantifikovati doprinosi pojedinih kategorija zagadjenja, mini-deponije i naselja (slika 33 prilog I).

Izgrađeno postrojenje se u osnovi sastoji od kombinacije objekata flokulator-taložnik tipa Pulzator (Degremont) i od brzih gravitacionih pešćanih filtera.

Projektom su bile predviđene i planirane sledeće operacije hemijskog tretmana jezerske vode: prethlorisanje sa hlorom (Cl_2), koagulacija koloidnih primesa u vodi i planktonskih organizama sa aluminijum-sulfatom ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)$), podešavanje optimalne vrednosti pH za proces koagulacije sa krečnim mlekom ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i poboljšanje flokulacije sa vodenim staklom ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$).

Filteri se održavaju vodom i vazduhom, pomoću pumpi za pranje filtera vodom i duvaljki za pripremu komprimovanog vazduha.

Ispod filterskih polja je rezervoar prečišćene vode u kojem je izdvojen manji deo koji se prvi puni i iz kog se voda preliva u drugi veći deo rezervoara. Ovaj izdvojeni manji deo rezervoara služi za obaveznu rezervu za pranje filtera nehlorisanom vodom, dok drugi znatno veći deo služi za reakciju dezinfekcije hlorom. Najveći deo vode iz rezervoara otiče gravitacijom u distribucionu vodovodnu mrežu prve zone.

Tehnološke otpadne vode od pranja filtera i mulj iz taložnice-pulzatora odvođe se u retencioni bazen, koji čini komora dimenzija $18 \text{ m} \times 7 \text{ m}$ i dubine do prelivnog otvora sa rešetkom $1,2 \text{ m}$. Iz ovog bazena voda se upušta direktno u gradsku kanalizaciju.

Ostale otpadne vode sa postrojenja, kao i kišne vode, ispuštaju se u gradsku kanalizaciju.

Na postrojenju je bilo predviđeno i fluorisanje vode, ali je ono, s obzirom na važeću zakonsku regulativu, izbačeno.

Pranje filterskih polja može se obaviti ručno i automatski, dok je sistem praćenja i kontrole rezervoara i vodovodne mreže, u vrlo razuđenom sistemu, sa više visinskih zona osavremenjen i sveobuhvatan.

Postrojenje za tretman vode Cerovića brdo je u funkciji od 1980. godine i eksploatiše se 35 godina. U građevinskom smislu je u dobrom stanju, a do pred kraj 2013. godine je i funkcionalno ispunjavalo zahtevani kvalitet izlazne vode.

Od puštanja postrojenja u rad pa do danas, tehnološki proces tretmana prerade vode nije prilagođavan potrebama izmenjenog kvaliteta ulazne vode na postrojenju, pa je došlo do pojave ozbiljnih nedostataka u pogledu funkcionalnosti i obezbeđivanja finalnog proizvoda zadovoljavajućeg kvaliteta. Postrojenje, u odnosu na projektovano stanje, funkcioniše bez dodavanja kreča (CaO) za korekciju pH sredine. Umesto klasičnog flokulanta u primeni je savremenije sredstvo polielektrolit Superfloc A-100 Series, Kemira, anjonski flokulant koji ima izvanredne performanse u procesu flotacije, filtracije, sedimentacije i odstranjivanja fosfora. Benefiti polielektrolita Superfloc A-100 Series, Kemira, su: efektivan pri niskim dozama i u širokom opsegu pH, visok stepen sedimentacije, ne menja pH sredine, eliminiše ili redukuje neorganske soli.

Taložnik-pulzator već dugi niz godina ne funkcioniše kao pulzator, već radi kao običan taložnik. Na postrojenju nema predhodnog procesa koagulacije i flokulacije.

Ispuna u brzim gravitacionim peščanim filterima nije menjana ni dopunjavana 35 godina, tako da na svim filterima nedostaje najsitnija frakcija ispune, koja je isprana tokom vremena. Procesom pranja filtera, tokom dugog vremenskog perioda, došlo je do ispiranja sitnije frakcije filterske ispune i degradacije granulometrijske krive filterske ispune i koeficijenta uniformnosti, na svim filterskim poljima. Koeficijenti uniformnosti filterske ispune su poslednji put analizirani 2008. godine (tabela 3) i može se konstatovati da su koeficijenti uniformnosti u opsegu od 1,45 do 2,10 na osam filterskih polja, što ukazuje da filteri ne mogu obavljati svoju osnovnu projektnu funkciju.

Tabela 3: Koeficijenti uniformnosti filterske ispune na filterskim poljima u 2008.

Filtersko polje	Koeficijent uniformnosti filterske ispune
I	1,95
II	2,10
III	1,45
IV	1,96
V	1,44
VI	1,66
VII	1,58
VIII	1,54

Kako je od 2008. godine prošlo već 7 godina, može se očekivati da su koeficijenti uniformnosti filterske ispune još veći, što je daleko od potrebnog optimalnog koeficijenta uniformnosti od 1,4.

Iz navedenog opisa proizilazi da filterska polja ne odgovaraju zahtevima pijaće vode, što je doprinelo nemogućnosti postrojenja da zadovolji potrebe tretmana sirove vode, u periodu od 23.12.2013. do 14.1.2014. godine, kada je očigledno došlo do proboja filtera i pojave velikog broja ćelija modrozelenih algi u mreži i konsekvantnoj meri zabrane korišćenja vode za piće i pripremu hrane dana 26. decembra 2013. godine. Zbog pojave „cvetanja algi“ vrste *Planktothrix rubescens* u akumulaciji Vrutci i prisustva cijanobakterije *Nostoc parmeloides* (slika 34 prilog I), koja može da produkuje cijanotoksine i time ugrozi zdravlje ljudi i drugih živih bića, bez pijaće vode je ostalo većinsko stanovništvo Užica i okoline (slika 35 prilog I).

3.3.1. Kvalitet vode u akumulaciji Vrutci

Višenamenska akumulacija Vrutci formirana je izgradnjom betonske lučne brane (slika 32 – prilog I) koja pripada slivnom području Zapadne Morave. Nalazi se u kanjonskom delu reke Đetinje, između planina Zlatibora i Tare, 15 km uzvodno od Užica. Reka Đetinja teče sa zapada prema istoku, dok joj je tok na delu terena Vrutci, gde se nalazi brana, sa juga prema severu. Kanjon je usečen u karbonatne krečnjačko-dolomitne stene, na levoj rečnoj obali, starosti Trije, dok je manjim delom, na desnoj obali metamorfisana formacija starosti Jure, koju čine silikatne formacije: dijabazi, afiboliti i serpentiniti. U stenskoj masi u pukotinama, kao ispuna, nalazi se sitnozrni glinoviti sediment, crvenica. Krečnjaci i dolomitni krečnjaci su delimično karstifikovani. Kontakt između karbonatnih stena i dijabaz rožne formacije je tektonski. Na samom kontaktu u karbonatnim stenama javljaju se škrljavi, sitno nabrani krečnjaci i tenzione pukotine u stenskoj masi. Erozionim dejstvom reke Đetinje uklonjene su stenske mase, deo dijabaz rožne formacije i deo karbonatnih stena u temenu antiklinale. Stepentektonskog oštećenja na desnoj rečnoj obali je veći u odnosu na korito reke i levu obalu, a po zoni oštećenja izdvajaju se: rased na desnoj obali i tektonski kontakt između karbonatnih stena i dijabaz rožne formacije.

Jezero je obuhvatilo površinu od 250 ha rečne doline Đetinje, površina vodenog ogledala je 2.30 km², kota uspora 628 mnm, ima oscilaciju vodostaja do 17 m i pripada grupi akumulacija srednje nadmorske visine. Najveći vodostaji su u periodu otapanja snega u proleće, a najniži u kasnu jesen. Akumulacija je nepravilnog elipsastog oblika, u kojoj se, nizvodno od ušća Đetinje do brane, uočavaju veći zalivi: Omar, Brodine, Banja, Ročnjak, Tunel, Cvetića česma, Đokići, Cvetići i Krnda. Konfiguracija terena sliva akumulacije je brdsko-planinska (slika 36 – prilog I), obronci Tare i Zlatibora (Bajina Bašta, Čajetina i Užice), sa ravničarskim terenom uz vodotoke Bratešine, Užičkog potoka, Konjske reke (Kremanski basen) i Đetinje na ulivu u akumulaciju (basen Bioske). Hidrografsku mrežu na području sliva čine reka Đetinja i vodotoci: Ročnjački potok, Užički potok, Matijaševića reka (Konjska reka), Bratešina, Karačica (Selačka reka), Jasik, Jovac, Rakovica potok i niz bujičnih bezimernih potoka. U tri katastarske opštine na slivu akumulacije, Vrutci (139 stanovnika, 65 gazdinstava od kojih 51 uzgaja stoku), Bioska (419 stanovnika, 243 gazdinstva od kojih 147 uzgaja stoku) i Kremna (657 stanovnika, 330 gazdinstava od kojih 245 uzgaja stoku), naselja su razbijenog tipa, sa velikim brojem razuđenih zaseoka, sa 6000 objekata pod krovom (kuće, vikendice i pomoćni objekti). Na delu područja sliva Vrutci koji administrativno pripada opštini Čajetina je samo zaseok Pantelići, a sa teritorije opštine Bajina Bašta zaseok Markovići, u podnožju Trešnjice. Na području sliva razvijeno je individualno stočarstvo, gde se prioritetno gaji živina i ovce, a u manjoj meri krupna stoka. Raspoloživo zemljište se koristi (slika 37, 38 – prilog I) prvenstveno za livade i pašnjake (55%), šume (25%), voćnjake i oranice (5%) i ima nekorišćenog zemljišta (15%). U slivu jezera je selo Kremna sa kanalizacijom koja se ne održava i turistički kompleks hotela „ Omorika “ i „ Javor “ na planini Tari sa 430 ležaja, koji otpadne vode sakupljaju i prečišćavaju na Biodisk postrojenju sa ispustom u potočnu dolinu. Na zapadnom području u slivu akumulacije Vrutci je vojni kompleks i aerodrom na Ponikvama i vojni kompleks Kremna (Jankovići), bombardovani 1999. godine, rudnik magnezita i hromita i putna baza u Kremnima. Kroz područje sliva akumulacije Vrutci prolaze magistralni putevi Čačak - Požega- Užice, Užice - Bajina Bašta - Zvornik, regionalni put Kremna - Kaluđerske Bare – Bajina Bašta i opštinski putevi (slika 36- 39- prilog I).

Akumulacija ima višestruku namenu, služi za vodosnabdevanje Užica i okoline i zaštitu od poplava i zadržavanje nanosa, nadopunjavanje vodosistema za rad mini-hidroelektrane na Đetinji snage 380 kW (slika 40- prilog I), sportski ribolov i kupanje u

letnjim mesecima. U više navrata je poribljavano jezero i broji petnaestak vrsta ribe, a grgeč, bodorka i deverika su najprisutnije ihtione vrste.

Po svojim nominalnim morfometrijskim vrednostima, zapremini od $54 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ i površini od oko $1,92 \text{ km}^2$, sa srednjom dubinom od oko 20,8 m, Vrutci bi trebalo da su relativno oligotrofno jezero, sa trofičkim indeksom ispod 40. Međutim, način korišćenja zemljišta u slivu akumulacije i odsustvo elementarnih mera zaštite kvaliteta vode u akumulaciji Vrutci, od samog njenog nastanka (slika 33, 37, 38 i 39 - prilog I) pogoduje procesima eutrofikacije i pogoršanja opšteg kvaliteta vode u akumulaciji po vremenskoj koordinati. Dinamika procesa eutrofikacije nije naučno-istraživački proučavana sem ograničenog i periodičnog monitoringa. Podaci o kvalitetu vode u akumulaciji i dinamici promene, u toku godine i dugoročno, su veoma oskudni i malobrojni. Na osnovu raspoloživih podataka, evidentne su promene u kvalitetu vode u akumulaciji i živog sveta. Vremenska rezolucija rezultata monitoringa nije dovoljna da bi se donosili bilo kakvi zaključci o uzročno-posledičnim vezama, između opterećenja akumulacije i nivoa trofičnosti. Detaljni bilans voda i nutrijenata za akumulaciju nije formiran, a vreme zadržavanja vode u akumulaciji varira iz godine u godinu, u funkciji je padavina na slivu i operativnog upravljanja režimom voda u akumulaciji. Pretpostavlja se da su varijacije u opsegu od nekoliko meseci do 4 godine, u produženim sušnim periodima.

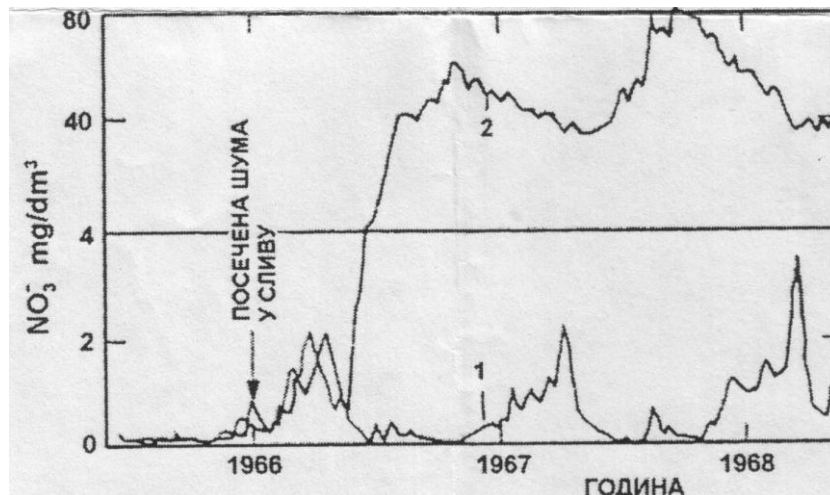
Na bazi raspoloživih podataka ne može se jednoznačno odrediti da li je spoljno, eksterno sa sliva opterećenje nutrijentima, značajnije od internog opterećenja iz sedimenta. Postoje indikacije da je interno opterećenje značajnije, kao posledica desorpcije i rastvaranja polutanata iz sedimenta u vodeni sistem reverzibilnog heterogenog dinamičko ravnotežnog sistema voda-sediment.

Pored proizvodnje kiseonika, šume doprinose očuvanju prirodnog balansa azota. Naime, lišće, iglice, grančice, komadići kore u gornjim slojevima tla, pod uticajem mikroorganizama se transformišu u organska đubriva bogata azotom. Redukcija šumskog pokrivača dovodi do promene hemijskog sastava zemljišta i voda koje se obrazuju na površinama gde je postojala šuma. Sadržaj nitrata u površinskim vodama, nakon seče šume sa teritorije koja pripada slivu, značajno je smanjen sa redukcijom biljnog pokrivača (slika 3).

Na prostoru sliva akumulacije Vrutci oko 75 km^2 terena je pokriveno šumom, 50-55% ukupne površine sliva (slika 41-prilog I), livade, pašnjaci i goleti čine oko 25% površine, a preostala površina su voćnjaci, povrtnjaci, oranice i naseobine. Najveći deo šumske vegetacije pripada formacijama quercetum-fagetum (hrast). Od četinarskih vrsta prisutni su bor, jela i smrča. Pošumljenost terena ublažuje eroziona predispozicije slivnih površina i erozioni potencijal.

U slivnom području Đetinje, površina Šargana je $2677,67 \text{ ha}$, pokriveno šumom je $2296,09 \text{ ha}$, a neobrasla površina je $381,58 \text{ ha}$ (14,25%). Područje Kremanske kose ima površinu $2581,51 \text{ ha}$, prekrivena šumom je površina od $2318,76 \text{ ha}$, a golet je $262,75 \text{ ha}$ (10,2%). Na području Kremanske kose, u požaru je uništeno 19 ha šume u periodu od 11.07.2012. godine do 4.09.2012. godine,²¹ područje jezera Vrutci. Ravnoteža koja postoji u prirodi, narušena devastacijom šume, može da prouzrokuje brojne i ozbiljne posledice, stvarajući poremećaj ravnoteže organizama prisutnih u vodi i nepoželjan kvalitet vode. Razlika u promeni sadržaja nitrata u površinskim vodama, pre i nakon seče šuma, ukazuje na trend značajnog porasta koncentracije nitratnog anjona (NO_3^-).

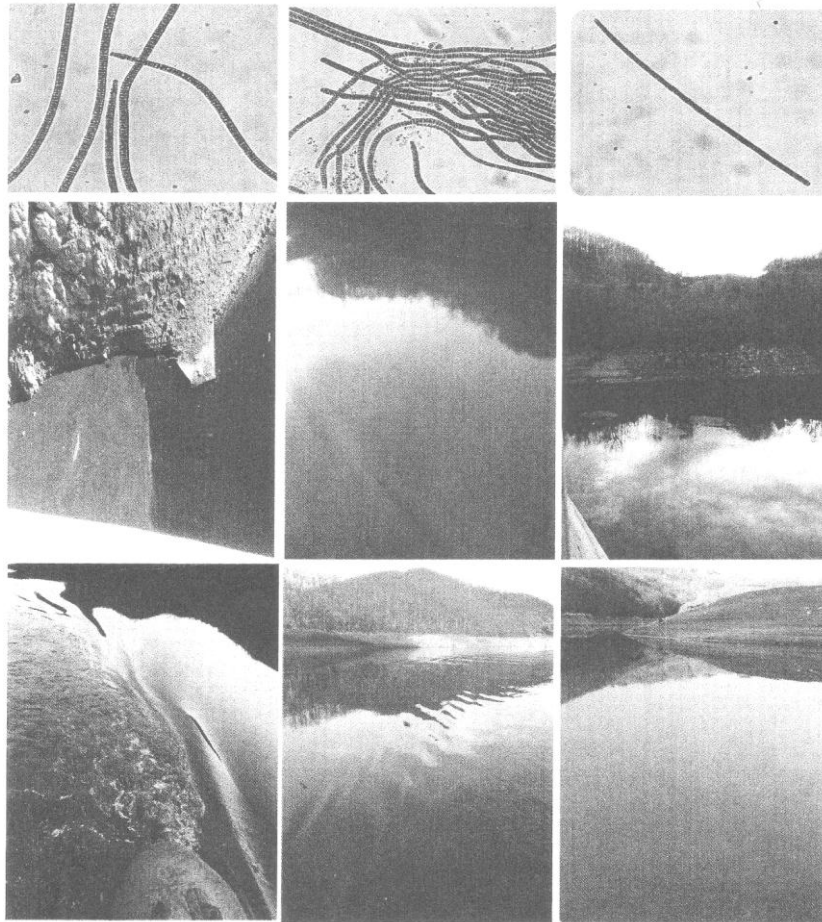
21) www.srbijasume.rs/uzice.html



Slika 3: Promena sadržaja nitrata u površinskim vodama, pre i nakon seče šume u slivnom području

Pojava intenzivnog razvoja algi *Planktothrix rubescens* u akumulaciji Vrutci, decembra 2013. godine je uzrokovana uslovima sredine (slika 4). *Planktothrix rubescens* je vrsta kojoj je potreban relativno nizak intenzitet svetlosti za obavljanje fotosinteze, jer poseduje fikoeritrin koji joj daje crvenu boju i jedna je od retkih cijanobakterijskih vrsta koja toleriše pomanjkanje azota u vodi, vrlo je adaptibilna na promenu uslova sredine (slika 34-prilog I), ne opstaje u uslovima ako je koncentracija organskog i neorganskog fosfora niža od 10 µg/l. Najveći rizik u vodosnabdevanju Užica je što cijanobakterija ima potencijal produkcije cijanotoksina mikrocistina LR, pa je zbog visokog rizika uvedeno vanredno stanje i zabranjena upotreba vode za piće i pripremu hrane. Interventnim merama Vojske Srbije, stanovništvu Užica je obezbeđena pijaća voda iz alternativnog izvorišta Sušička vrela.²²

22) <http://www.vodovod-ue.co.rs>



Slika 4: Pojava cvetanja algi *Planktothrix rubescens* i njena dominacija u jezeru Vrutci, januar 2014. godine

3.4. Sekvencijalne ekstrakcione tehnike

Sediment je esencijalna, dinamička čvrsta komponenta vodenih ekosistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja zagađujućih supstanci predstavlja rezervoar toksičnih i perzistentnih jedinjenja, katjona metala i nutrijenata velikog kapaciteta. Katjoni metala i anjonski fosfati, kao prirodni sastojci voda, ali i kao zagađujuće supstance, tokom prirodnog geohemijskog ciklusa dolaze u interakciju sa silikatnim supstancama, hidratanim oksidima, karbonatima, organskom supstancom i drugim supstratima u sedimentu, uz paralelne mikrobiološke procese i formiraju različite tipove i vrste atomskih, međumolekulskih i suprahemijskih veza. Identifikacija supstrata i definisanje tipa, vrste, odnosno jačine hemijskih veza koje sa supstratima ostvaruju katjoni teških metala, od ključnog je značaja za razumevanje hemizma prioriternih hazardnih supstanci i nutrijenata u akvatičnim sistemima.

U sklopu analitičkih određivanja koncentracione hemijske specije u čvrstim uzorcima, izuzetno su važne tehnike pripreme uzorka. Priprema uzorka je osetljiva i neophodna u sledećim slučajevima: kada je koncentracija analita previše visoka ili niska, pri simultanim analizama ako se koncentracije analita značajno razlikuju i ukoliko su u uzorku prisutne supstance, koje mogu izazvati ireverzibilne promene na separacionoj koloni, promenu retencionog vremena i konstantnost bazne linije pri gasno-hromatografskom određivanju.

Sprovode se brojna istraživanja u pripremi uzorka sedimenta za određivanje sadržaja jona, od kojih je najveći broj usmeren na ispitivanje selektivnosti i efikasnosti hemijskih ekstrakcionih sredstava. Manji broj istraživanja posvećen je ispitivanju uticaja energije mikrotalasa na skraćenje vremena sekvencionalne ekstrakcije.

Nedostaci klasičnih ekstrakcionih procedura su nedovoljna efikasnost, neselektivnost ekstrakcionog sredstva za čvrst uzorak i analizirane katjone. Neefikasnost ekstrakcionog sredstva može biti posledica sledećih stanja u sistemu: faze nisu razdvojene u prirodnom uzorku, nejednak uticaj ekstrakcionih sredstava na različite tipove sedimenta, redistribucija i readsorpcija jona, greške pri merenju i sl.

3.4.1. Ekstrakciona sredstva

Hemijske vrste čiji se sadržaj najčešće određuje pri analizi hemijskog sastava neorganskog dela sedimenta obuhvataju: neorganski azot (amonijum katjon, nitratni i nitritni anjon), neorganske forme fosfora i sumpora (fosfatni i sulfatni anjon) i izmenljive katjone.

Efikasnost i količina ekstrahovanih jona iz sedimenta zavisi od sledećih faktora: vrste ekstrakcionog sredstva, vremena ekstrakcije, temperature i pritiska na kojima se vrši ekstrakcija, kvantitativnog odnosa ekstrakcionog sredstva i sedimenta, sastava i karakteristika čvrstog uzorka.

Ekstrakciona sredstva za jonske ekstrakcije mogu biti rastvori jedne ili više supstanci u vodi, kao i sama dejonizovana voda. Ekstrakcije jona u dejonizovanoj vodi služe za procenu sadržaja jona u rastvorenom sedimentu. Dejonizovana voda je blago ekstrakciono sredstvo, ispoljava hidrolitičko i rastvarajuće dejstvo na soli u sedimentu. Ekstrakcija anjona iz rastvorenog sedimenta može se opisati Nernstovim zakonom raspodele supstance između dve faze koje se ne mešaju u slučaju promene oblika, jonizacije, disocijacije ili asocijacije i data je relacijom 1:

$$((1-\alpha_I) C_I) / ((1-\alpha_{II}) C_{II}) = K \quad (1)$$

gde je α_i - stepen asocijacije, odnosno disocijacije, $(1-\alpha_i)$ - deo neizmenjenih (nedisosovanih ili neasosovanih) molekula, C_i - ravnotežna koncentracija supstance u datoj komponenti, a K - konstanta raspodele ispitivane supstance između dve faze koje se ne mešaju.

Voda se kao ekstrakciono sredstvo primenjuje za izdvajanje katjona vodeno-izmenljive frakcije teških i prelaznih katjona metala u okviru sekvencionalne ekstrakcione procedure.

Filgueiras i saradnici²³ navode da su uticaj organske supstance na formiranje suspenzije pri interakciji vode i čvrste faze zemljišta, kao i odsustvo puferske sposobnosti vode dva najveća nedostatka vode kao ekstrakcionog sredstva, zbog čega glavni katjoni utiču na ekstrakciju i readsorpciju katjona elemenata u tragovima, teških i prelaznih metala. Osim toga, ekstrahovane količine elemenata u tragovima mogu biti niske, tako da su koncentracije njihovih jona u ekstraktima ispod granice detekcije svake analitičke metode.

Dejstvo ekstrakcionih procesa na sobnoj ili višoj temperaturi mogu se objasniti mehanizmima hidrolize, jonske izmene, promene redoks potencijala i pH vrednosti kao i helatizacijom.²⁴

Najčešće primenjivana ekstrakciona sredstva su:²⁵ kiseline različitih koncentracija (rastvori HNO₃, carska voda, HCl, Mehlich 1), helatni agensi (rastvori

23) Filgueiras, A.V., Lavila, I., Bendicho, C. : J. Environ. Moint. 4 (2002) 823

24) Sposito, G.: The surface Chemistry of Natural Particles, Oxford University Press, New York (2004), 63

EDTA, DTPA, Mehlich 3), puferisani rastvori soli (rastvor amonijum acetata, sirćetna kiselina, pH od 4,8 ili 7), nepuferisani rastvori soli (rastvor CaCl_2 , NH_4Cl , NaNO_3 i NH_4NO_3),

Osim navedenih hemijskih ekstrakcionih sredstava, pojedine ekstrakcije se izvode i upotrebom jonoizmenjivačkih smola sa relativno visokom selektivnošću.

Ekstrakcija katjona iz sedimenta može biti izvedena promenom procedure koja uključuje jedno ekstrakciono sredstvo (*single*) ili procedure sekvencione ekstrakcije.

Za sve ekstrakcione procedure tri osnovna faktora utiču na efikasnost ekstrakcije: hemijske osobine ekstrakcionog sredstva, efikasnost ekstrakcionog sredstva, eksterni eksperimentalni uslovi pod kojima se procedura sprovodi.

Pri sprovođenju procedure sekvencionalne ekstrakcije mogu se dodati i specifični efekti koji su posledica prisustva većeg broja faza sedimenta, kao puferско dejstvo, readsorpcija i efekti izazvani njihovim fizičko-hemijskim interakcijama.

3.4.2. Ekstrakcione procedure koje uključuju primenu jednog ekstrakcionog sredstva, single model

Ekstrakciona procedura koja uključuje jedno ekstrakciono sredstvo za ekstrakciju katjona iz sedimenta ima ulogu u određivanju stepena biodostupnosti i mobilnosti hemijske specije i u određivanju transporta polutanata u sedimentnom profilu. Uobičajne procedure koje se sprovode u cilju ekstrakcije glavnih konstituentnih katjona u zemljištu Na, K, Ca i Mg, podrazumevaju zamenu ovih katjona adsorbovanih na koloidnim česticama, katjonima koji potiču iz ekstrakcionog sredstva. Voda i niskokonzentrovani rastvori soli (blaga ekstrakciona sredstva) mogu ekstrahovati onu frakciju katjona, koja je u ravnotežnom odnosu sa frakcijom adsorbovanom u sklopu koloidnog kompleksa. Za konstitutivne katjone koristi se ekstrakcioni neutralni rastvor amonijum-acetata, tako da se iz karbonatnog sedimenta ekstrahuju izmenljivi katjoni i katjoni koji lako prelaze u rastvor, dok se iz drugih vrsta sedimenta ekstrahuju samo izmenljivi katjoni.²⁶

Osim amonijum-acetata koji se upotrebljava za ekstrakciju katjona Ca, Mg, Na i K, primenjuju se i ekstrakcioni rastvori tipa:

- Mehlich 1 za ekstrakciju katjona Ca, Mg, Na, K, P i Zn (za sediment, $\text{pH} < 6,5$ i sa niskom koncentracijom organske supstance),

- Mehlich 3 za ekstrakciju katjona Ca, Mg, Na, K, P, B i Zn (za sve pH vrednosti sedimenta u Evropi, u SAD uglavnom za sediment, $\text{pH} < 7$),

- Morgan za određivanje katjona K, Ca, Mg i P (za sediment, $\text{pH} < 7$),

- Vodeni rastvor 1 mol l^{-1} amonijum-bikarbonata i $0,005 \text{ mol l}^{-1}$ DTPA, $\text{pH} = 7,6$ za ekstrakciju P, K, Cu, Fe, Mn, Zn i NO_3^- (u SAD za sediment, $\text{pH} > 7$),

- Rastvor $0,005 \text{ mol l}^{-1}$ DTPA, $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ TEA i $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ CaCl_2 za ekstrakciju katjona Cu, Fe, Mn i Zn (u SAD za sediment, $\text{pH} < 7$) i

- $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ rastvora CaCl_2 za ekstrakciju P, K, Mg, NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , B, Cu, Mn, Fe, Zn i katjona teških metala (u Evropi za sve tipove sedimenta).

Sekvencijalni ekstrakcioni sadržaj jednog ili više katjona teških metala Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe i Mn se određuje u različitim frakcijama: vodeno-izmenljivoj, slabo adsorbovanoj, frakciji vezanoj za karbonate, okside i hidrokside katjona Fe, Al i Mn, organski vezanoj i rezidualnoj frakciji.²⁷

25) Rauret: Talanta, 46 (1998) 449

26) Gleyzes, Tellier, S., Astruc, M.: Trends Anal. Chem. 21 (2002) 451

27) Krasnodębska-Ostręga, Emonos, H., Golimowski, J.: J. Soils and Sediments 4 (2004) 43

Sekvencionalna ekstrakcija se sprovodi prema različitim procedurama, koje se razlikuju po primenjenom ekstrakcionom sredstvu, ekstrakcionim uslovima i broju ekstrakcionih koraka. Pregled ekstrakcionih procedura je prikazan u tabeli 4, a najveći broj sekvencionalnih ekstrakcionih procedura izvodi se u 3 do 8 ekstrakcionih koraka.

Tabela 4: Primeri sekvencionalnih ekstrakcionih procedura

Ekstrakciona procedura	Ekstrakcioni koraci						
	A	B	C	D	E	F	G
Mac Laren, Crawford, 1973.	CaCl ₂	HOAc	–	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx	–	DCB
Gibbs, 1977.	MgCl ₂	–	–	NaOCl/DCB ^E	–	–	DCB ^B
Engler i sar, 1977.	NH ₄ OAc	–	NH ₂ OH•HCl	–	–	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	DCB
Tessier i sar, 1979.	MgCl ₂	NaOAc	–	–	NH ₂ OH•HCl/HOAc	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	–
Meguelli i sar, 1983.	BaCl ₂	NaOAc ^C	–	–	NH ₂ OH•HCl/HOAc ^D	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc ^B	–
Shuman, 1983.	Mg(NO ₃) ₂	–	NH ₂ OH•HCl	NaOCl ^B	NH ₄ Ox/Hox	–	–
Salomons i Foerstner, 1984.	NH ₄ OAc	NaOAc	NH ₂ OH•HCl	–	NH ₄ Ox/Hox	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	–
Miller i sar, 1986.	Ca(NO ₃) ₂ /Pb(NO ₃) ₂	HOAc/ Ca(NO ₃) ₂	NH ₂ OH•HCl	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/Hox	–	NH ₄ Ox/HOx
Elliot i sar, 1990.	MgCl ₂	NaOAc	–	Na ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx ^C	–	–
Ure i sar, (BCR), 1993.	–	HOAc	NH ₂ OH•HCl	–	–	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	–
Krishnamurti i sar, 1995.	Mg(NO ₃) ₂	NaOAc	NH ₂ OH•HCl ^D	K ₄ P ₂ O ₇ ^C	NH ₄ Ox ^F	H ₂ O ₂ /Mg(NO ₃) ₂ ^E	NH ₄ Ox/AA
Campanella i sar, 1995.	–	NH ₄ OAc	NH ₂ OH•HCl/HOAc	–	–	HCl ^C /NaOH ^D /HNO ₃ ^E	–
Sahuquillo i sar, 1999.	–	HOAc	NH ₂ OH•HCl	–	–	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	–

A – izmenljiva frakcija, B – slabo adsorbovana frakcija, C – frakcija vezana za Mn oksidnu fazu (lako podložna redukciji), D – frakcija vezana za huminske i fulvo kiseline (lako podložna oksidaciji), E – frakcija vezana za amorfne okside Fe i Al (umereno podložna redukciji), F – frakcija vezana za sulfide (umereno podložna oksidaciji), G – frakcija vezana za kristalne okside Fe i Al (slabo podložna redukciji).

Sekvencionalna ekstrakcija se najčešće sprovodi po Tessieru²⁸, (tabela 5) u 5 koraka: ekstrakcija u 1 mol l⁻¹ rastvoru sloja MgCl₂ ili natrijum-acetata (slabo adsorbovana frakcija), ekstrakcija u rastvoru natrijum-acetata u sirćetnoj kiselini (frakcija vezana za karbonate), zatim ekstrakcija u rastvoru Na₂S₂O₃ ili hidrosilamin hidrohlorida (frakcija vezana za Fe, Al i Mn okside i hidrokside), ekstrakcije u rastvoru azotne kiseline, vodonik-peroksida i amonijum-acetata (organski vezana frakcija) i ekstrakcija rezidualne frakcije elementa. Rezidualna frakcija je deo ukupnog sadržaja elementa koja se može osloboditi iz kristalne strukture primarnih i sekundarnih minerala, upotrebom

28) Tessier, Campbell, P.G.C., Blisson, M.: Anal. Chem. 51 (1979) 844

rastvora carske vode, rastvora HF u HClO₄, ili dejstvom koncentrovane HF, HClO₄ i HNO₃ zavisno i od vrste sedimenta, kojoj je ekstrakcija namenjena. U slučaju ekstrakcije katjona, vezanih za organsku fazu, uzorak sedimenta bogatog organskom supstancom, količina ekstrakcionog sredstva, rastvora H₂O₂ može biti povećana, kao i ekstrakciono vreme potrebno za ovaj korak. Pri određivanju biodostupnosti, posebna pažnja je fokusirana na prva dva koraka ekstrakcije hemijskih specija, jer su ekstrahovane količine hemijskih specija znatno manje od realno biodostupnih. Tessier-ova ekstrakciona procedura je sprovedena na uzorcima sedimenta mase od 1 grama.

Tabela 5: Tessier-ova ekstrakciona procedura

Frakcija elementa	Ekstrakciono vreme	Način tretiranja	Količina ekstrakcionog sredstva	Ekstrakciono sredstvo
Slabo adsorbovana	1h	Mučkanje	8 ml	1 mol l ⁻¹ MgCl ₂ , pH 7,0 ili NaOAc, pH 8,2
Vezana za karbonate	5h	Mučkanje	8 ml	1 mol l ⁻¹ rastvor natrijum acetata u sirćetnoj kiselini, pH 5,0
Vezana za Fe i Mn okside i hidrokside	6h	povremeno mućkanje, 96°C	20 ml	0,02 mol l ⁻¹ rastvor NH ₂ OH·HCl u sirćetnoj kiselini 25% (v/v)
Organski vezana	2h	povremeno mućkanje, 85°C	3 ml	0,2 mol l ⁻¹ rastvor HNO ₃
			5 ml	30% rastvor H ₂ O ₂ /HNO ₃ , pH 2
	3h	povremeno mućkanje, 85°C	3 ml	30% rastvor H ₂ O ₂ /HNO ₃ , pH 2
	0,5h	Mučkanje	5 ml	3,2 mol l ⁻¹ rastvor NH ₄ OAc/20% (v/v) HNO ₃ , dodati do 20 ml
Rezidualna			1 ml	HF-HClO ₄ 5:1
				HF-HClO ₄ 10:1
				HF-HClO ₄ /12 mol l ⁻¹ rastvor HCl

3.4.3. Nedostaci sekvencionalnih ekstrakcionih procedura

Uočeni nedostaci sekvencionalnih ekstrakcionih procedura bazirani su na nemogućnosti egzaktno diferencijacije čvrste faze-sedimenta, određena ekstrakciona sredstva nisu primenljiva za ekstrakciju katjona iz svih vrsta sedimenta, a upotreba blagih ekstrakcionih sredstava ne omogućava uvek ekstrakciju mikroelemenata iznad granice detekcije. Uticaj na rezultate sekvencionalne ekstrakcije može imati i način čuvanja uzorka. Različiti tipovi sedimenta variraju u sadržaju elemenata i pH vrednosti, zbog čega sve ekstrakcione procedure nisu primenljive na svaki tip sedimenta, postoji i problem homogenosti uzorka.

Agresivna ekstrakciona sredstva hemijski menjaju faze zemljišta, uz dezintegraciju jedne faze, oslobođeni joni iz rastvora su readsorbovani na novim površinama drugih faza zemljišta.

Problem readsorpcije i redistribucije oslobođenih jonskih vrsta je prisutan zbog nemogućnosti da primenjeno ekstrakciono sredstvo ispunjava sve neophodne uslove, da

deluje samo na jednu fazu sedimenta, da utiče na izdvajanje samo željenih jonskih vrsta i da pri tome pokaže zahtevanu efikasnost.²⁹

Uslovi pod kojima se izvodi sekvencionalna ekstrakcija, kao što su ekstrakciono vreme, pH vrednost, koncentracija ekstrakcionog sredstva, temperatura ekstrakcije, intenzitet mućkanja, veličina čestica uzorka, odnos ekstrakcionog sredstva i uzorka sedimenta, redosled ekstrakcionih koraka, nisu strogo definisani, već se razlikuju u zavisnosti od propisane ekstrakcione procedure, što u velikoj meri otežava upoređivanje rezultata.³⁰

Ekstrakcija frakcije elemenata vezanih za organsku fazu treba da prethodi ekstrakciji frakcije koja je vezana za Fe, Al i Mn-oksidnu fazu, dok se većina sekvencionalnih ekstrakcionih procedura izvodi suprotno, jer niska pH vrednost ekstrakcionog sredstva koja se koristi u poslednjoj fazi ekstrakcije organski vezane frakcije može da utiče na oslobađanje jona iz karbonatne i Fe, Al i Mn-oksidne faze. Kao alternativna opcija predlaže se razdvajanje ekstrakcionog koraka kojim se izdvaja organski vezana frakcija na ekstrakcioni korak pre i posle ekstrakcije frakcije vezane za Fe, Al i Mn-oksidnu fazu. Ekstrakcioni korak pre ekstrakcije frakcije vezane za Fe, Al i Mn-oksidnu fazu koristi rastvor $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$ za izdvajanje frakcije elementa vezane za huminske kiseline, a ekstrakcioni korak sa rastvorom H_2O_2 je za izdvajanje frakcije vezane za rezidualnu organsku supstancu i sulfide.

Pri primeni ekstrakcione procedure po Tessier-u (tabela 5) navodi se da se najbolja reproduktivnost ekstrakcije ostvaruje kod ekstrakcije frakcija vezanih za karbonatnu, Fe, Al i Mn-oksidnu i silikatnu fazu (rezidualna frakcija), dok je u slučaju slabo izmenjive i organski vezane frakcije reproduktivnost manja. Jedan od glavnih nedostataka koji se navodi u vezi sa sekvencionalnim ekstrakcijama jeste taj što zahtevaju mnogo vremena, od 18 do 50 časova pripreme, truda i rada.

Prisutan je interes za sekvencijalnom ekstrakcijom sa ultrazvukom i mikrotalasima, koje obezbeđuju jednako pouzdane informacije, ali su brže za sprovođenje od klasične ekstrakcije.

3.4.4. Efekti mikrotalasnog zračenja u ekstrakciji

Sistemi za mikrotalasnu digestiju su deo moderne opreme laboratorija koji su u velikoj meri zemenili konvencionalne sisteme za zagrevanje i ubrzavanje u početku neorganskih, a kasnije i organskih reakcija.

Savremeni sistemi za mikrotalasnu digestiju koriste deo spektra mikrotalasnog zračenja frekvencije 2,45 GHz i talasne dužine 12,2 cm, a efekat zagrevanja je usavršen upotrebom monomode reaktora, koji generiše homogeno polje u ekstrakcionoj smeši.³¹

Mehanizam zagrevanja se bazira na efektima dipolarne polarizacije i kondukcije, kao i određenim netermalnim i specifičnim efektima, gde svaka supstanca u smeši ima, u zavisnosti od tangensa gubitka, drugačiju sposobnost za generisanje toplote.

Efekat dipolarne polarizacije, najznačajniji za objašnjenje mehanizma zagrevanja, potiče od rotacije do koje dolazi pri orjentisanju molekula dipola u skladu sa oscilacijama spoljašnjeg električnog polja. Pošto energija molekula dipola postane

29) Schramel, Michalke, B., Kettrup, A. : Sci. Tot. Env. 263 (2000) 11

30) Bacon, J.R., Davidson, C.M.: Analyst 133 (2008) 25

31) De Oliveira: J.Braz Chem. Soc. 14 (2003) 174

dovoljno velika za raskidanje postojećih međumolekulskih veza, molekul dipola nakon rotacije dolazi u položaj u kome uspostavlja nove veze sa okolnim dipolima, pri čemu se oslobađa izvesna količina toplotne energije i ireverzibilno rasipa po zapremini rastvarača koji se zagreva. Potencijalna energija dipola je proporcionalna jačini električnog polja i negativna je vrednost rada predata dipolu na putu određenom uglom rotacije.

Kondukcioni efekat nastaje kao posledica otpora sredine raskidanju i stvaranju novih veza pri translatorskom kretanju jona, određenom oscilacijama električnog polja. Osim, polarnih rastvarača koji apsorbuju mikrotalase i brzo se zagrevaju, supstance koje su propusne za mikrotalase: teflon, kvarc, staklo i metali, na specifičan način reaguju u zavisnosti od veličine predmeta koji je izložen mikrotalasnom uticaju, što se objašnjava efektom međufazne polarizacije. Efekat međufazne polarizacije nastaje usled toga što elektroni u provodniku prate oscilacije električnog polja bez fazne razlike, dovodeći do pojave da metali reflektuju mikrotalase i zagrevaju se samo po površini.

Efekti mikrotalasa podrazumevaju termalne, specifične i netermalne efekte.

Termalni efekti se svode na brzo postizanje visokih temperatura, jer u kratkom roku sistemu biva predata količina energije koja je veća od energije aktivacije hemijske reakcije. Posebna pogodnost pri upotrebi zatvorenog sistema za mikrotalasnu digestiju je da visok pritisak utiče na podizanje tačke ključanja rastvarača, što proširuje upotrebu rastvarača u reakcijama koje se odvijaju na temperaturama višim od njihove tačke ključanja, na standardnom pritisku.

Specifični i termalni efekti mikrotalasa ne mogu biti reprodukovani konvencionalnim zagrevanjem i obuhvataju pregrevanje rastvarača zbog otežane nukleacije mehurova gasa, jer se toplota prenosi po čitavoj zapremini rastvarača, a ne samo preko zidova suda koji olakšavaju nukleaciju mehurova gasa. Ovakav način zagrevanja, smanjuje količinu nusprodukata i razgradnju stvorenih komponenti. Na mestu dodira rastvarača sa posudom, kod konvencionalnog načina zagrevanja, omogućava se različito zagrevanje čvrstih, tečnih i gasovitih komponenti u višefaznim, heterogenim sistemima.

Netermalni efekti nisu dovoljno razjašnjeni i potvrđeni u eksperimentalnim izvođenjima, a odnose se na promenu energije aktivacije. Pretpostavlja se da nastaju usled toga što rotacija dipolnih molekula povećava verovatnoću za povoljnu orijentaciju molekula pri reaktivnim sudarima, što utiče na promenu predeksponencijalnog faktora u Arenijusovom izrazu za konstantu brzine reakcije.

Prednosti mikrotalasnih sistema za digestiju su: ubrzavanje hemijskih reakcija i do nekoliko stotina puta, smanjenje stvaranja neželjenih produkata, povećanje prinosa, reakciona selektivnost, ušteda energije i ekstrakcionog rastvarača i kontinualno izvođenje reakcija zbog homogenog zagrevanja sistema prodiranjem mikrotalasa do dubine od 7 cm.³²

3.5. Faktorska analiza

Faktorska analiza predstavlja jednu od najpopularnijih multivarijacionih tehnika koja ima dva cilja: Identifikacija i razumevanje zajedničkih karakteristika za više varijabli i

32) Silva, M.V., Costa, F.W., Visentajner, V., Souza, E.N., Oliveira, C.C.: J. Braz. Chem. Soc. 21 (2010) 1045

smanjivanje broja varijabli u analizi kada ih je previše, pri čemu se neke od njih „preklapaju“ jer imaju slično značenje i ponašanje.

Faktorska analiza je tehnika međuzavisnosti, jer traži grupu varijabli koje su slične u smislu da se „zajedno pomeraju“ i zbog toga imaju veliku međuzavisnost.

Kod tehnika međuzavisnosti ne postoji podela na zavisne i nezavisne varijable jer su sve zapravo nezavisne. Ovim tehnikama se zapravo traži model odnosa između varijabli koji ima smisla sa aspekta problema istraživanja. Tehnike međuzavisnosti su zapravo heuristički, aproksimativni metodi kojima se traga za razumnim, smislenim, optimalnim rešenjima.

Za efikasnu primenu faktorske analize, pa i drugih multivarijacionih tehnika međuzavisnosti, potrebno je da postoji minimalna količina redundancije varijabli, odnosno da se varijable barem malo preklapaju u svom značenju. Zahvaljujući toj redundantnosti moguće je otkriti matricu u ponašanju varijabli, odnosno osnovnu ideju (faktor) kojom su prožete.

Identifikovani faktori reprezentuju osnovne ideje odnosno komponente koje su važne za evaluaciju i istraživanje problemskih zadataka.

Kod multivarijacionih tehnika zavisnosti, gde postoji jedna zavisna i više nezavisnih varijabli, redundantnost nije uopšte poželjna jer može da utiče na visinu regresionog koeficijenta svake nezavisne variable pojedinačno u modelu.

Osnovni cilj u faktorskoj analizi je da se smanji redundancija ili preklapanje varijabli, da bi se smanjili troškovi i opterećenje respondenata u budućim, sličnim istraživanjima. Kada se otkrije grupisanje varijabli uz pomoć faktorske analize, moguće je uraditi jednu od sledećih intervencija:

1. Eliminisanje jedne ili više varijabli u svakoj grupi;
2. Kombinovanje dva ili više rezultata sa sličnim značenjem u jedan sumarni;
3. Izbor po jedne varijable iz svake grupe koja najbolje karakteriše određeni faktor i koristiti je kao marker varijablu odnosno surogat;
4. Korišćenje jednog faktor skora koji predstavlja prosek svih varijabli vezanih za dati faktor.

3.5.1. Izbor varijabli za analizu i veličinu uzorka

Bez obzira koji je krajnji cilj faktorske analize, mora se voditi računa o tome kakve se varijable koriste u postupku.

Izbor varijabli i njihove karakteristike imaju direktnog uticaja na konačni ishod analize.

Prilikom odabira varijabli dva pitanja se moraju postaviti: „Koji tip varijabli može da se analizira?“ i „Koliko varijabli treba ukupno da bude?“.

Kad je u pitanju tip varijabli treba za faktorsku analizu da može da se izračuna koeficijent korelacije. Metričke varijable se mogu lako izmeriti, dok su nemetričke problematične, jer ne može da se koristi isti tip korelacije kao kod metričkih. Iako postoje specijalni metodi za izračunavanje korelacije između nemetričkih varijabli, najracionalniji pristup jeste da se takve varijable izbegavaju. Ako već nemetrička varijabla mora da bude uvrštena, jedan pristup je da se izračunaju kodirane varijable (dummy variables) koje su kodirane sa 0, 1 i koje na taj način reprezentuju nemetričke varijable. Ako su sve varijable

u bazi kodirane, onda je bolje koristiti posebnu vrstu faktorske analize, kao što je Boolean analiza.

Što se tiče veličine uzorka, nije preporučljivo analizirati uzorak koji ima manje od 50 jedinica i poželjno je da uzorak ima barem 100 jedinica. Generalno je pravilo da postoji barem pet puta više jedinica nego što ima varijabli u bazi, a najbolje bi bilo da je taj odnos 10:1.

3.5.2. Vrste faktora

Postoje dve vrste faktora u faktorskoj analizi: zajednički i specifični faktori. Zajednički faktori su oni čije varijacije su podeljene između dve ili više varijabli iz skupa varijabli. Specifični faktori su oni čije su varijacije vezane za pojedinačne varijable i te varijacije nisu obuhvaćene zajedničkim faktorima. Skoro svaka varijabla ima makar malu količinu specifične varijanse. Faktorska analiza identifikuje samo zajedničke faktore. Bitno je znati da specifični faktori nekad mogu biti od većeg značaja u nekom istraživanju od zajedničkih.

Varijable koje imaju malo zajedničkog sa drugim varijablama i imaju malo faktorsko opterećenje (manje od 0,30) prema svim zajedničkim faktorima nazivaju se često „nezavisnim varijablama“.

3.5.3 Vrste faktorske analize

U osnovi postoje dva pristupa u otkrivanju faktora: preko analize glavnih komponenti i faktorska analiza u užem smislu (common factor analysis). Ukratko, analiza glavnih komponenti identifikuje sve izvore varijacija u skupu varijabli, uključujući zajedničke i specifične faktore. Faktorska analiza pokušava da otkrije i objasni samo zajedničke varijacije koji su zastupljene kod dve ili više varijabli.

Kod analize glavnih komponenti 40 varijabli koje se analiziraju biće zamenjene sa 40 glavnih komponenti, s tim što će samo nekoliko glavnih komponenti imati veliko prisustvo u varijabilitetu podataka pa će samo one biti interesantne. Analiza glavnih komponenti smatraju tehnikom za redukciju obima podataka u kojoj je cilj dobiti minimalni broj faktora koji imaju maksimalni udeo u ukupnoj varijansi originalnih varijabli.

Faktorska analiza u užem smislu (common factor analysis) služi da se podstakne razumevanje i značenje posmatrane pojave. Osnovni cilj faktorske analize jeste da se smanji broj povezanih, preklapajućih varijabli na manji broj nepovezanih komponenti koje bi se mogle efikasnije koristiti u daljoj analizi.

Pošto je faktorska analiza u užem smislu složenija, postoji tendencija u svetu da se mnogo više primenjuje analiza preko glavnih komponenti.

Postoji još jedna podela, i to na R faktorsku analizu i Q faktorsku analizu. R faktorska analiza podrazume otkrivanje latentnih dimenzija u skupu varijabli, odnosno služi za redukciju broja varijabli u modelu.

Q faktorska analiza ima isti zadatak kao i klaster analiza, a to je da grupiše jedinice posmatranja prema svojoj sličnosti u grupe ili klase. Razlika između klaster analize i Q analize je u tome što se u klaster analizi posmatraju stvarne udaljenosti između jedinica posmatranja i spajaju se najbliži parovi, dok kod se kod Q analize posmatraju slične strukture kovarijansi.

3.5.4. Tabela koeficijenta korelacije

U faktorskoj analizi traži se relacija odnosa između velikog broja varijabli, što znači da se mora početi analiza sa pregledom korelacionih odnosa originalnih varijabli. Najčešće se koristi Pirsonov koeficijent proste korelacije koji pokazuje jačinu i smer veze između dve varijable.

Za izračunavanje Pirsonovog koeficijenta proste korelacije potrebno je da obe varijable imaju vrednosti sa intervalne ili racio skale, dok se u slučaju ordinarne skale primenjuje specijalna verzija faktorske analize.

MSA (measure of sampling adequacy) je još jedan način da se kvantifikuje stepen korelacije između varijabli i opravdanost faktorske analize. Indeks se kreće u granicama od 0 do 1. Što je MSA bliži jedinici, to je lakše predvideti određen varijablu uz pomoć ostalih varijabli. MSA se posmatra prema sledećoj skali:

- preko 0,80 – vrlo jaka korelacija
 - između 0,70 i 0,80 – jaka
 - između 0,60 i 0,70 – srednja
 - između 0,50 i 0,60 – slaba
 - ispod 0,50 – neprihvatljiva.
- MSA može da se poveća u sledećim slučajevima:
- povećanjem veličine uzorka
 - porastom prosečne korelacije
 - povećanjem broja varijabli
 - smanjivanjem broja faktora.

Opšti MSA mora da bude iznad 0,50 pre nego što se primeni faktorska analiza. Ako opšti MSA padne ispod 0,50 onda specifične MSA vrednosti varijabli mogu da ukažu na one varijable koje treba isključiti iz analize.

3.5.5. Klaster analiza

Klaster analiza vrši grupisanje jedinica posmatranja u grupe ili klase tako da se slične jedinice nađu u istoj klasi (klasteru). Grupisanje se vrši na osnovu rezultata (skora) koji se izračunava na osnovu vrednosti obeležja po svim varijablama, za svaku jedinicu posmatranja posebno. Metod koji se koristi za klasifikaciju mora biti potpuno numerički, a broj klasa se unapred obično ne zna.

3.5.6. Tipovi klaster analize

Mnogi algoritmi su korišćeni za klaster analizu. Ipak, dva pristupa su se izdvojila kao najbolja. Prvi je hijerarhijski metod koji kao krajnji rezultat ima dendogram. To je grafički prikaz klastera (grupa) u obliku stabla povezivanja. Prvo se vrše izračunavanja udaljenosti svih jedinica međusobno, a zatim se grupe formiraju putem tehnika spajanja ili razdvajanja. Tehnika spajanja (aglomerativni, hijerarhijski metod) polazi od toga da je svaka jedinica sama u grupi od jednog člana. Bliske grupe se postepeno spajaju dok se na kraju ne nađu sve jedinice u jednoj grupi. Kod tehnike razdvajanja ide se obrnutim redosledom, gde se od jedne grupe stvaraju dve, pa od te dve sledeće dve i tako sve dok ne bude svaka jedinica posmatranja posebno. To je takozvani divizionni hijerarhijski metod koji se, ipak, primenjuje mnogo ređe nego aglomerativni.

Drugi pristup, nehijerarhijski, je da se vrši raščlanjivanje tako da jedinice mogu da se kreću iz jedne u drugu grupu u različitim fazama analize. Postoji mnogo varijacija u

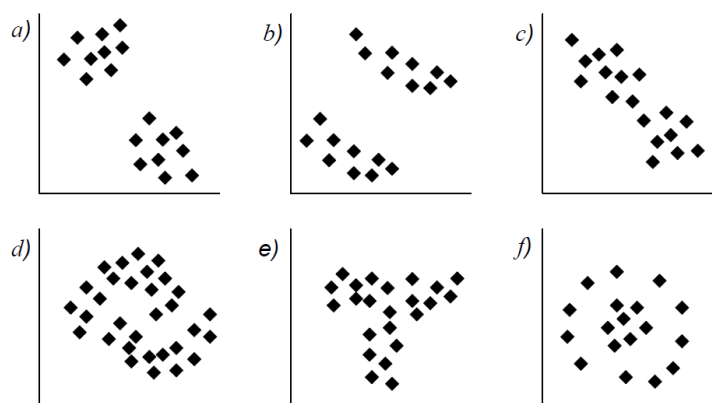
primeni ove tehnike, ali poenta je da se prvo pronađe tačka grupisanja oko koje se nalaze jedinice, na više ili manje proizvoljan način, a zatim se izračunavaju nove tačke grupisanja na osnovu prosečne vrednosti jedinica. Jedinica posmatranja se tada pomera iz jedne u drugu grupu ukoliko je bliža novoizračunatoj tački grupisanja. Proces se odvija iterativno, sve do postizanja stabilnosti za unapred zadani broj grupa.

3.5.7. Hijerarhijski metod

Aglomerativni, hijerarhijski metod počinje sa matricom udaljenosti između jedinica posmatranja. Sve jedinice su u grupama veličine jedan, a zatim se vrši spajanje u veće grupe koje su blizu jedna druge. Postoji više načina da se definiše šta je to blizu. Najjednostavniji način je preko najbližih suseda.

3.5.8. Razlike između tehnika grupisanja

Nijedna od postojećih tehnika grupisanja podataka u klaster se nije izdvojila kao najbolja i najupotrebljavanija. Problem je u tome što različite tehnike mogu da daju sasvim različite rezultate. Veliki uticaj ima priroda originalnih podataka. Ukoliko postoji određeni stepen preklapanja između podataka, vrlo je moguće da će različite tehnike grupisanja dati i različite rezultate. Na slici 19 su prikazani neki od mogućih rasporeda originalnih podataka. U slučaju a) i b) sve tehnike će verovatno dati iste klasterse.



Slika 19: Mogući raspoređi originalnih podataka kad postoje dva klastera (grupe)

U slučaju c) neke tehnike možda neće uspeti da izdvoje dva klastera. U slučajevima d), e) i f) će većina tehnika imati teškoća u definisanju dva klastera.

Veliku ulogu u grupisanju ima subjektivni faktor, odnosno sam pristup u određivanju varijabli na osnovu kojih će se vršiti analiza. Izabrane varijable moraju biti relevantne u odnosu na klasifikaciju koja se traži.

3.5.9. Nehijerarhijski metod ili metod raščlanjavanja (Partition Clustering)

Hijerarhijski metod gradi klasterse korak po korak, sve dok se sve jedinice posmatranja ne nađu na dendogramu. Tek nakon toga se pristupa određivanju broja klastera koji imaju značaja za istraživača. Nehijerarhijski metod ili metod raščlanjavanja polazi od unapred određenog broja klastera koji istraživač sam definiše na osnovu iskustva, ranijih analiza ili preporuke statističkog softvera. Nakon toga se pristupa razvrstavanju jedinica posmatranja. Postoje dva načina za razvrstavanje jedinica posmatranja. Prvi je da se privremeno, na slučajan način, odrede jedinice koje

predstavljaju tačke grupisanja, pa se na osnovu udaljenosti od tih jedinica sve ostale jedinice smeštaju u odgovarajući klaster. Određuje se onoliko tački grupisanja koliko je unapred definisano klastera. Nakon toga računarski program premešta jedinice iz jednog u drugi klaster da bi bili što homogeniji. Taj postupak se ponavlja nekoliko puta. Drugi način raščlanjivanja je da se razvrstavanje odvija na osnovu nekog *a priori* zadatog kriterijuma.

Tipični algoritam za metod raščlanjivanja podrazumeva sledeće korake:

1. Proizvoljno određivanje privremenih tačaka grupisanja.
2. Program pronalazi tačku u prostoru unutar svakog klastera tako da su udaljenosti jedinica svedene na minimum. Ova tačka se naziva klasterov centroid. Centroidi se uglavnom nalaze tamo gde je najveća gustina jedinica.
3. Centroidi se koriste kao nove tačke grupisanja za nove klastere jer su mnogo relevantniji za formiranje klastera nego inicijalne, proizvoljne tačke.
4. Izračunavanje udaljenosti svih jedinica posmatranja u odnosu na centroide radi započinjanja nove iteracije.
5. Određivanje novih centroida unutar klastera.
6. Nastavljanje iteracija sve do situacije kada preseljavanje jedinica posmatranja iz jednog u drugi klaster više ne doprinosi poboljšanju homogenosti unutar klastera.

3.5.10. Različitost klastera

Da bi se utvrdilo da li se dobijeni klasteri zaista međusobno razlikuju koriste se četiri tehnike:

- Vizuelno posmatranje grafičkih prikaza (dendograma, različitih linijskih dijagrama itd.).
- Testiranje statističke značajnosti razlika između klastera preko, na primer, analize varijanse.
- Upoređivanje dobijenih rezultata sa rezultatima diskriminacione analize nad istim podacima.
- Posmatranje klastera u kontekstu karakteristika originalnih varijabli na osnovu kojih je izvršena analiza.

3.5.11. Određivanje relevantnog broja klastera

Nakon klaster analize postavlja se pitanje koji broj klastera je od najvećeg značaja. Istraživač sam treba da prosudi, u kontekstu svog istraživanja, koji broj klastera i sa kakvim karakteristikama mu je potreban. Na donošenje odluke uticaj mogu da imaju sledeći faktori:

- statistička značajnost razlike između klastera,
- veličina klastera,
- veličina uzorka,
- dekompozicija klastera na nove klastere,
- osobine klastera koje imaju smisla u kontekstu karakteristika originalnih varijabli i samog istraživanja,
- karakteristike klastera koje su od interesa za istraživača,

- karakteristike klastera u kontekstu varijabli koje nisu uvrštene u analizu ³³

33) Hair, J., Black, W., Babin, B., & Anderson, R. (2010). *Multivariate Data Analysis - A Global Perspective*. New Jersey: Pearsib.

4. KATJONI TEŠKIH METALA U ŽIVOTNOJ SREDINI

Životna sredina se sastoji od nekoliko međusobno povezanih celina: biosfera, atmosfera, hidrosfera, pedosfera, litosfera i tehnosfera.

Sa porastom svih vidova aktivnosti savremenog čoveka pojavljuju se znaci upozorenja devastiranja prirodnih dobara i životne sredine i ireverzibilnog uništavanja osnovnih izvornih komponenti razvoja i života, vode, vazduha i zemljišta koje su ograničene. Pojavom sve većeg broja kontaminanata smanjuje se moć samoprečišćavanja prirodnih medija, a degradacija prirode i biosfere se stalno nastavlja. Zagađenje životne sredine hemijskim supstancama jedan je od najznačajnijih uzroka degradacije ekosistema, među kojima katjoni metala imaju poseban ekološki, biološki i zdravstveni značaj.³⁴

Istraživačke aktivnosti su sve više usmerene na praćenje, ispitivanje i određivanje katjona teških i toksičnih metala u vodi, vazduhu i zemljištu, koji mogu da perzistiraju stotinama, pa čak i hiljadama godina, odnosno imaju izuzetno dug poluvek života.

Čovek svojom aktivnošću utiče na prirodne cikluse kroz eksploataciju prirodnih resursa, proizvodnjom hemikalija i emisijom zagađenja koje ulazi u geohemijske cikluse elemenata. Metali su u životnoj sredini prisutni u obliku jona ili kompleksa koji interreaguju sa suspendovanim česticama u vazduhu, vodi i sedimentu. Katjoni metala se inkorporiraju u sediment uz moguće interakcije sa organskom supstancom i fulvo kiselinama, prisutnim u vodi, što utiče i na biodostupnost katjona teških metala i sveukupnu toksičnost na akvatične sisteme.

Pojam „teški i toksični metali“ odnosi se na sve metale izuzev: aluminijuma, natrijuma, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma i cinka, čija je zajednička karakteristika gustina veća od 5 g cm^{-3} . U grupu su uključeni i amfoterni berilijum (Be) ($1,85 \text{ g/cm}^3$), metaloidi arsen (As) i antimon (Sb) i nemetal selen (Se).

Radi isticanja značajnosti grupe katjona teških metala, kao fiziološki važnih elemenata, navode se Fe i Cu, zatim vrlo toksični Pb, As, Hg, Ni, Cd, Mn, Sb i Sn, manje toksični Au, Ag, Mo, Cr i Co i radioaktivni U, Pu i Po.

Katjoni teških metala su prisutni u biosferi još od nastanka Zemlje, a poreklo može biti primarno ili geogeno, sekundarno i antropogeno. Globalna emisija metala iz prirodnih izvora u atmosferu prikazana je u tabeli 6.³⁵

Tabela 6: Emisija mikroelemenata iz prirodnih izvora u atmosferu u 1000 t god^{-1}

Teški metali	Vetrom nošene čestice zemlje	Čestice morske soli	Vulkanska emisija	Šumski požari	Biogeni izvori
Hg	0.05	0.02	1.00	0.02	1.40
As	0.78	0.56	0.71	0.22	0.29
Cd	0.21	0.06	0.82	0.11	0,24
Pb	3.90	1.40	3.30	1.90	1.70

34) Kadović, M., Knežević: Teški metali u ekosistemima Srbije, Finegraf, Beograd (2002)

35) Goletić, Š.; Teški metali u okolišu, Univerzitet u Zenici (2005) p. 1

Katjoni teških metala se u atmosferi zadržavaju po pravilu nekoliko dana do nekoliko sedmica, u vodi se zadržavaju mesecima i godinama, u okeanima hiljadama godina, a u morskim sedimentima 10^8 godina.

Zbog svoje dinamičnosti i inverzionih procesa vazdušnih masa, atmosfera poseduje ogromni kapacitet primanja različitih polutanata, što je u funkciji vremenskih i temperaturnih parametara i dovodi do promena prirodnog sastava vazduha, ne samo na lokalnom već i na globalnom nivou. Zagađenje vazduha katjonima teških metala je jedan od vidova antropogene kontaminacije i posledica je emisije iz raznovrsnih izvora, bilo stacionarnih ili mobilnih.

Pored katjona metala u atmosferi su prisutni i toksični kontaminanti, kao što su lakoisparljivi poliaromatični ugljovodonici, polihlorovani bifenili, dioksini i furani, emergentnih supstanci siloksana, suspendovane čestice na koje su sorbovani različiti polutanti, a posebno katjoni teških toksičnih metala. Procesima suve i vlažne depozicije fluksevi kontaminanata unose se u vodene sisteme, a zatim se procesima particije i sedimentacije inkorporiraju u sedimentne mase.

Sorpcijom teških metala kao toksičnih i hazardnih bioakumulativnih supstanci u sedimentu se stvaraju potencijalni ekološki rizici na lokalnom i globalnom nivou. Koncentracija metala zavisi od fizičke i hemijske prirode sedimenta i vode, koji određuju silu vezivanja i oblike migracije. U zavisnosti od porekla teških metala u sedimentu (geohemijsko ili antropogeno) njihova biodostupnost može biti manja ili veća.

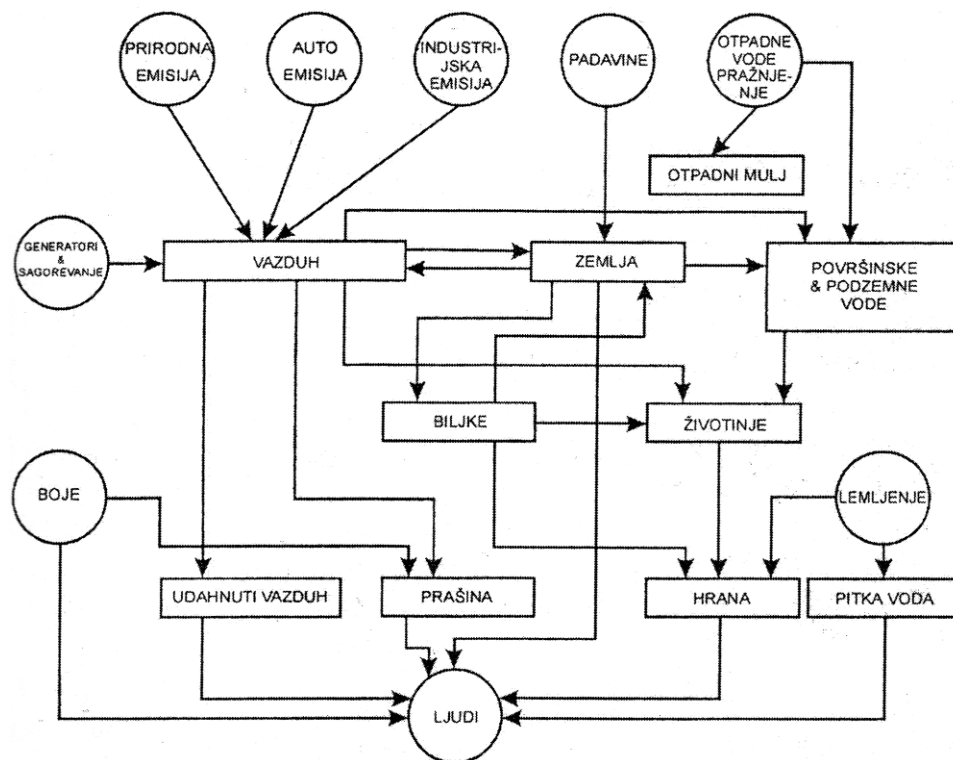
U hemijski sastav pedosfere ulaze elementi O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti i P koji čine preko 99% ukupnog sastava pedosfere. Koncentracija ostalih elemenata (elementi u tragovima) ne prelazi 100 mg kg^{-1} .³⁶ Minerali i rude koje imaju visoke koncentracije jednog ili više jona teških metala predstavljaju značajne izvore kontaminacije. U područjima koja nisu izložena antropogenom uticaju, prirodno visoka koncentracija teških metala posledica je mineralizacije stena bogatih teškim metalima.

Sedimentne stene, gline i glinoviti škriljci imaju visoke koncentracije sadržaja katjona teških metala.

Efekti zagađenja vazduha, vode i zemljišta katjonima teških metala su raznovrsni, a najpre se manifestuju „kroz biljke”, kao najosetljiviji deo u lancu ishrane biljka – životinja – čovek. Pored primarne kontaminacije sadržaj katjona teških metala može biti uvećan procesima mineralizacije, meliorizacijom i hemizacijom u gornjim slojevima pedosfere koju biljka obilato koristi. Sadržaj teških metala u biljkama i zemljištu može biti uvećan, navodnjavanjem vodama koje sadrže teške metale.

Procesi kontaminacije u životnoj sredini katjonima teških metala su ciklično povratni procesi, a pravci transporta, prenosa, distribucije i particije u heterogenom dinamičkom kompleksnom sistemu, kakav je životna sredina prikazani su na slici 5.

36) Adriano, D.C.: Terrestrial Environments, University of Georgia, USA (2001)



Slika 5: Pravci transporta teških metala³⁷

Na osnovu naučno-istraživačkih studija procesi izvora i pravci transporta teških metala (slika 5) pokazuju značajnu kontaminaciju životne sredine, vazduha, zemlje, vode i čoveka. Mogućnost merljivosti koncentracije polutanata, definisanje raspodele vazduh-voda-sediment, akumulacije u biljnom i životinjskom svetu, definišu se indikatori kontaminacije koji kvantifikovano mogu da se koriste za donošenje mera zaštite, kao i tehničko-tehnološke preporuke i zakonodavne regulative.

4.1. Prirodni nivo i izvori teških metala u vodi

Prirodne koncentracije teških metala podrazumevaju koncentracije za koje se smatra da su postojale pre pojave industrijskih aktivnosti. Za neke elemente ovi nivoi se ne mogu dobiti direktno merenjima zbog globalne kontaminacije Zemlje, pa se koriste indirektno procene. U literaturi su dati različiti termini i interpretacija pojma prirodni nivo teških metala, kao što je prirodna i tipična koncentracija katjona teških metala.

Poznavanjem prirodnih koncentracija katjona teških metala obezbeđuju se referentne vrednosti za procenu intenziteta zagađenja hazardnim elementima. Izuzetno je važno koje se metode koriste za procenu prirodnih koncentracija, posebno kada se procenjuju toksični efekti elemenata.

Postoje tri metode za procenu prirodne koncentracije katjona teških metala: merenje nivoa u udaljenim oblastima kao što su Antarktik i Arktik, merenje dubinskih nivoa, odnosno ispitivanje istorijskih nivoa katjona teških metala, naročito materijala koji su postojali pre industrijalizacije i savremeni radioaktivni izotopi.

37) Pokaero: The potential use of eucalyptus (*Eucalyptus camaldensis* Dehn) for phytoremediation of lead. Faculty of graduate studies, Copyright of Mahidol University (2008), 4

Hidrosfera je najveća oblast Zemljine površine. Neki od značajnih godišnjih flukseva vodenih sistema su: $3,7 \cdot 10^{19} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ rečne vode uliva se u more, kiša dodaje oko $3,47 \cdot 10^{20} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ okeanima i $9,9 \cdot 10^{19} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ zemljištu, dok je isparavanje vode oko $3,83 \cdot 10^{20} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ iz okeana i $6,3 \cdot 10^{19} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ sa kopnenih površina. Strukturni konstituenti hidrosfere su: rastvoreni materijal, suspendovane čestice u vodi i taložni sediment.

Sadržaj katjona teških metala u prirodnim vodama je relativno nizak zbog niskog procenta zastupljenosti u litosferi i pedosferi (izuzev gvožđa).

Usled intenzivnog industrijskog razvoja, koji nije pratila istovremena primena adekvatnih mera zaštite okoline, evidentno prisutno je zagađivanje voda katjonima teškim metala.

Katjoni teških metala dospevaju u hidrosferu iz prirodnih i antropogenih izvora.^{38, 39, 40, 41}

Prirodnim putem katjoni teških metala dospevaju u vodu, rastvaranjem iz sedimenta i preko biogeochemijskih procesa.

Materijali koji potiču iz atmosfere uključuju vetrom nošenu silikatnu i morsku prašinu, vulkansku i biološku emisiju, produkte sagorevanja i biološku emisiju i čine komponente hidrosfere. Tipični antropogeni izvori katjona teških metala u hidrosferi su: industrija, rudnici i topionički centri, proizvodnja i upotreba jedinjenja koja sadrže teške metale, sagorevanje fosilnih goriva, loženje otpadnih materijala, otpadne vode, čvrst otpad i drugi mogući izvori kontaminacije.^{42, 43, 44, 45}

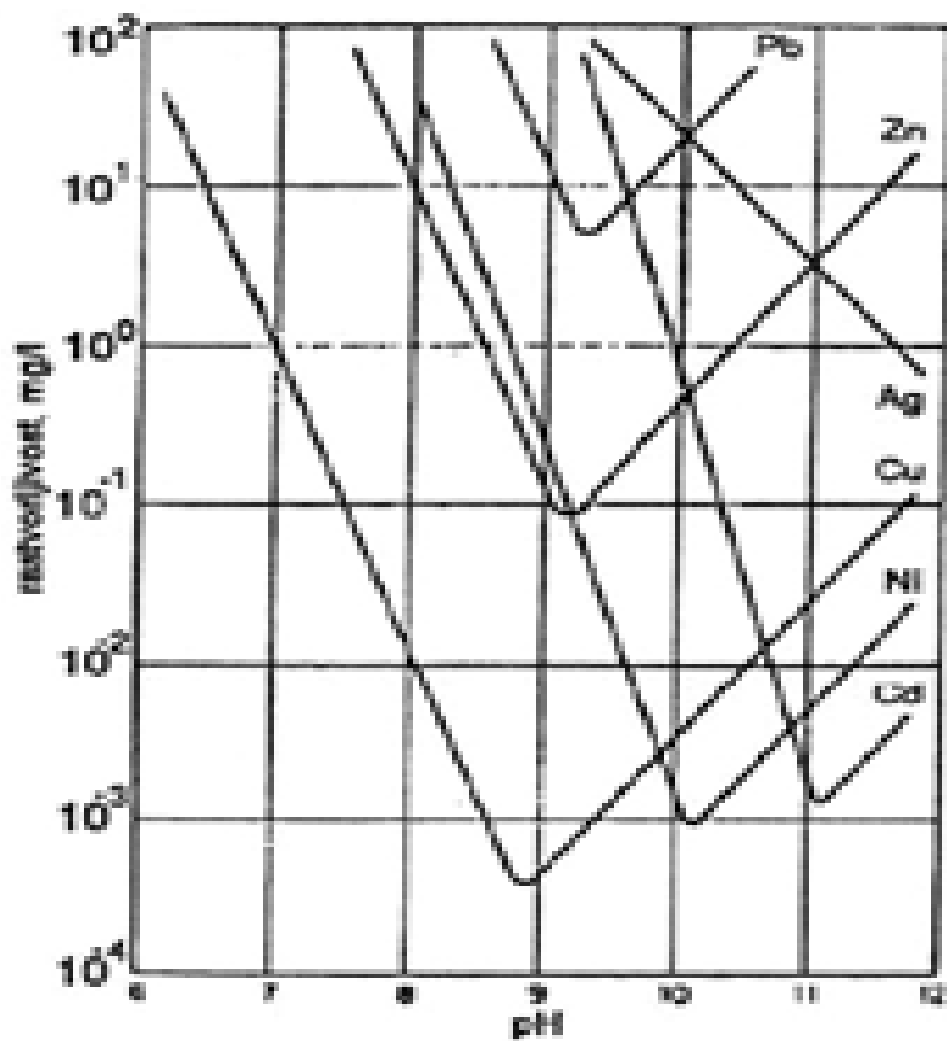
Koncentracija katjona teških metala u atmosferilijama, kišnici i snegu, povezana je sa koncentracijom u atmosferskim aerosolima. Jesenje i zimske kiše imaju viši nivo katjona teških metala nego letnje kiše, jer su u hladnijim danima vetrovi niži i češće su temperaturne inverzije koje zadržavaju veće količine katjona teških metala u atmosferi.⁴⁶ Kisele kiše i same mogu sadržati teške metale. U industrijskim regionima kisele kiše mogu da sadrže teške metale i na taj način direktno kontaminiraju vodu.

-
- 38) Dauvalter, Rognerud, S.: Heavy metal pollution in sediments of Pasvik River drainage, *Chemosphere* 42 (2001), 9-18
 - 39) Chale, F.M.M.: Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissue from Lake Tanganyika. *The Science of the Total Environment* 229 (2002) 115-121
 - 40) Akcay, H., Oguz, A. and Karapire, C.: Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menders and Gediz River sediments, *Water Research* 37(17) (2003), 4086-4094
 - 41) Prego, Cobelo-Garcia, A.: Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula), *Environmental Pollution* 121 (2003), 425-452
 - 42) Carrasco, Thunberg, J., Ohlander, B., Holmstrom, H.: Sequential extraction of sulfide-rich tailings remediated by the application of fill cover, Kristineberg mine, northern Sweden. *The Science of the Total Environment* 229 (2002), 115-121
 - 43) Evans, Howarth, R.J. and Nombela, M.A.: Metals in the sediments of Ensenada de San Simon (inner Ria de Vigo), Galicia, NW Spain. *Applied Geochemistry* 18 (2003), 973-996
 - 44) Morillo, J., Usero, J., Gracia, I.: Heavy metal fractionation in sediments from the Tinto river (Spain), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82(4) (2002), 245-257
 - 45) Aboul-Kassim, T.A.T. and Simoneit, B.R.T.: *The Handbook of Environmental Chemistry: pollutant/Solid Phase Interactions Mechanism, Chemistry and Modeling*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5(E) (2001)
 - 46) Karlin, D.K.: *Progress in inorganic chemistry*, John Wiley&Sons, inc., Vol. 51. (2003), 85

U vodama joni teških metala se brzo talože kao teško rastvorljive soli tipa karbonata, sulfata ili sulfida, na dnu rečnih korita. Kada se slobodni adsorpcioni centri, odnosno kapacitet površinskog sloja sediment-adsorbens zasiti, raste koncentracija metalnih jona u vodi.

Katjoni teških metala u vodi formiraju različite tipove jedinjenja, teško i lako rastvornih, u različitim oksidacionim stanjima, što je u funkcionalnoj vezi sa toksičnošću katjona. Teški metali u akvatičnoj sredini prisutni su u obliku slobodnih akvatizovanih jona, neorganskih i organskih kompleksa, vezani za koloidnu frakciju (polihidroksidni kompleksi, polisilikati), kao polimeri i pseudokoloidi (metalni hidroksidi, minerali gline, huminske kiseline) i sorbovani za suspendovane čestice (neorganske mineralne čestice, organske čestice) ili za žive organizme (fitoplankton i mikroorganizmi). Pojava različitih hemijskih oblika teških metala u vodi zavisi od hemijske prirode metala, uslova i pH sredine (slika 6), prisustva kompleksirajućih agenasa, koloidnih disperzija, i dr. Vrsta i oblik hemijske specije teških metala je od velikog ekološkog i ekotoksikološkog značaja. Slobodni joni teških metala znatno se lakše i brže adsorbuju na suspendovane čestice ili koloide i zbog toga su toksičniji od metala koji su formirali nerastvorne hemijske oblike sa huminskim supstratom. Metali u vodi mogu da se pojave kao hidrati $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+3}$, hidroksi-derivati $(\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5)^{+2}$, slobodni neorganski katjoni, metalni kompleksi sa organskim jedinjenjima i kao organometalna jedinjenja sa hemijskim vezama ugljenik-metal. Katjoni teških metala mogu da se transportuju u obliku finih koloida, adsorbovanih i koprecipitiranih na koloidnim hidroksidima gvožđa i mangana.

Rastvorljivost i mobilnost katjona teških metala u vodi zavisi od pH vrednosti sredine, prisustva karbonata i fosfata, hidratizanih oksida gvožđa i mangana, sadržaja organske supstance, sulfidnih jona, koji su značajni za proces imobilizacije teških metala u vodenoj sredini. Katjoni Pb, Cd, Zn, Cu i Hg mobilišu se pri povećanju kiselosti sredine i redoks-potencijala, dok se joni metala vezani sa hidroksidima Fe i Mn mobilišu u redukcionim uslovima. Metali koji formiraju anjonske oblike, Mo i Cr, mobilišu se prvenstveno u alkalnoj sredini. Zavisnost rasprostranjenosti hidroksida teških metala od pH sredine prikazana je na slici 6.



Slika 6: Zavisnost rastvorljivosti hidroksida teških metala od pH sredine⁴⁷

Dostupni podaci pokazuju da su dozvoljene relativno visoke koncentracije katjona pojedinačnih metala, naročito As, Ni, Cr (III) u slatkim vodama (tabela 7).

47) Dalmacija, B.: Izvori zagađenja vodenog ekosistema neorganskim zagađujućim materijama, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs (2008)

Tabela 7: Prosečne koncentracije katjona metala u slatkovodnim tokovima

Ukupni rastvoreni metal ^a	4-dnevna prosečna konc. koja se ne prekorači više od 1 u 3 godine ^{b,c} ($\mu\text{g l}^{-1}$)	1-časovna prosečna konc. koja se ne prekorači više od 1 u 3 godine ^{b,c} ($\mu\text{g l}^{-1}$)
As (III)	190	360
Cd	0,66; 1,1; 2 ^c	1,8; 3,9; 8,6 ^c
Cr (VI)	11	16
Cr (III)	120; 210; 370 ^c	980; 1700; 3100 ^c
Cu	6,5; 12; 21 ^c	9,2; 18; 34 ^c
Hg	0,012	2,4
Pb	1,3; 3,2; 7,7 ^c	34, 83, 200 ^c
Ni	56, 96, 160 ^c (30-dnevni prosek)	1100, 1800, 3100 ^c (trenutni maksimum)
Ag	-	1,2; 4,1; 13 ^c (trenutni maksimum)
Zn	47 (30-dnevni prosek)	180, 320, 570 ^c (trenutni maksimum)

a – ukupno rastvorljivi metal je definisan kao „kiseo rastvorljiv“

b – kriterijum kvaliteta vode ($\mu\text{g l}^{-1}$) se odnosi na tvrdoću vode ($\text{mg l}^{-1} \text{CaCO}_3$)

c – tri kriterijuma kvaliteta vode se odnose na tvrdoću vode od 50, 100 i 200 $\text{mg l}^{-1} \text{CaCO}_3$

Na osnovu podataka iz tabele 7 zapažaju se dosta visoke dozvoljene koncentracije pojedinih metala, naročito arsena, nikla i trovalentnog hroma u slatkim vodama, što ukazuje na visoku prilagodljivost akvatičnih organizama na pojedine toksične polutante u slatkovodnim tokovima.

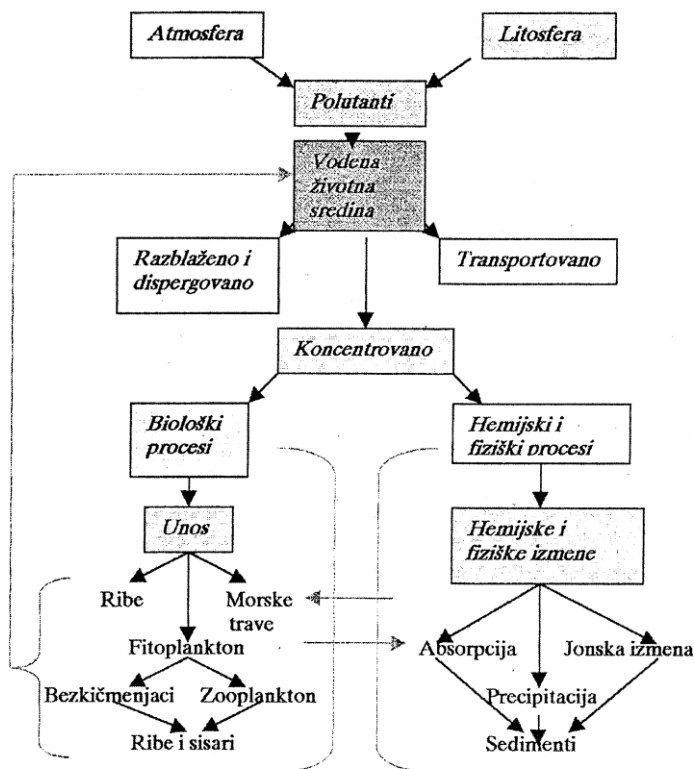
Hemijske osobine teških metala daju informacije o mobilnosti, odnosno potencijalu dostupnosti metala živim bićima.

Dominantni faktori koji utiču na hemijsku formu teških metala u vodi su: rastvorljivost jedinjenja, oksidaciono stanje elemenata, dostupnost kompleksnih agenasa, oblik kompleksa, oblik jonskih parova, adsorpcija i desorpcija na suspendovane i koloidne čestice, redoks potencijal, pH sredine i oksido-redukциони uslovi, stepen mešanja vode i biogehemijski procesi.

Pored navedenih faktora značajni su i mehanizmi i procesi kinetike, termodinamike, hemijske ravnoteže, proizvod rastvorljivosti i drugo.

Mikroorganizmi kroz proces razgradnje organske supstance, utiču na redoks-potencijal vodene sredine, a time i na redoks reakciju gvožđa i mangana, koja je izuzetno značajna za ponašanje teških metala u vodenoj sredini zbog velikog sorpcionog i koprecipitativnog kapaciteta hidroksida.

Na slici 7 prikazano je osnovno kretanje polutanata u biosferi, uzimajući u obzir pokretljivost katjona teških metala u vodenoj sredini.



Slika 7: Kretanje polutanata u biosferi ⁴⁸

4.2. Izvori teških metala u sedimentu

Sediment je ključna, dinamička čvrsta komponenta sorbovanja vodenih ekosistema koja zbog snažno izražene tendencije adsorpcije, apsorpcije i vezivanja predstavlja rezervoar akumuliranih, toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i dominantno antropogenog porekla.⁴⁹

Sediment je čvrsta faza koja nastaje delovanjem erozije, spiranjem obala i nanošenjem materijala vodom, vazduhom i sukcesivnim taloženjem suspendovanog materijala. Supstance koje formiraju sediment su organskog porekla, nastaju raspadanjem biljnih i životinjskih organizama i gravitacionim taloženjem suspendovanih čestica.

Sediment ima posebnu ekološku vrednost,⁵⁰ jer predstavlja stanište brojnih organizama i važan izvor nutrijenata za niže i više vrste u lancu ishrane. Dinamika sedimenta je posledica niza procesa (erozija, sedimentacija i gradijenti) i generiše povoljne uslove za raznolikost sredine i ekonomsku vrednost, a eksploatiše se kao izvor minerala i đubrivo.

48) Goodbody and Thomas-Hope, E., Natural Resource Management for Sustainable Development in the Caribbean, The Environmental Management Unit (2002), 13-93

49) USEPA, The incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of United States, EPA 823-R-01-01.U.S. (2001)

50) Agbaba, and Dalmacija, B. : Kontrola kvaliteta vode za piće, Univerzitet Novi Sad (2006), 197-251

Koncentracija zagađujućih jona u životnoj sredini uslovljena je količinom koja je dospela u životnu sredinu, ali i procesima koji se odigravaju u životnoj sredini kao što su transportni procesi hemijskih supstanci u akvatičnoj sredini ili sedimentu u zavisnosti od afiniteta jedinjenja ka svakoj od faza, koje distribuiraju katjoni metala u svakoj od faza heterogenog sistema voda-sediment.

Transformacioni procesi menjaju polutante u oblike manje, jednake ili veće ekotoksičnosti.

Dinamika i kinetika transportnih i transformacionih procesa odvijala se određenom brzinom, specifičnom za svaku hemijsku komponentu i sredinu.

Akumulacija toksičnih jonskih specija u sedimentu može da ima negativne efekte na ekosistem, kako jasno vidljive tako i diskretne i nevidljive. Vidljivi i lako prepoznatljivi dokazi o štetnom dejstvu su u mnogim slučajevima podudarni sa koncentracijom polutanata u sedimentu.⁵¹

Joni teških metala vezuju se sa sedimentom na brojne načine, a najvažniji procesi su: adsorpcija na fine čestice sedimenta, precipitacija, koprecipitacija sa Fe-Mn oksidima i karbonatima, vezivanje sa organskim supstancama formiranjem organo-metalnih jedinjenja i inkorporiranje u kristalne minerale strukture sedimenta.^{52,53} Inkorporacija u strukturu minerala, na primer glinu, može da se javi zamenom jona jednog metala drugim, kao što Pb^{2+} zamenjuje K^+ ili Ca^{2+} . Katjon metala može da se inkorporira i u strukturu minerala u ljuskama rečnih i morskih školjki.

Hemisorpcija i koprecipitacija značajno su kontrolisane brojem slobodnih sorpcionih mesta na površini adsorbensa, a može da se javi elektrostatičkom privlačnošću, koja po karakteru nije specifična. Kada je u pitanju hemisorpcija ili koprecipitacija značajno je pomenuti sorpciju teških metala na glini. Sposobnost bubrenja snažnog adsorbensa gline povećava se, kao i aktivna slobodna površina, a na taj način i akumulacija teških metala.⁵⁴

Hemisorpcija i krajnja koprecipitacija katjona teških metala sa hidroksidima mangana i gvožđa je glavni proces za inkorporaciju katjona teških metala u sedimentu. Hidro-oksidi mogu biti kristalni ili amorfni. Glavne Fe komponente su $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 , amorfni $FeO(OH)$ i $\alpha-FeO(OH)$, dok su Mn komponente $\delta-MnO_2$, $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$, $MnO(OH)$ i $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$. Ova dva metala podležu oksidacionim i redukcionim reakcijama. Oba su mobilna u redukovanom stanju Mn (II) i Fe (II) i formiraju nerastvorljive grupe u oksidovanom stanju: Mn (III), Mn (IV) i Fe (III). Sorpcija teških metala uključuje sorpciju na površini hidro-oksida, pa zatim izmenu protona ili drugog metalnog jona.

Organski materijali učestvuju u rastvaranju metalnih specija tako što obrazuju komplekse sa metalnim jonima i metalne jone prenose iz rastvora u sediment. Organska

-
- 51) Geffard, A., His, E., Budyinski, H.: Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine pollution Bulletin* 46 (4) (2003), 481-490
 - 52) Kim, Church, M.T.: Wet deposition of trace elements and radon daughter systematics in the south and equatorial Atlantic atmosphere, *Global biogeochemical cycles*, Vol. 16, No. 3, 19 (2002)
 - 53) Hlavay, Prohaska, T., Weisy, M., Wenzel, W.W., Stinngeder, G.J.: Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry* 76(2) (2004), 415-442
 - 54) Lollar, S.B.: *Environmental geochemistry*, Elsevier the Netherlands (2005), 67-107

jedinjenja koja sadrže metalne jone, mogu biti relativno lako adsorbovana na okside gvožđa i mangana.

Karbonati i fosfati su značajne neorganske supstance u sedimentima. Metalni joni mogu biti koprecipitirani sa kalcijum-karbonatom. Metalni joni mogu da menjaju strukturu kalcijum-karbonata od kalcita do manje stabilne aragonit strukture. Sorpcija može da bude prvi korak inkorporacije katjona teških metala u CaCO_3 . Kada se završi sorpcija, kristal raste i metalni jon postaje ugrađen u strukturu kristalne rešetke. Kao posledica formiranja nerastvornih faza u procesu sedimentacije javljaju se i višeslojne strukture sedimenta po principu obloga. Organske obloge javljaju se na hidro-oksidima gvožđa, mangana i glini, a hidro-oksidne obloge gvožđa i mangana, javljaju se na glinama.

Katjoni kalcijuma i magnezijuma u kompeticiji sa katjonima kadmijuma i cinka vezuju se za aktivne slobodne centre huminskih supstanci. Sa povećanjem tvrdoće vode kompeticija raste i dostupnost kadmijuma i cinka, a samim tim i toksičnost.

Oblik u kom se javljaju metali u sedimentu u velikoj meri uslovljen je karakteristikama samog sedimenta i uslovima koji su prisutni. Sediment se može podeliti u tri sloja: oksični, anoksični i oksično-anoksični⁵⁵. Oksični sloj je površinski sloj sedimenta koji je u kontaktu sa prekrivnom vodom, koji se odlikuje visokom vrednošću redoks potencijala i visokim sadržajem kiseonika. Kontroliše izmenu metala između sedimenta i vode. Anoksični sloj karakteriše nizak redoks potencijal i u skladu sa radnim uslovima javlja se visok sadržaj sulfidnih jona kao aktivnost anaerobnih mikroorganizama. Metali kao što su Zn, Cd i Cu javljaju se u obliku teško rastvornih soli, sulfida, što čini efikasnu prirodnu imobilizaciju navedenih metala. Uloga oksično-anoksičnog sloja u kretanju katjona toksičnih metala je u fazi ispitivanja.

Faktori koji utiču na procese transporta u sedimentu su: hemijska struktura supstance od koje zavise fotohemijski procesi, sorpcione i kompleksirajuće osobine. Od strukture hemijske supstance zavisi lakoća i afinitet biokoncentrovanja i biokumulacije, aerobna i anaerobna transformacija procesa⁵⁶; kristalna i amorfna fizička struktura supstance, slobodna hemijska energija, struktura i broj adsorpcionih centara odnosi se na sorpcione procese, na učešće u građenju površinskih kompleksa i intenzitet fotohemijskih procesa koji utiču na karakteristiku sorpcionih procesa⁵⁷. Jedan od ključnih faktora pH sredine koja ima uticaj na rastvorljivost neorganskih i organskih jedinjenja, je položaj ravnoteže reverzibilnih reakcija na ravnotežu kiselobaznih reakcija, fotosintezu i respiraciju.⁵⁸ Površinsko naelektrisanje koje određuje vrstu interakcija u funkcionalnoj je zavisnosti od hidrofobnosti, odnosno hidrofilitnosti organske supstance.

Ponašanje katjona metala zavisi od redoks uslova. Oksični uslovi favorizuju da katjoni metala mogu biti adsorbovani na česticama gline, oksidima gvožđa, mangana i aluminijuma ili rastvorenim i čestičnim organskim supstancama. Sa opadanjem

55) Dalmacija, B.: Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionog agensa, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet (2010)

56) Pfendt, P.: Interakcije prirodnih organskih materija u ekosistemu, Prirodne organske materije u vodi, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad (2002), 51-73

57) Kuang-Chung, Y., Li-Jyur, T., Shih-Hsiung, C., Shien-Tsang, H.: Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water research* 35(17) (2001) 4086-4096

58) Hatje, Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F. and Szymczak, R.: Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading, *Environment International* 1058 (2003), 1-11

koncentracije kiseonika u sedimentu i prelaskom sa oksičnih na anoksične uslove, dolazi do rastvaranja oksida metala na površini čestica sedimenata. U sedimentima, sa deficitom kiseonika katjoni metala reaguju sa sulfidnim anjonom gradeći nerastvorne sulfide, što dovodi do precipitacije metala.

4.3. Olovo

Olovo je u primeni od rimskih vremena. U Zemljinoj kori Pb se nalazi do dubine od 30 km. Olovo gradi jedinjenja u kojima ima oksidacione brojeve +2 i +4.⁵⁹ Pb je mek metal, topi se na 327°C. Na svežem preseku je srebrno sjajan, ali stajanjem potamni usled stvaranja oksida, a na vlažnom vazduhu usled nastajanja hidroksida i karbonata. Olovo se u prirodi nalazi u obliku jedinjenja, najčešće sulfida, kao mineral galenit koji pored olova sadrži: bakar, antimon, arsen, gvožđe, cink, srebro i druge tragove metala. Sedimentne stene u proseku sadrže 23 mg kg⁻¹, crni škrljci preko 30 mg kg⁻¹, kristalne stene 16 mg kg⁻¹, a vulkanske stene kao granit sadrže 22,7 mg kg⁻¹ olova.

Stajanjem na vazduhu olovo se jedini sa ugljenik (IV) oksidom i gradi nerastvorni olovo-karbonat, koji štiti metal od dalje korozije. Zbog toga olovo je postojano u vodi koja sadrži rastvoreni ugljenik (IV) oksid, na čemu se zasniva upotreba Pb za izradu vodovodnih cevi. Rastvorljive soli olova su vrlo toksične.

Olovo se ne rastvara u hlorovodoničnoj i sumpornoj kiselini, jer gradi teško rastvorna jedinjenja PbCl₂ i PbSO₄. Rastvara se u razblaženoj azotnoj kiselini. Od jedinjenja olova, nitrat i acetat se u vodi lako rastvaraju, hlorid, hromat i stearat slabije, dok su ostala jedinjenja olova praktično nerastvorljiva. Pošto se jedinjenja olova slabo rastvaraju u neutralnoj i baznoj sredini. Katjona Pb ima malo u podzemnim vodama, dok u površinskim vodama koncentracije dostižu 10 µg l⁻¹. Olovo gradi veći broj oksida, a sa toksikološke tačke gledišta najvažniji je minimum Pb₃O₄, koji se koristi kao crvena boja, za zaštitu od korozije, kao vosak za pečate i druge namene. PbO – olovna gleđ upotrebljava se u industriji pri topljenju ruda, u industriji boja (sikativ), u farmaciji za izradu flastera.⁶⁰ Olovno belilo 2PbCO₃ · Pb(OH)₂ je bela uljana boja koja dobro prekriva površine.

Pb(C₂H₅)₄ i Pb(CH₃)₄ – tetraetil i tetra-metil olovo se dodaje automobilskom i avionskom benzinu, kao antidetonator i kao sredstvo koje omogućava veću kompresiju u motornim cilindrima.

Olovo ima vrlo široku primenu i obavezno se detektuje u otpadnim vodama flotacije ruda i metalurškim procesima prerade koje sadrže olovo, za akumulatore, u industriji stakla, grafičkoj industriji u kojoj se sve manje koristi za olovne ploče.

Većina koncentracija katjona olova u precipitatu je od 0,1 µg l⁻¹ u udaljenim oblastima do 1000 µg l⁻¹ u naseljenim mestima. Većina koncentracionih vrednosti katjona Pb je u opsegu od 5 µg l⁻¹ do 30 µg l⁻¹. U oblastima sa visokom kontaminacijom, blizu industrije i u gradovima, nivo olova u snegu može da dostigne 8·10⁵ µg l⁻¹.⁶¹ Usled

59) Arsenijević, S.R.; Hemija opšta i neorganska, Beograd: Partenon (2001)

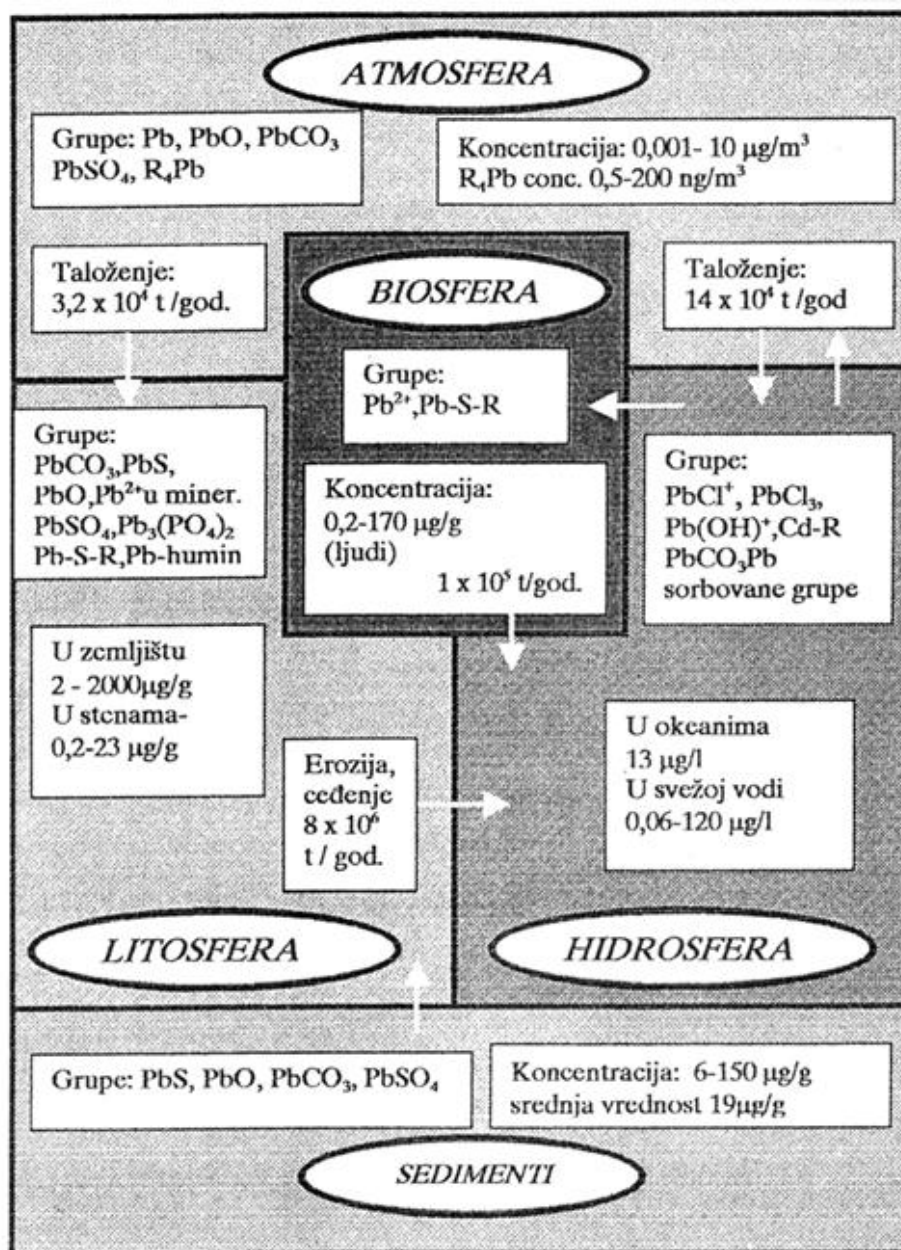
60) Mokranjac, M.: Toksikološka hemija, Beograd (2001)

61) Barbante, C., Turetta, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Hong, S., Candelone, J.P., Van de Velde, K., Boutron, F.C.: Trace element determination in polar snow and ice. An overview of the analytical process and application in environmental and paleoclimatic studies. (In: Environmental Contamination in Antarctica, S., Caroli, P., Cescon and D.W.H., Walton) Elsevier Science, UK (2001), 55-82

lakog transporta izduvnih gasova motornih vozila vazdušnom strujom, u poslednjih 70 godina, količina olova u polarnom ledu povećana je 25 puta.⁶²

Olovo kao konstituent velikog broja minerala javlja se u prirodnim vodama u koncentracijama od $1 \mu\text{g l}^{-1}$ i manjim. Otpadne vode iz rudnika olova, iz industrije prerade olova, proizvodnje pigmenata, olovnog benzina unose olovo i njegova jedinjenja u prirodne vode.

Biogeochemijski ciklus olova prikazan je na slici 8. Osnovni medij transporta olova je atmosfera.



Slika 8: Biogeochemijski ciklus olova

62) Cakić, Veljković, V., Lazić, M., Savić, D., Nikolić, D., Todorović, Z., Zavargo, Z.: European Union Oriented Environmental Management Courses, Tempus IB-JEP 19020, Tehnološki fakultet, Leskovac (2004)

Najčešće prisutne grupe jedinjenja olova u atmosferi su oksidi, karbonati, sulfati i organska jedinjenja. Iz atmosfere u litosferu taloži se $3,2 \cdot 10^4$ t god⁻¹ u vidu karbonata, sulfida, oksida, sulfata, fosfata, organskih jedinjenja, a u hidrosferu se godišnje istaloži $14 \cdot 10^4$ t olova u obliku hlorida, jona hlorida i hidroksida, karbonata ili organskih jedinjenja. Iz biosfere u hidrosferu se godišnje istaloži $1 \cdot 10^5$ t olova, a iz litosfere erozijom i ceđenjem $8 \cdot 10^6$ t godišnje. Antropogene emisije olova u atmosferi su mnogo veće od prirodnih i iznose $400-450 \cdot 10^6$ kg god⁻¹, a prirodne $2-6 \cdot 10^6$ kg god⁻¹.

Oko 80% olova u prirodi je generisano hemijskim procesima, a oko 20% biometilacijom.⁶³

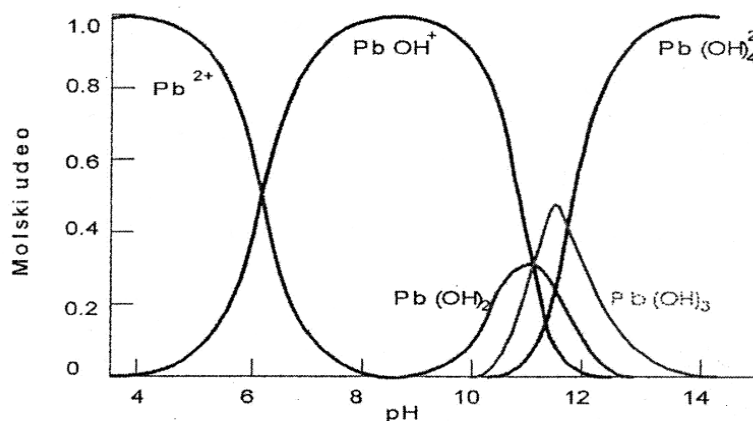
Prisustvo olova u organizmu uslovljava oštećenje bubrega, reproduktivnog sistema, jetre, mozga, centralnog nervnog sistema, krvi i krvnih sudova i može da dovede do mentalne retardacije dece. Blaži, ali češći oblik trovanja olovom dovodi do anemije posebno mladih.

Jedinjenja jona Pb^{2+} su najčešće prisutna u prirodnim vodama (pri pH < 7). Sa smanjenjem pH vrednosti povećava se rastvorljivost olova u vodi. Prirodni sadržaj olova u rekama i jezerima je $1 - 10 \mu g l^{-1}$.

Koncentracioni nivoi olova na otvorenim okeanima su do $15 ng l^{-1}$, sa velikim varijacijama, sa dubinom i blizinom kopna, pa su nivoi u dubinama okeana blizu istorijskim ($0,5 ng l^{-1}$).

Ispitivanja podzemnih voda su pokazala da je koncentracioni nivo katjona olova od $1 - 100 \mu g l^{-1}$.

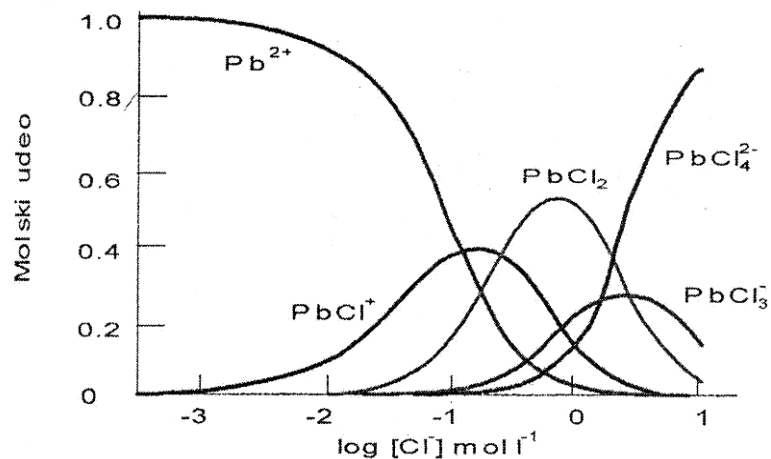
Raspodela i migracija olova u prirodnim vodama uslovljena je intenzivnim taloženjem i kompleksiranjem sa organskim i neorganskim ligandima. Hidrolizom fosfata i sulfida olova pri pH > 6 obrazuje se $Pb(OH)^+$, a pri pH > 10 rastvoreni $Pb(OH)_4^{2-}$. Pb^{2+} i $Pb(OH)^+$ u vodi, pri pH 7 se nalaze u jednakim koncentracijama, dok pri pH 8 dominiraju joni $Pb(OH)^+$, koji se po svojim sorpcionim osobinama znatno razlikuju od Pb^{2+} (slika 9).



Slika 9: Distribucioni dijagram za olovo-hidroksi grupe

Distribucija olova u zavisnosti od pH vrednosti i koncentracije Cl^- prikazana je na slici 10.

63) Dixit and Tiwari, S.: Impact Assessment of Heavy Metal Pollution of Shahpura Lake, Bhopai, India, In. J. Environ. Res., 2 (1) (2008), 37-42



Slika 10: Distribucioni dijagram za olovo-hloro grupe

Neorganske specije olova u slatkoj vodi su jonski parovi, Pb^{2+} i $PbCl^+$, $PbCl_4^{2-}$ i $PbCl_3^-$ i drugi. U kiselim uslovima ili pri niskim koncentracijama hlorida, javlja se katjon $PbCl^+$ u umerenim količinama (slika 10).

Olovo se dobro vezuje za elektron-donorske sisteme S, N i O, naročito S. Ligandi, kao što su aminokiseline, fulvinska kiselina, huminska kiselina, citrat, acetat, glikolat, nitrotriacetat (NTA), mogu da grade koordinacione komplekse sa olovom.⁶⁴ Olovo sulfid, koji se određuje u redukcionim uslovima sistema voda-sediment, ima nisku rastvorljivost, odnosno malu vrednost proizvoda rastvorljivosti ($K_s=8,4 \times 10^{-28}$). U zavisnosti od pH sulfidni joni podležu hidrolizi, tako da se sa povećanjem kiselosti povećava koncentracija olova.

Visok koncentracijski sadržaj olova detektovan je u biljkama koje egzistiraju u zagađenim vodama. Ako je koeficijent akumulacije (biljka-voda) između 5 000 i 15 000, fitoplankton u jezerima karakteriše koeficijent akumulacije od 100 000, posle četvoromesečne ekspozicije olovom.

Biljke u morima sadrže niže koncentracije olova nego u slatkim vodama. Relativno nizak sadržaj olova u morskim vrstama uslovljen je intenzivnim rasejavanjem ovog elementa u priobalnim vodama. Između sadržaja katjona olova u vodi i olova u tkivima biljaka postoji dobra korelacija i određene vrste biljaka primenjuju se u biološkom monitoringu.

Različiti oblici olovnih jedinjenja određeni su u sedimentu, kao što su: $PbCO_3$, $PbSO_4$, PbS i $Pb_5(PO_4)_3Cl$, potiču iz olovnih aerosola izduvnih gasova automobila^{65,66} i iz primarnih i sekundarnih proizvoda industrije olova.⁶⁷ Hidrati olova i karbonat, nađeni su

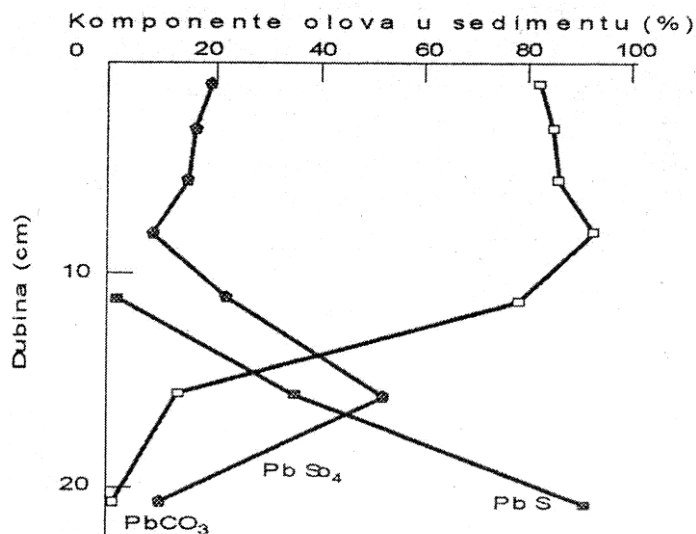
64) Olberg, C.R., Stammer, M., A new organo-lead (II) complex, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 26 (2003), 565-570

65) Spencer, L.K. and MacLoud, L.C.: Distribution and partitioning of heavy metals in estuarine sediment cores and implications for the use of sediment quality standards, *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(6) (2002) 989-998

66) Wasay, A.S., Parker, J.W. and VanGeel, J.P: Removal of Lead from a Calcareous Soil by Chloride Complexation, *Soil and Sediment Contamination*, 11(6) (2002) 841-859

67) Ortega : Utilisation des technologies membranaires dans le cadre de la decontamination des sols pollués par les métaux toxiques, Montreal (2007), 9-13

u obogaćenim sedimentima, a $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2$ formira se kao precipitat u olovnim cevima.^{68, 69}



Slika 11: Procentni sadržaj zastupljenosti soli olova u zavisnosti od dubine sedimenta⁷⁰

Manje rastvorljiv PbCO_3 ($K_{sp}=6 \times 10^{-14}$) u poređenju sa PbSO_4 ($K_{sp}=1,7 \times 10^{-8}$) javlja se na vrhu sedimentacionog profila, a u redukcionim uslovima, u dubini sedimenta javlja se sulfidni jon ($K_{sp}=8,4 \times 10^{-28}$)⁷¹ (slika 11).

Olovne grupe podležu sorpciji na okside gvožđa i mangana, a olovo se veže za gvožđe kada je nizak nivo mangana, a za mangan kada je nizak nivo gvožđa, što ukazuje na fenomen kompeticije Mn i Fe na Pb.^{72,73}

4.4. Kadmijum

Kadmijum je mekan, srebrno-beo, elastičan i rastegljiv metal, prilično stabilan na sobnoj temperaturi. Rastvara se u kiselinama i slabije u bazama. Kadmijum je prisutan u atmosferi, zemljištu i vodi, a povišene koncentracije mogu izazvati ozbiljne posledice kod

-
- 68) Miretzky and Fernandez-Cirelli, A.: Phosphates for Pb immobilization in soils, a review Environ. Chem. Lett. Springer (2007)
- 69) Murko, Milačić, R., Veber, M. and Ščančar, J.: Determination of Cd, Pb and As in sediments of the save River by electrothermal atomic absorption spectrometry, Serb. Chem. Soc. 75(1) (2010), 113-128
- 70) Xiangdong, L., Zhenguo, S., Wai, W.H.O. and Yok-Sheung, L.: Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary, Marine Pollution Bulletin, Vol. 42, Issue 3 (2001), 215-223
- 71) Yunus, K., Ahmad, W.S., Chuan, M.O., Bidai, J.: Spatial Distribution of Lead and Copper in the bottom Sediments of Pahang River Estuary, Pahang, Malaysia, Sains Malaysiana 39(4) (2010) 543-547
- 72) Dong, M.Y., Nelson, Lion, W.L., Shuler, L.M., Ghiorse, C.W.: Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coating as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides, Water Research, Vol. 34, Issue 2 (2000), 427-436
- 73) Fan, M., Boonfueng, T., Xu, Y., Tyson, T.A.: Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings, J. Colloid Interface Sci. 281(1) (2005) 39-48

živih organizama.⁷⁴ Nema esencijalne biološke funkcije, ali je detektovan u više od 1000 vrsta flore i faune.

Najveći broj jedinjenja kadmijuma pripada stepenu oksidacije +2, mada se u ograničenom broju slučajeva javlja u jedinjenjima stepena oksidacije +1. Najvažnija primena Cd se zasniva na njegoj stabilnosti u atmosferi. Po zastupljenosti u zemljinoj kori Cd se nalazi se na 67 mestu sa prosečnom koncentracijom od 0,1 mg kg⁻¹. Nezagađena zemljišta sadrže manje od 0,5 mg kg⁻¹ kadmijuma, a uobičajene vrednosti se kreću do 3 mg kg⁻¹, u zavisnosti od podloge. Prosečna koncentracija kadmijuma u zemljinoj kori je između 0,1-0,5 mg kg⁻¹. Veće koncentracije Cd su u sedimentnim stenama, dok su u morskim fosfatima i fosforitima određene vrednosti iznad 500 mg kg⁻¹.

U prirodi je Cd redovni pratilac ruda cinka, olova i bakra, u kojima se javlja kao sulfid i karbonat, a njegova količina u litosferi je oko 1000 puta manja od količine cinka. Za industrijsku upotrebu, kadmijum se ne ekstrahuje iz ruda, jer se dovoljne količine dobijaju u procesu topljenja rude cinka, sfalerit (ZnS), u kojoj je prisutan CdS u značajnim količinama.

Zahvaljujući specifičnim fizičkim i hemijskim osobinama, kadmijum ima široku upotrebu u proizvodnji boja, stabilizatora u plastici, legura, obloge za delove od aluminijuma ili čelika u cilju povećanja otpornosti prema koroziji, a u najvećoj meri se koristi u proizvodnji Ni-Cd baterija.

U prirodnu sredinu Cd dospeva raspadanjem stena, erozijom, putem vetra 0,001-0,86·10⁶ kg god⁻¹, vulkanske emisije 0,3-7,8·10⁶ kg god⁻¹, šumskih požara 0,001-0,075·10⁶ kg god⁻¹, kao i iz antropogenih izvora iz industrije za preradu sirovina, saobraćaja, spaljivanjem fosilnih goriva, proizvodnjom cementa, komunalnog otpada i mulja i istrošenih baterija koje se odbacuju kao otpad. Godišnja količina otpada Cd iznosi 29190 t na globalnom nivou. U seoskim područjima kadmijum je u koncentracijama < 0,5 ng m⁻³, a oko 50 ng m⁻³ u industrijskim zonama.

U zapadnim zemljama fosfatna đubriva su najveći antropogeni izvor kadmijuma sa 58%, atmosferski gasovi sa 39-41% i kanalizacioni mulj sa 2-5%. Stajsko đubrivo sadrži 0,3-0,8 mg kg⁻¹ Cd u svojoj materiji.⁷⁶ U Evropi fosfatna đubriva proizvode oko 300 t Cd godišnje, a u Velikoj Britaniji unos Cd u zemljište preko fosfatnih đubriva iznosi 4,3 g ha⁻¹ godišnje.⁷⁷

Biogeochemijski ciklus, koncentracija i fluksevi kadmijuma na površini zemlje predstavljeni su na slici 12.

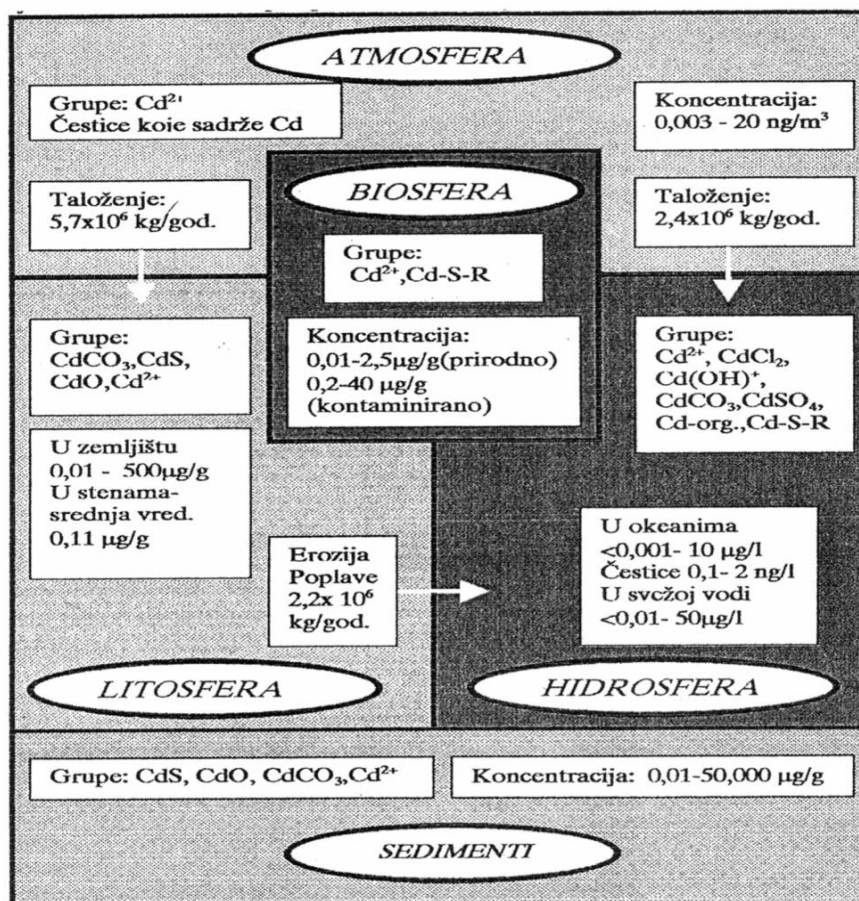
74) Benavides, M.P., Gallego, S.M., Tomaro, M.L., Cadmium toxicity in plants. Brazilian Journal of Plant Physiology 17 (2005) 21-34

75) Morrow, H.: The Release of Cadmium Due to Corrosion From Anthropogenic Source, UNECE Workshop on Release of Heavy Metals Due Corrosion of Materials, Munich, Germany, (2003) 2

76) Li, L., Xi-Bai, Z., Ling-Yu, B., Xu-Rong, M., Jia-Bo, Y., Liu-Jie, H.: Cadmium Accumulation in Vegetable Plantation Lands Sols under Protected Cultivation: Case Study, Communications in Soil Science and Plant Analysis, Taylor&Francis, Vol 40 (2009) 2169-2184

77) Johannesson, M.: A Review of Risks Associated to Arsenic, Cadmium, Lead, Mercury and Zinc. The Market Implication of Integrated Management of Heavy Metals Flows for Bioenergy use in the European Union Thermie STR/1881/98-SE, Kalmer University, Sweden (2002)

U aerosolima se kadmijum javlja u obliku elementarnog kadmijuma, sulfida, oksida, hidroksida i oksida sa bakrom i cinkom⁷⁸ u koncentraciji 0,003-20 ng m⁻³. Iz atmosfere u litosferu taloži se 5,7·10⁶ kg godišnje kadmijuma u vidu karbonata, sulfida, oksida, jona kadmijuma, a u hidrosferu 2,4·10⁶ kg godišnje, u obliku jona kadmijuma i hidroksida, hlorida, karbonata, sulfata i organskih jedinjenja. Iz litosfere u hidrosferu erozijom i poplavama se unese 2,2·10⁶ kg godišnje kadmijuma. U biosferi prosečna prirodna koncentracija kadmijuma je 0,01-2,5 µg·g⁻¹, a kontaminiranog 0,2-40 µg·g⁻¹. Najčešće prisutna jedinjenja kadmijuma u sedimentu su sulfidi, oksidi, karbonati i joni kadmijuma koncentracije od 0,01-50,000 µg·g⁻¹.



Slika 12: Biogehemijski ciklus kadmijuma

Kadmijum je relativno mobilan element u prirodi i katjon Cd²⁺ je postojan u širokom opsegu pH vrednosti. Ima tendenciju da prati cink u geološkom materijalu, gde odnos Cd/Zn iznosi 1/100 do 1/1000.⁷⁹

Veoma je toksičan za ljude i životinje. Ima tendenciju akumuliranja u organizmu i najčešće se akumulira u bubrezima, jetri, pankreasu, tiroidnoj žlezdi i kostima. U kostima

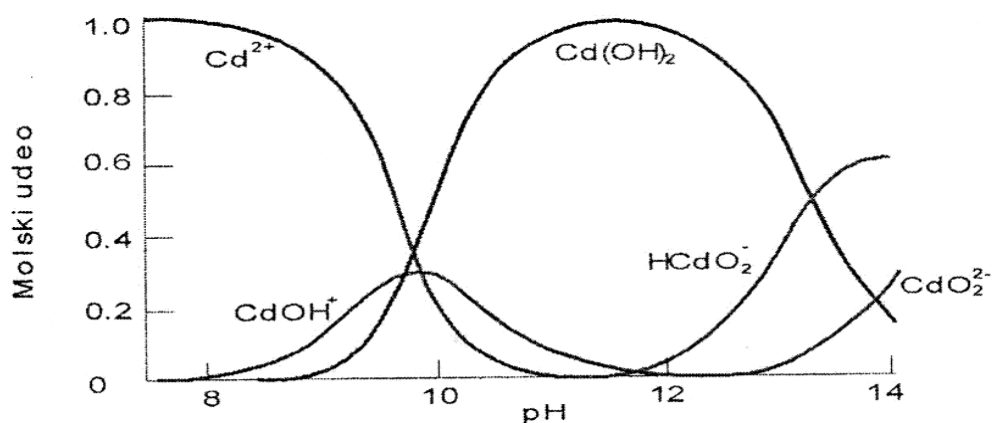
- 78) Maloney, F.: Influence de paramètres physico-chimiques (dureté, pH et présence d'un agrnt chelateur, l'EDTA) sur la réponse toxique om cadmium de l'algue verte d'eau douce Pseudokirchneriella subcaitata, Quebec (2007) 4-12
- 79) Rodić, M., Vidović, M., Mirkov, Ž., Čupić, S.: Heavy metals in aerosediments, soil and plants, Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Symposium Proceedings, Prague, manuscript 907 (2000)

Cd istiskuje Ca, pa kosti postaju lomljive. Poluvreme boravka Cd u organizmu je 20 godina. Hronični efekat, pri dužem izlaganju nižim koncentracijama kadmijuma, ispoljava se u obliku anemije i poremećaja funkcije jetre. Nivo apsorpcije zavisi od sadržaja cinka, kalcijuma i gvožđa u ishrani i u nedostatku ovih elemenata apsorpcija kadmijuma je povišena. Utrvrđena je mutagenost i kancerogenost kadmijuma.

Prirodne vode sadrže kadmijum u veoma niskim koncentracijama, manje od $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$. Duboko u okeanu, koncentracijski nivoi Cd su oko 125 ng l^{-1} , ali uglavnom su veći od koncentracija detektovanih u površinskoj vodi ($4\text{-}5 \text{ ng l}^{-1}$).⁸⁰

Nivo kadmijuma u kišnici u industrijskim oblastima je od 30 do $500 \mu\text{g l}^{-1}$, ali većinom je $< 1 \mu\text{g l}^{-1}$. Ispitivanjem podzemnih voda utvrđeno je da su koncentracije kadmijuma u opsegu od $0,2$ do $17 \mu\text{g l}^{-1}$.⁸¹ Koncentracija kadmijuma je najveća u oksičnim uslovima.

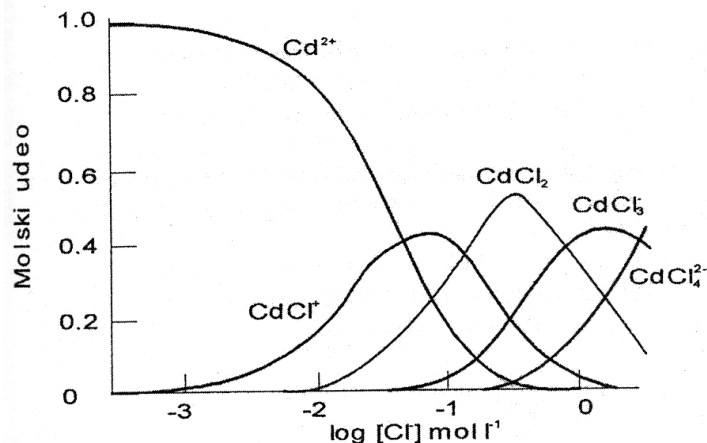
Neorganske grupe kadmijuma u vodi imaju sličnost sa olovom, ali su jednostavnije zato što je Cd^{2+} jon prisutan do pH 8, ali uz ograničavajući faktor prisustva anjona, kao što su fosfati ili sulfidi koji izazivaju sedimentaciju kadmijuma. Hidroliza kadmijuma je na pH 9, uz obrazovanje $\text{Cd}(\text{OH})^+$, a hidroksi grupe formiraju se na pH 8 – 9, a na pH < 8 je visoka koncentracija Cd^{2+} jon, slika 13.⁸²



Slika 13: Distribucioni dijagram za kadmijum-hidroksi sistem

Kadmijum hlora grupe, naročito CdCl_2 , CdCl_3^- i CdCl^+ prisutne su na pH 7 – 9 (slika 14). U razblaženim vodenim sistemima, pri koncentraciji Cl^- od $0,01\text{-}0,03 \text{ mol l}^{-1}$, dominantan je slobodan katjon kadmijuma.

-
- 80) Lares, L.M., Marinone, G.S., Rivera-Duarte, I., Beck, A., Sanudo-Wilhelmy, S.: Spatial Variability of Trace Metals and Inorganic Nutrients in Surface Waters of Todos Santos Bay, Mexico in the Summer of 2005 During a Red Tide Algal Bloom, Arch Environ Contam Toxicol, Springer (2008), 707-716
- 81) Hermann, R and Neumann-Mahlkau, P.: The mobility of zink, cadmium, copper, lead, iron and arsenic in ground water as a function od redox potential and pH, Sci. Total Environ. 43 (2003) 1- 12
- 82) Chongprasith, Utoomprurkpon, W., Rattikhansukha, C.: Asean marine water quality criteria for cadmium, ASEN-Canada CPMS – II, Cooperative Programme on Marine Science, VII (2004), 1-64



Slika 14: Distribucioni dijagram za kadmijum – hlora grupe⁸⁵

U oksidacionim uslovima kadmijum je mobilan i prisutan kao hidratizovani katjon. U redukcionim uslovima (kada je prisutan sumpor) rastvorljiva grupa kadmijuma je bisulfidni jon CdHS^- .

U zagađenim sredinama gde se javljaju drugi polutanti, mogu da postoje različite soli kadmijuma u rastvoru, kao CdSO_4 i Cd – organski ligand kompleksa. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se pojavljuje kao slaba Brönsted-Lowry-jeva kiselina, dobro se vezuje za atome donore: selen, azot, sumpor, aminokiseline, karbonske kiseline, polisaharide i organske polutante. Da li će se organski kompleksi kadmijuma formirati zavisi od dostupne količine organske supstance i prisustva drugih katjona.

Kadmijum reaguje i sa huminskim kiselinama iz morske, rečne i jezerske vode, gradeći humatne komplekse. Koncentracijski nivo kadmijuma se povećava sa dubinom, sve do dubine na kojoj je minimalna vrednost kiseonika. Sličan profil se javlja i za PO_4^{3-} i NO_3^- , što ukazuje na zavisnost između metalnih i nutritivnih grupa (koeficijent 0,99).

Kadmijum je veoma toksičan za živi svet u akvatičnom sistemu i za čoveka. Značajan uticaj katjona kadmijuma u vodi na rast riba je pri koncentraciji od 5 do 10 $\mu\text{g l}^{-1}$. Kumuluje se u akvatičnim životinjama, posebno u plodovima mora. Zelene alge akumuliraju kadmijum sa visokim faktorom akumulacije. U prirodnim slatkim vodama, sadržaj kadmijuma je obično ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija.

Sorpcija kadmijuma na sedimentima raste sa povećanjem pH vrednosti i pri $\text{pH}=7$ (izopotencijalna tačka), slobodan jon se praktično potpuno sorbuje. Kadmijum se sorbuje na hidroksidu gvožđa, kada je nivo mangana nizak.⁸³ Sorpcija kadmijuma na sedimentima i na glinama, povećava se sa povećanjem pH.

Na oslobađanje kadmijuma iz sedimenta utiču kiselost, redoks uslovi i kompleksirajući agensi u vodi. Promena redukcionih uslova i pH sredine od 5 do 6,5 čini kadmijum manje dostupnim u obliku karbonata, sulfida ili organskoj formi. Alkalni uslovi smanjuju mobilnost kadmijuma.⁸⁴

Afinitet različitih strukturnih komponenata sedimenta za kadmijum je :

$\text{Mn} > \text{Fe-amorfn} > \text{hlorit} > \text{Fe- kristal} = \text{ilit} = \text{humini} > \text{kaolinit} > \text{silikat}$.

83) Hansen, M.A. and Van Afferden, M.: Modeling cadmium concentration in Water of Lake Chapale, Mexico, Aquatic sciences-research across boundaries, Vol. 66, No. 3 (2003), 266-273

84) Erdogan: Monitoring and Statistical Assessment of Heavy Metal Pollution in Sediments Along Izmir bay using ICP-MS, Institute of Technology, Izmir (2009), 1-5

4.5. Arsen

Arsen je amfoteran metaloidni element, svetlo sive boje sa metalnim sjajem. U prirodi se nalazi u obliku sulfida, koji su česti pratioci bakarnih ruda, u arsenidima i sulfarsenidima, oksidima (As_2O_3) i arsenatima, kao pratilac nikla, kobalta, gvožđa i plemenitih metala, srebra i zlata. Postoji u tri alotropske modifikacije, sivi, žuti i crni arsen. Arsen se javlja u više oksidacionih stanja (-3, 0, +3, +5), ali +3 i +5 su najčešći oblici u prirodi.⁸⁵ Jedinjenja arsena su veoma reaktivna i toksična. Arsin (AsH_3) je najtoksičnije jedinjenje. Jedinjenja As su otkrivena u toplim izvorima i pri anaerobnim tretmanima otpadnih voda. Arsen trioksid je anhidrid arsenitne kiseline i sa bazama daje soli arsenitne kiseline, od kojih neke služe za uništavanje štetočina i zaštitu bilja u poljoprivredi.

Jedinjenja arsena mogu se naći u preko 200 vrsta minerala, u velikom rasponu koncentracije i klasifikovani su kao arsenati (60%), sulfidi i sulfosoli (20%), a preostalih 20% su arsenidi, arseniti, silikati i oksidi (tabela 8). Arsenopirit je mineral sa najviše arsena.

Arsen se po rasprostranjenosti u litosferi nalazi na 43 mestu (5×10^{-4} mas %). Prirodni sadržaj u zemljištu je u intervalu od 1 do 50 ppm, u različitim sedimentnim stenama od 4 do 225 ppm, stenama magmatskog porekla u proseku 2 ppm, u uglju 45 mg kg^{-1} . Koncentracija arsena u zemljištu zavisi od geološke strukture područja i u zemljištima različitih sastava, koncentracija je od 0,1 do 40 mg kg^{-1} . Srednja vrednost koncentracije arsena u nekontaminiranom zemljištu iznosi 5 do 6 mg kg^{-1} .⁸⁶

Tabela 8: Minerali arsena⁸⁷

	Primer	Hemijska formula
Arsenati	Skorodit	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Mimetit	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Sulfo soli	Tenanint	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
	Energit	Cu_3AsS_4
Sulfidi	Realgar	As_4S_4
	Auripigment	As_2S_3
	Arsenopirit	FeAsS
Arseniti	Tripkejt	CuAs_2O_4

Koncentracija arsena u vazduhu je niska, u intervalu je od 0,4 do 30 ng m^{-3} . Prirodni izvori, vulkanske emisije, mogu uzrokovati povećanje koncentracije arsena. Tipična koncentracija arsena u Evropi u seoskim područjima je od 0,2 do $1,5 \text{ ng m}^{-3}$ i nije veća od 50 ng m^{-3} u industrijskim područjima.⁸⁸

85) Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.F.: Applied Geochemistry 17 (2002), 517-568

86) Ngam and Meyer, L.M.: Arsenic Adsorption and Desorption in Storrie Lake Sediments, WRI Grant (2008)

87) Stanić, Jovanić, S., Marjanović, N.: Primena L-askorbinske kiseline u specijaciji arsena u vodi za piće, Zaštita voda, Zbornik radova, Tara (2009) p. 435-441

88) DG Environment, Ambient Air Pollution by As, and Ni Compounds, DG Environment European Commission (2000)

Arsen se dodaje metalima da poveća tvrdoću, a olovu za pravljenje sačme, legura za lemljenje. Veštačka đubriva su sa određenim sadržajem arsena.

Arsen utiče na pojavu malignih oboljenja kože i jetre i dovodi do poremećaja rada ostalih organa kod čoveka. Arsen, kod duže izloženosti, pokazuje evidentnu tendenciju nakupljanja u kostima, koži, dlakama i kosi, a povlači se iz mekih tkiva uz karakteristike adaptibilnosti. Eliminira se iz organizma putem urina. Letalna doza za čoveka je od 0,1 do 0,15 g As^{3+} . Niske koncentracije arsena u vazduhu uzrokuju pojavu raka pluća, a pušenje doprinosi dodatnom unosu arsena, 1,5 μg po cigareti. Ekskrecija unetog arsena je u roku od 48 sati iz organizma. Biološki poluživot arsena je 10 časova do nekoliko dana. Veću toksičnost ima As^{3+} u odnosu na As^{5+} i neorganska jedinjenja arsena toksičnija su u odnosu na organska.

Arsen se u prirodnim vodama pojavljuje u organskom i neorganskom obliku, ali neorganski oblik preovlađuje. Oksidaciono stanje i oblik arsena (jonski ili molekulski) zavisi od oksido-redukcionih uslova sredine i pH vode.⁸⁹

Osnovni izvor arsena u prirodnim vodama su procesi rastvaranja jedinjenja As iz sedimenta, s obzirom na to da je to jedan od rasprostranjenijih elemenata u litosferi i biosferi.

Uobičajena koncentracija katjona arsena u prirodnim vodama je od 5 do 340 ppm. Prirodni nivo katjona arsena u vodama Mađarske i Rumunije je visok, do 1 mg l^{-1} . U Srbiji povećana koncentracija katjona arsena je na području Vojvodine, od 0 do 310 $\mu\text{g l}^{-1}$. Na području grada Zrenjanina koncentracija katjona As varira od 50 do 250 $\mu\text{g l}^{-1}$.⁹⁰

U vodama se obično arsen pojavljuje kao As^{5+} katjon. As^{5+} katjon gradi soli sa zemnoalkalnim i teškim metalima (niklom, bakrom, kadmijumom i olovom), kao i cinkom, koje su rastvorne u vodi. Zavisno od pH vrednosti vode dolazi do konverzije jedinjenja As^{5+} u toksičniju formu AsO_3^- .

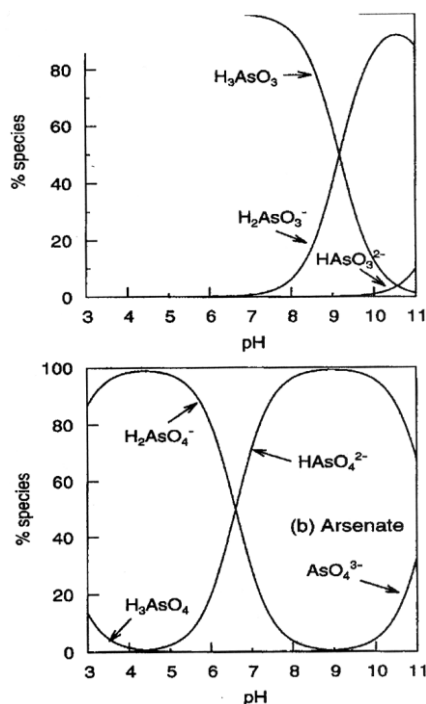
Akvatični organizmi akumuliraju arsen iz vodenih sistema. Morski organizmi efikasnije akumuliraju arsen nego slatkovodni. Kod morskih životinja (rakova, školjki) prisutna količina arsena u tkivu je od 0,005 do 3 mg kg^{-1} . Riba je glavni izvor unosa arsena u čovekov organizam. Arsen se u ribi nalazi u organskoj formi nestabilnog arsenobetaina.

Arsenit (AsO_3^{3-}) i arsenat (AsO_4^{3-}) su dominantne vrste anjonske hemijske specije u površinskim, podzemnim i otpadnim vodama. Očekuje se veći sadržaj arsena u podzemnoj nego u površinskoj vodi, što zavisi od dubine sa koje se zahvataju vode.

U atmosferskim i oksičnim uslovima, dominantna vrsta je As^{5+} katjon koji u opsegu pH vrednosti od 6 do 9 egzistira u obliku deprotovanog anjona H_2AsO_4^- ili HAsO_4^{2-} , slika 15.

89) Mondal, Balomajumder, C., Mohanty, B.: A laboratory study for the treatment of arsenic, iron and manganese bearing ground water using Fe^{3+} impregnated activated carbon, Effects of shaking time, pH and temperature, Journal of Hazardous material (2007), 420-426

90) Jasin: Uklanjanje prirodnih organskih materija iz vode anjonskim jonoizmenjivačkim smolama, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad (2003)



Slika 15: Raspodela As (III) i As (V) u funkciji pH

U blago redukujućim uslovima As^{3+} katjon je termodinamički stabilniji i dominantan je pri $\text{pH} > 9$. Međutim, katjoni As^{3+} i As^{5+} su često prisutni istovremeno.⁹¹ Konverzija As^{3+} u As^{5+} je favorizovana u životnoj sredini, što redukuje opasnost od kontaminacije živog sveta.⁹²

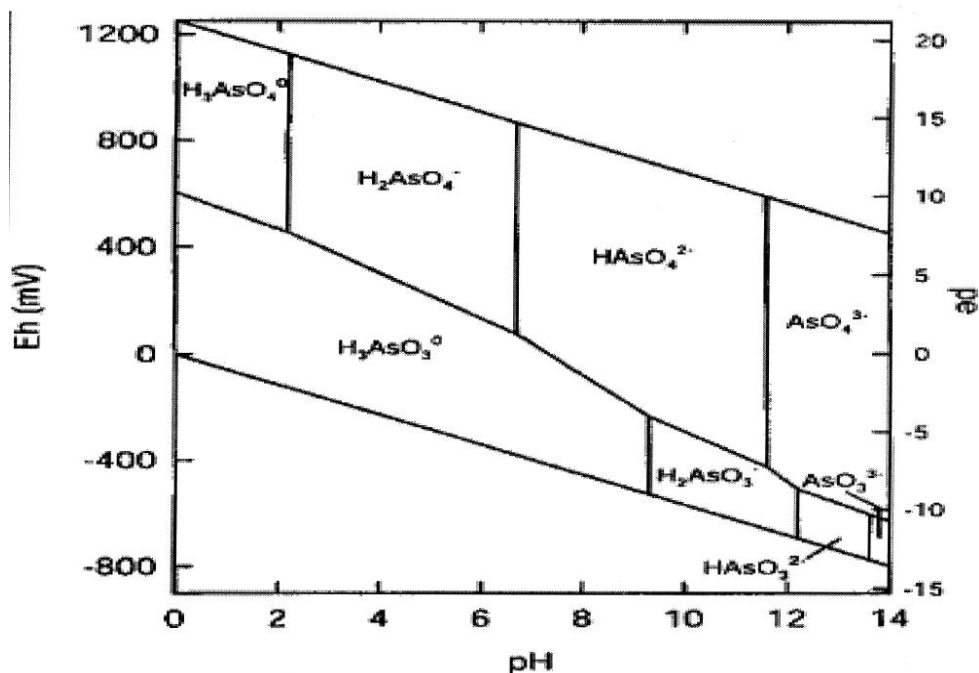
Prirodna koncentracija arsena u sedimentu je niža od 10 mg kg^{-1} suve materije. Procesi raspadanja oslobađaju arsen iz stena u obliku kiselina i soli. Zemljište sadrži više arsena nego stena. Zbog afiniteta organskih supstanci prema arsenu, peščana i granitna zemljišta imaju niže koncentracije arsena, dok aluvijalna i organska zemljišta imaju veće količine. Zemljište i podzemne vode pod uticajem geotermalne aktivnosti imaju tendenciju ka većim koncentracijama arsena. Visok nivo arsena je prisutan u poljoprivrednom zemljištu zbog primene pesticida, herbicida i fungicida.

As^{5+} katjon je termodinamički stabilniji u oksidacionim uslovima, dok je As^{3+} više stabilan u redukcionim uslovima. Oksidacija As^{3+} sa kiseonikom je spora, reda veličine nekoliko nedelja, dok je oksidacija mikrobiološkim procesima katalizirana enzimima znatno brža.

U uslovima termodinamičke stabilnosti, As^{5+} oblik i meta-arsenova kiselina i anjonski oblici (HAsO_3 , HAsO_4^{-2} i AsO_4^{-3}) preovlađuje pri pH vrednosti sedimeta od 4 do 8. Redoks potencijal (Eh) pri vrednostima manjim od +300 mV pri $\text{pH}=4$ i 100 mV pri $\text{pH}=8$ ima tendenciju ka termodinamičkoj stabilnosti arsenitnih kiselina (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- i HAsO_3^{2-}) sa As^{3+} oksidacionim stanjem, slika 16.

U sedimentu su moguće hemijske reakcije redoks sistema, metilacije i demetilacije.

-
- 91) Bjelić A., Miljković, Damljanov, U., Vujić, Đ., Orčić, D., Čanadi, S. : Prikaz sadržaja arsena u vodama za piće opštine Kula, Kvalitet voda br. 4 (2006), 17-18
- 92) Poznanović, M., Popović, Lj., Manojlović, D.: Domaća i međunarodna regulativa u pogledu sadržaja arsena u vodi za piće na primeru izvora Sakinac (Avala), Zaštita voda, Zbornik radova, Tara (2009), 467-472

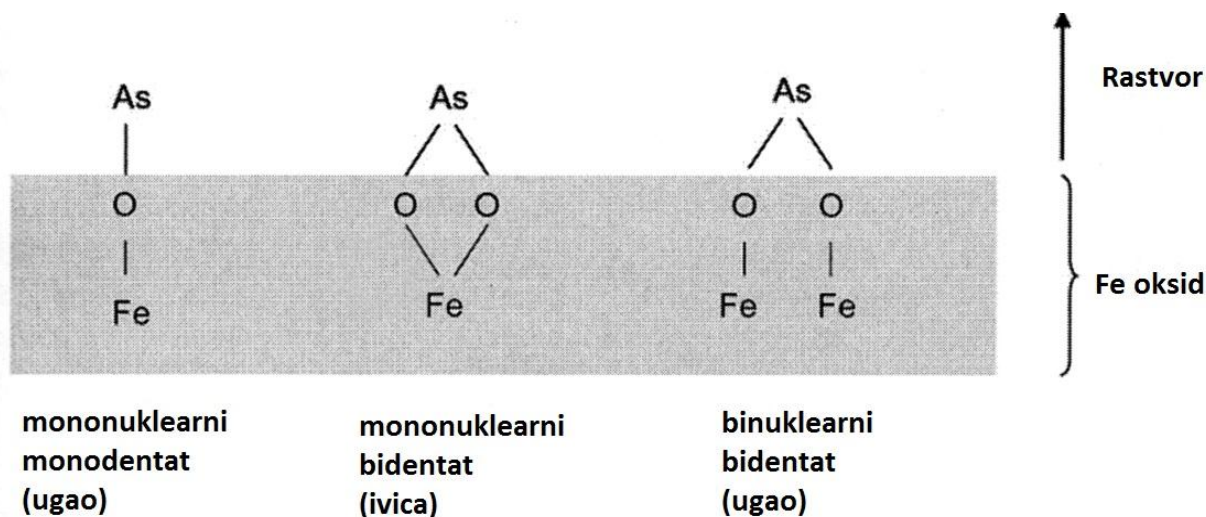


Slika 16: Dijagram Eh-pH za arsen

Najčešće organske vrste arsena prisutne u sedimentu su monometilarsinska i dimetilarsinska kiselina. Organski arsen je manje toksičan od neorganskog i metilacija neorganskog arsena je vid detoksikacije nekih bakterija, gljiva, fitoplanktona i viših organizama kao što je čovek.⁹³ Neorganski i organski arsen se može adsorbirati na mineralnim površinama i ta reakcija zavisi od pH vrednosti.

Adsorpcija arsena na oksidima gvožđa je prisutan i značajan proces za transport i mobilnost arsena, rasprostranjen u različitim uslovima životne sredine.⁹⁴ Adsorpcione izoterme pokazale su da adsorpcija As³⁺ i As⁵⁺ zavisi od pH. Postoje tri moguće konfiguracije molekula arsena u procesu adsorpcije na površinu Fe – oksida (slika 17).

-
- 93) Ng, J.C., Wang, J. and Shraim, A.: A global health problem caused by arsenic from natural source, *Chemosphere* 52 (2003), 1353-1359
- 94) Hering and Kneebone, P.: *Biogeochemical Controls on Arsenic Occurrence and Mobility in Water Supplies*. Environmental Chemistry of J. Arsenic, T. Wiliam, Frankenberger: New York, Marcal Dekker (2001), 155-181



Slika 17: Konfiguracije molekula As u procesu adsorpcije na površinu Fe-O.⁹⁵

4.6. Živa

Žive u prirodi ima dvadeset puta više nego kadmijuma, retko je prisutna u elementarnom stanju, češće sjedinjena sa sumporom, u obliku HgS u mineralu cinabaritu. Izvor žive u životnoj sredini je i prirodno isparavanje iz zemljine kore.

Živa je srebrnastobeli metal, koji se pri sobnoj temperaturi nalazi u tečnom stanju. Tečna živa rastvara mnoge metale, posebno one koji se ne odlikuju velikom tvrdoćom. Elementarna živa je inertna i nerastvorljiva u vodi. Rastvara se samo u oksidujućim kiselinama, kao što su nitratna (razblažena i koncentrovana) i vruća koncentrovana sulfatna kiselina. Gradi jedinjenja oksidacionog stanja +2 i +1, u organskoj i neorganskoj formi. Pojavljuje se najčešće kao jon Hg^{2+} i u organskim molekulima (metil-živa, dimetil-živa). Visoko rastvorne u vodi su mnoge soli žive (I) i žive (II). Metil-živa i druga organska jedinjenja žive nastaju kao proizvod mikrobiološke aktivnosti (metanske bakterije) u vodenoj sredini i osnovni su oblici žive u prirodi.

Živine pare pod smanjenim pritiskom i uticajem električne struje isijavaju belu svetlost bogatu ultraljubičastim zracima. To svojstvo se koristi za izradu posebnih živinih lampi. Zbog velike gustine, stabilnosti na vazduhu i ravnomernog širenja sa porastom temperature, živa se upotrebljava za punjenje manometara, barometara i termometara.

Živa ima široku primenu u industriji boja, baterija, elektroopreme, cementa, eksploziva, poljoprivredi, medicini i farmaciji. Sintetičke organske i neorganske soli žive primenjuju se industrijski i komercijalno u elektrolitičkoj proizvodnji hlora, i sve manje za zubne amalgame i kao sirovinski materijal za živina jedinjenja. Najznačajniji izvori zagađenja životne sredine živom su proizvodnja i potrošnja žive, topljenje metalnih ruda i spaljivanje fosilnih goriva. Procenjuje se da oko 4% ukupne emisije žive dolazi iz baterija, 3% od instrumenata za merenje i kontrolu, 11% od električne opreme.

95) Liu, X.S., Athar, M., Lippai, I., Waldren, C., Hei, K.T.: Induction of oxyradicals by arsenic: Implication for mechanism of genotoxicity, Pacific Northwest Research Institute, Settle, Vol. 98, No.4 (2001) 1643 - 1648

Živa dugo perzistira u atmosferi, oko godinu dana. Kada se jednom unese u atmosferu, brzom difuzijom prodire u lanac ishrane i čvrsto se veže za proteine, što izaziva poseban tip bioakumulacije u ljudskom organizmu. Tipične koncentracione vrednosti žive u atmosferi urbanih područja su $1 - 4 \text{ ng m}^{-3}$, a za industrijska područja $4 - 50 \text{ ng m}^{-3}$.

U zemljište Hg se unosi najčešće veštačkim đubrivima i kanalizacionim muljem. Zemljina kora sadži 0,5 ppm, a tipične vrednosti žive za zemljište kreću se u opsegu $3 - 300 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, dok je u kontaminiranom zemljištu može biti 10 – 100 puta više.

Kumulovane koncentracije žive mogu biti visoke kod slatkovodnih i morskih riba i plodova mora i rezultat su povećanog sadržaja živinih jedinjenja u vodi.

Organska jedinjenja žive, dimetil-živa i metil živin (II) hlorid su toksične, prioritetno hazardne i emergentne supstance.

Živa u hidrosferi se pojavljuje u neorganskom obliku u površinskim i podzemnim vodama u koncentracijama ispod $0,0005 \text{ mg l}^{-1}$, a lokalne mineralne naslage mogu povećati koncentracione nivoe u podzemnim vodama.

Živa, kao jedini tečan metal pri normalnim uslovima, isparava tako da atmosferski vazduh sadrži određene koncentracije žive. Koncentracija Hg u nezagađenom vazduhu je od $1 \text{ do } 10 \text{ ng m}^{-3}$ vazduha, u blizini lokacije sa rudom žive koncentracije žive u vazduhu dostižu i do $20\,000 \text{ ng m}^{-3}$. Pare žive u vazduhu sorbuju se na suspendovane čestice koje suvom i vlažnom depozicijom dospevaju na zemljište i vodu. U čistim vodenim sistemima prirodni sadržaj Hg je ispod $0,1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Morska voda sadrži $0,00003 - 0,002 \text{ mg l}^{-1}$.

Podzemna voda sadrži niske koncentracije žive, do $0,0001 \text{ mg l}^{-1}$. U površinskim vodama, izvorišta pokazuju koncentracije žive manje od $0,002 \text{ mg l}^{-1}$ (reke), 4% sa koncentracijom iznad $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ (mala jezera i rezervoari), kišnica sadrži oko 2 ppm žive, rečni sediment do 30 ppm i morski sediment do 5 ppm.⁹⁶

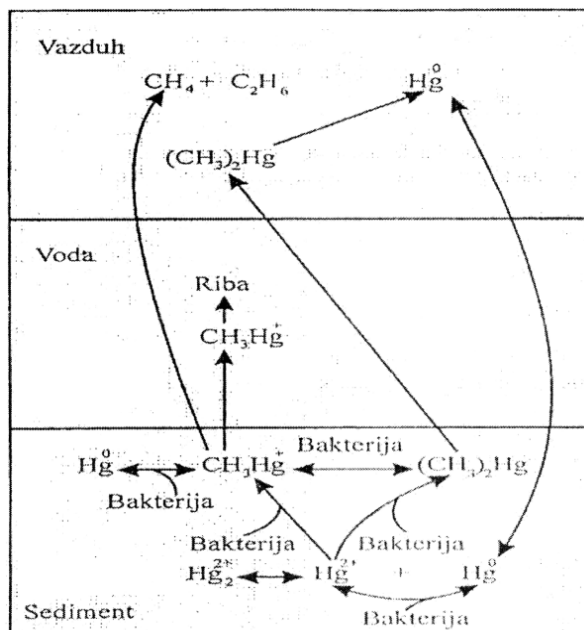
Jedan deo istaložene žive dejstvom mikroorganizama prevodi se u veoma toksične organske derivate, HgCH_3^+ i $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ili se iz elementarne žive grade prvo nerastvorni sulfid HgS, koji bakterije oksiduju u rastvorni sulfat HgSO_4 . Toksične živine organske specije su poreklom iz otpadnih voda industrije hartije i boja, fungicida i đubriva koja se upotrebljavaju u poljoprivredi.

Vodeni organizmi akumuliraju metil-živu. Faktor akumulacije u tkivu školjki se kreće od 100 do 100.000. Alkil jedinjenja žive su toksičnija od elementarne žive za faktor 10000 puta. Granična vrednost za živu u ribama je $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, a za neke vrste riba i do 1 mg kg^{-1} . Toksičnost žive u vodenim organizmima ili organizmima koji žive u zemljištu zavisi od pH, sadržaja organske supstance, karbonata, sadržaja selena i sulfidnih jona. U manjim koncentracijama selen ima antagonističko dejstvo sa živom.

Alkil jedinjenja žive su mobilna u akvatičnoj sredini, što omogućava akumulaciju u tkivima živih organizama. nastaju biološkim procesima uz pomoć mikroorganizama.⁹⁷

96) Tušek, Odabrana poglavlja iz animalne fiziologije i toksikologije (2007), 47-56, www.vgok.hr/novostip/27/1024-100.ppt

97) Griesbauer; Methylmercury Contamination in Fish and Shellfish, CSA, Discovery (2007), 1-9



Slika 18: Biološki ciklus žive

Biološki ciklus žive prikazan na slici 18 ukazuje na fenomen da postoje tri glavna mikrobiološka procesa koja utiču na transport katjona:⁹⁸ razgradnja organskih supstanci do jedinjenja nižih molekulskih masa – pogodnija za kompleksiranje metalnih jona, promenu u fizičko-hemijskim osobinama sredine i biohemijsko formiranje različitih metabolita.

Mikroorganizmi adaptirani na kontaminirane uslove mogu imati sposobnost metilovanja ili etilovanja metalnih jona – konverzija jona Hg^{2+} u organski oblik metil-živu.⁹⁹

Nivo metil-žive u vodenim sistemima i sedimentu kontrolišu brojni faktori iz okruženja: pH sredine, rastvoreni organski ugljenik, temperatura, redoks potencijal, bakterije i prisustvo kompleksnih agenasa.^{100,101}

Red reakcije metilacije prikazan je matematičkom relacijom 2:

$$\text{NSMR} = Y(\text{Hg}^{2+})n \quad (2)$$

gde je:

- NSMR – stvarni red metilacije, μg $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ili CH_3Hg po gramu isparljivih čvrstih supstanci,
- Y – koeficijent koji određuje rast mikroorganizama,

98) Agbaba, J.: Abiotički i biotički procesi transporta i transformacije metala u sistemu voda/sediment, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, <http://www.cetra.dh.pmf.uns.ac.rs> (2008)

99) Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Miler, C.I.: Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic systems (In: Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Metals, ACS Symposium Series 835; Cai Braids OC, Eds.; American Chemical Society, Washington, DC (2003), 262-297

100) Montgomery, Lucotte, M. & Rheault, I.: Temporal and spatial influences of flooding on dissolved mercury in boreal reservoirs. *Sci. Total Environ.* 260 (2000), 147-157

101) Ullrich, S.M., Tanton, T.W. & Abdrashitova, S.A.: Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit.Rev.Environ. Sci. Technol.* 31 (2001) 241-293

- Hg^{2+} - koncentracija slobodnih Hg jona,
- n – red pseudo reakcije.

Biohemijske reakcije metilacije odvijaju se optimalno, pri temperaturnom opsegu od 15°C do 30°C za aerobne uslove i 25°C do 35°C za anoksične uslove.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

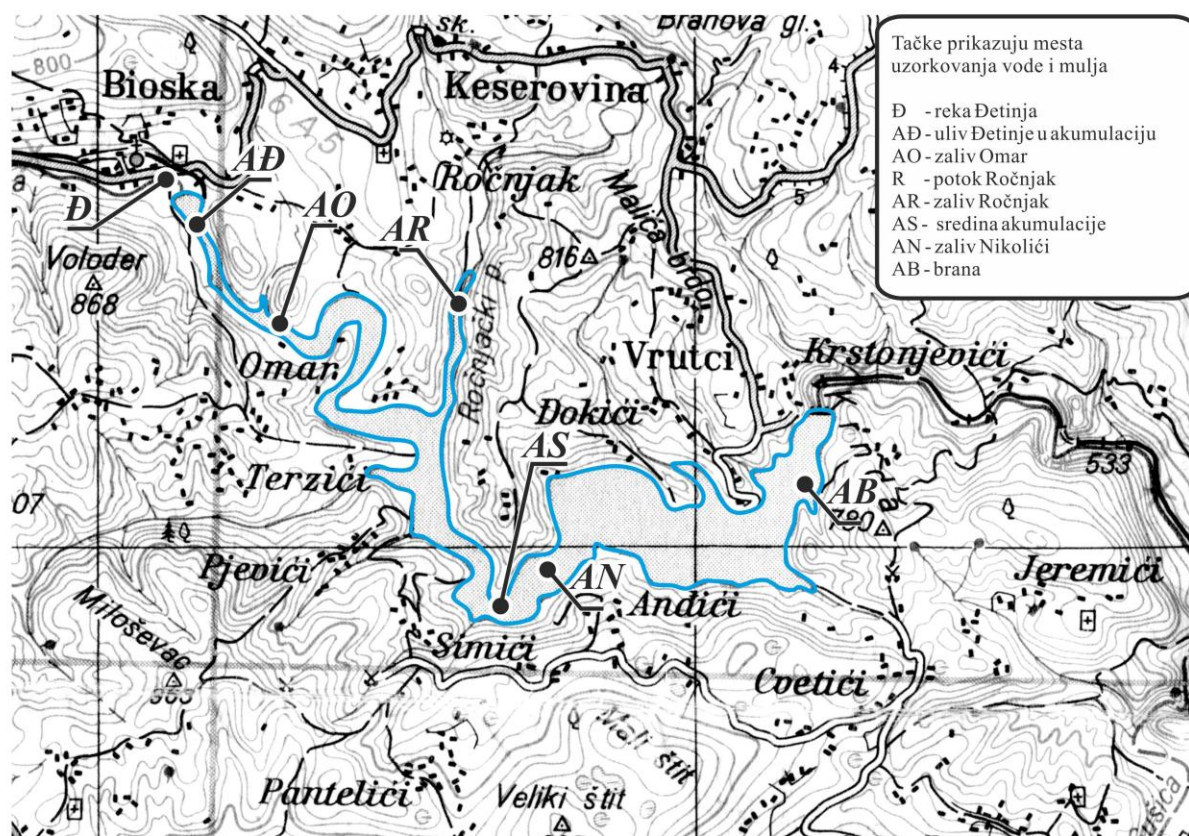
5.1. Odabir mesta uzorkovanja i analiza uzoraka

U eksperimentalnom delu rada određivane su rezidualne količine jona Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} i Hg^{2+} , neorganske forme azota (NH_4^+ , NO_3^- i NO_2^-) i fosfora (PO_4^{3-}) iskazane kroz ukupan azot i fosfor, i sumpora (SO_4^{2-}), odabrani parametri koji ključno utiču i opredeljuju hemijski status vodnog tela površinske vode, a od posebnog su značaja za kvalitet vode.

Pored određivanja prioriternih supstanci u vodi i sedimentu i fizičko-hemijskih karakteristika vode, pH, mutnoća, temperatura, provodljivost i rastvoreni kiseonik ukazuju na kvalitet površinske vode zatvorenog sistema vodnog tela akumulacije i rečne vode pritoka.

U cilju dobijanja relevantnih fizičko-hemijskih parametara odabrane su selektovane reprezentativne tačke na 8 lokacija, od kojih 6 iz akumulacije i po jedna iz pritoka reke Đetinje i Ročnjaka.

Uzorci vode na odabranim lokacijama korišćeni su za analizu katjona teških metala i nutrijenata. Sediment je uzorkovan iz akumulacije Vrutci na 2 selektovana mesta i iz pritoka Đetinje i Ročnjaka (slika 20).



Slika 20: Slivno područje Akumulacije Vrutci, mesta uzorkovanja vode i mulja

Svi uzorci su obeleženi šiframa, a lokacije uzorkovanja sedimenta sledećim skraćenicama (Đ- reka Đetinja, AĐ- zaliv u akumulaciji gde se Đetinja uliva, R- potok Ročnjak, AR- zaliv u akumulaciji gde se Ročnjak uliva).

Zbog akcidentne situacije, pojave algi u akumulaciji, zaključeno je da su neophodna i dodatna istraživanja vode i mulja u 2014. godini.

Uzorci vode i mulja uzeti su 13. 10. 2003. godine u periodu od 11⁰⁰ do 16³⁰ časova, uzorci vode od 6.09.2011. godine, a uzorci vode i mulja 18.10. 2013. godine i 14.01.2014. godine, u periodu od 10⁰⁰ do 18⁰⁰ časova.

Uzorkovano je 42 uzorka vode (po jedan iz reke Đetinje i akumulacije gde se uliva Đetinja, iz potoka Ročnjak i akumulacije gde se uliva Ročnjak, 2003.godine, 2013.godine i 2014.godine), iz akumulacije 9 uzoraka 2011.godine, 20 uzoraka iz akumulacije i jedan iz reke Đetinje u 2014.godini. Uzorci vode i mulja uzeti su u januaru 2014. godine, nakon što je voda zabranjena za piće i kuvanje, od strane sanitarne inspekcije, dana 26.12.2013. godine, zbog pojave algi *P. Rubescens*, koje ekskretuju toksičan microcystin LR.

Uzorci vode uzorkovani su na sledećim lokacijama:

Uzorak Đ, iz reke Đetinje, na 50 m uzvodno od mesta uliva reke u akumulaciju, sa površine;

Uzorak AĐ, iz akumulacije Vrutci, na 50 m od uliva reke Đetinje, sa površine i dubine od 2,0 m i 4,0 m;

Uzorak R, iz potoka Ročnjak, 50 m uzvodno od uliva potoka u akumulaciju, sa površine;

Uzorak AR, iz zaliva Ročnjak, 50 m od uliva potoka u akumulaciju, sa površine;

Uzorci AN, iz zaliva Nikolići, 50 m od obale, sa površine i dubine od 1,0 m, 3,0 m, 6,0 m, 11,0 m, 17,0 m, 23,0 m i 29 m;

Uzorci AO, iz zaliva Omar, 50 m od obale, sa površine i dubine od 4 m;

Uzorci AS, sa sredine akumulacije, sa površine i dubine od 8,5 m i 17 m ;

Uzorci AB, 50 m od brane sa površine akumulacije i sa različitih dubina od 1,0 m, 3,0 m, 7,0 m, 13,0 m, 20,0 m, 28,0 m, 33,0 m, 38,0 m i 44,0 m;

Za fizičko-hemijsku analizu sedimenta uzeto je 10 uzoraka, od kojih 6 iz jezera i 4 iz pritoka koje pune akumulaciju (po dva uzorka mulja 2003. godine, 2013. godine i 2014. godine iz akumulacije, a iz reke Đetinje i potoka Ročnjak uzorak mulja 2013.godine i 2014.godine), na sledećim lokalitetima:

Uzorak Đ uzet je iz reke Đetinje, 100 m uzvodno od akumulacije, sa dubine od 0,5 m (slika 21);



Slika 21: Reka Đetinja pre uliva u akumulaciju, lokacija za uzorak Đ

Uzorak AĐ je iz Akumulacije, 50 m nizvodno od uliva reke Đetinje, sa dubine od 0,5 m (slika 22);



Slika 22: Akumulacija Vrutci na mestu uliva Đetinje, lokacija za uzorak AĐ

Uzorak R je iz potoka Ročnjak, 100 m uzvodno od akumulacije, sa dubine od 0,15 m (slika 23);



Slika 23: Ročnjak u mestu uliva u akumulaciju, lokacija za uzorak R

Uzorak AR je iz Ročnjačkog zaliva, 50 m nizvodno od uliva potoka Ročnjak, sa dubine od 0.5 m (slika 24);



Slika 24: Akumulacija Vrutci na mestu uliva potoka Ročnjak, lokacija za uzorak AR

Lokacija uzimanja uzoraka vode iz jezera je odabrana po horizontalnom i vertikalnom principu.

Uzorcima vode iz reke Đetinje i potoka Ročnjak uzeti su uranjanjem polietilenskih boca neposredno ispod površine vode. Pojedinačni uzorci vode iz jezera uzeti su sa

peristatičkom pumpom na tri lokacije iz akumulacije (početak, sredina i kraj), sa različitim dubina, neposredno ispod površine, na srednjoj dubini i neposredno iznad dna. Uzorci vode su direktno preneti u polietilensku bocu, zapremine od 2 l, i obeleženi odgovarajućom šifrom.

Uzorci sedimenta uzorkovani su sa istih lokaliteta gde i voda, sa redosledom prvo uzimanje uzoraka vode pa sedimenta. Uzorkovano je iz čamca, koji se kretao uzvodno, od brane do uliva reke Đetinje u akumulaciju.

Uzorci sedimenta su prikupljeni Eckman-ovim uzorkivačem, dobro izmešani na čistoj polietilenskoj foliji i od toga uzeto oko 500 g za uzorak. Uzorak je zapakovan u polietilensku posudu i obeležen odgovarajućom šifrom.

Priprema uzoraka vode za spektrofotometrijsko određivanje ukupnog fosfora urađena je standardnom metodom datom u literaturi¹⁰² i definisanim reagensima i rastvorima.

Apsorbanca se očitava na spektrofotometru, na talasnoj dužini vidljivog spektra $\lambda = 690$ nm.

Izračunavanje

Koncentracije ukupnog fosfora u mg l^{-1} (ppm) dobijaju se prema sledećoj matematičkoj relaciji:

$$P = A \times \frac{R}{B}$$

gde je: P = ukupni fosfor (mg l^{-1} fosfora)

- A = vrednost apsorbance dobijena iz standardne krive (mg l^{-1})
- B = zapremina analiziranog uzorka (ml)
- R = faktor razblaženja

Priprema uzoraka vode, reagensi, rastvori, analitički postupak za određivanje ukupnog azota, preko nitrata u vodi, urađena je standardnim metodama opisanim u literaturi¹⁰³

Apsorbancija je očitavana na $\lambda=220$ nm i 275 nm. Apsorbancija na 275 nm u uzorcima ne sme da bude veća od 10% od očitane vrednosti na 220nm.

Izračunavanje ukupnog azota urađeno je prema matematičkoj relaciji:

$$c (\text{mg l}^{-1}) = a_u \frac{c_{st}}{a_{st}} \times r$$

gde je:

- c (mg l^{-1}) – sadržaj nitrata u uzorku,
- a_u – apsorbancija uzorka korigovana za vrednost očitane na 275 nm,

102) Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater” 15th Editrion, 1980, APHA-AWWA-WPCF, American Public Health Association, Washington, DC 20005

103) Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater” 15th Edition, 1980, APHA-AWWA-WPCF, American Public Health Association, Washington, DC 20005

- c_{st} – koncentracija standarda, u $\mu\text{g ml}^{-1}$,
- a_{st} – apsorbanacija standarda
- r – faktor razblaženja

Spektrofotometrijsko određivanje sulfata u vodi sprovedeno je prema oficijelnoj analitičkoj metodi¹⁰⁴

Posle pripreme uzoraka na spektrofotometru je očitana koncentracija sulfatnog anjona u uzorku vode, na $\lambda = 420 \text{ nm}$.

Izračunavanje jona sulfata urađeno je prema jednačini :

$$S = C_u \times f$$

gde je:

- S = sadržaj SO_4^{2-} (mg l^{-1})
- C_u = sadržaj SO_4^{2-} u uzorku, očitana sa krive ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
- f = faktor razblaženja

Određivanje rezidualnih količina katjona Pb, Cd, As i Hg realizovano je u skladu sa standardnom metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije za ispitivanje higijenske ispravnosti vode za piće¹⁰⁵

Plamenom tehnikom se određuju Pb i Cd, As hidridnom, a tehnikom hladnih para se određuje Hg.

Izračunavanje sadržaja metala prema relaciji:

$$C_u (\text{mg l}^{-1}) = C_{st} \cdot A_u \cdot f / A_s \quad (6)$$

gde je:

- C_u koncentracija uzorka,
- C_{st} koncentracija standarda čija je apsorbanca najbliža vrednosti apsorbanca uzorka,
- A_u apsorbanca uzorka,
- A_s apsorbanca standarda,
- f faktor razblaženja ili prekoncentrovanja,

Priprema uzoraka sedimenta za određivanje lakopristupačnog fosfora AL - metodom po Egner-Riehm¹⁰⁶ (duplo laktatnom metodom).

104) Official methods of analysis of the association of official analytical chemist – AOAC – fourteenth edition, Arlington, Virginia, 1984

105) Određivanje sadržaja metala metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Naučna knjiga, Beograd, 1990.

Uzorci mulja suše se na vazduhu, a potom fino usitnjavaju u mlinu na situ od 2 mm. Merenja se sprovode na talasnoj dužini od 650 nm.

Izračunavanje rezultata je posredstvom kalibracione krive koja je tako konstruisana i snimljena na aparatu, da dobijene vrednosti predstavljaju konačan rezultat.

Sulfati iz sedimenta određivani su prema standardnoj metodi objavljenoj u literaturi.¹⁰⁷

Spektrofotometrijsko određivanje sulfatnog anjona isto je kao kod vode.

Određivanje sadržaja nitratnog oblika azota u sedimentu po N-min metodi po Scharpf-y i Wermann-y urađeno je prema standardnoj metodologiji¹⁰⁸. Apsorbancija se očitava na $\lambda = 200\text{nm}$.

U pripremljenim uzorcima očitana je apsorbancija na 210 nm. Posle prvog očitavanja apsorbance, uzorcima je dodavano po par granula bakarisanog cinka, a nakon 24h je izvršeno još jedno očitavanje. Razlika ova dva očitavanja apsorbance je apsorbancija nitratnog oblika azota i izračunavanje je pomoću kalibracione krive.

Određivanje elemenata u tragovima sprovodi se puferovanim rastvorom DTPA.¹⁰⁹

Nakon ekstrakcije i filtriranja određen je sadržaj elemenata na AAS.

Izračunavanje sadržaja metala urađeno je na osnovu matematičke relacije:

$$C_u (\text{mg kg}^{-1}) = \frac{C_{st} \times A_u \times f}{A_{st} \times m}$$

gde je:

- C_u = koncentracija uzorka u mg kg^{-1} ,
- C_{st} = koncentracija standarda čija je apsorbancija najbliža vrednosti apsorbance uzorka u $\mu\text{g ml}^{-1}$,
- A_u = apsorbancija uzorka,
- A_{st} = apsorbancija standarda,
- f = faktor razblaženja,
- m = odvaga uzorka.

Za pripremu uzoraka mulja u mikrotalasnoj peći kiselom digestijom korišćena je standardna metoda EPA 3052.¹¹⁰

106) Određivanje lakopristupačnog fosfora Al - metodom po Egner-Riehmu, Milutin Pantović, Ružica Džamić, Milorad Petrović, Miodrag Jakovljević, Praktikum iz agrohemije, Poljoprivredni fakultet u Beogradu, Zemun, 1976.

107) "Ispitivanje i melioracije zasoljenih i zaalkaljenih zemljišta", Naučna knjiga, Beograd, 1966

108) Određivanje sadržaja nitratnog oblika azota po N-min metodi po Scharpf-y i Wermann-y, S. Manojlović i saradnici, Praktikum iz Agrohemije, Novi Sad, 1995

109) Metoda-SR PS ISO 14870 2004, Ekstrakcija elemenata u tragovima puferovanim rastvorom DTPA

110) EPA method 3052, <http://www.caslab.com/EPA-method>

Rezidualna koncentracija katjona metala i anjona određena je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru AAS -7000, Shimadzu, na spektrofotometru Jenway. Ekstrakcija tehnikom mikrotalasnog sistema za digestiju urađena je na mikrotalasnom sistemu Anton Paar i na pH- metru Beckman model 3200. Živa je određena tehnikom hladnih živinih para.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

Dobijeni rezultati u okviru istraživačkih aktivnosti prikazani su u tabelama 9 do 23 za period, od 2003. do 2013. i početak 2014. godine (slike 24 do 31). Istraživanja iz 2003. godine su proširena za tri fizičko-hemijska parametra, ukupni fosfor, ukupni azot i sulfatni anjon. U sklopu novih istraživačkih aktivnosti, zbog akcidenta pojave algi u akumulaciji, istraživanje je produženo do januara 2014. godine (u tabeli 23 u prilogu, sadržane su vrednosti za 12 fizičko-hemijskih parametra, uključujući ukupni fosfor, azot, sulfatni anjon i katjone teških metala).

6.1. Rezultati fizičko-hemijske analize vode i diskusija

Ispitivana je voda iz akumulacije Vrutci, reke Đetinje i potoka Ročnjak koji nadopunjuju akumulaciju Vrutci vodom na četiri reprezentativna lokaliteta i sa različitim dubina. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 9 do 12 i 23 datoj u prilogu. Od katjona teških metala sa liste prioritetnih supstanci detektovani su olovo, kadmijum, živa i arsen. Ispitivana grupa katjona metala pripada istovremeno hazardno prioritetnim i emergentnim supstancama. U tabeli 9 su prikazani rezultati koncentracije katjona teških metala u uzorcima vode, jezerske i rečne u toku 2003. godine.

Katjon kadmijuma je u svim ispitivanim uzorcima vode u koncentracijama koje su se kretale u intervalu od $0.12 \mu\text{g l}^{-1}$ do $0.27 \mu\text{g l}^{-1}$. Kadmijum u slivu Vrtci verovatno potiče od difuznih izvora zagađenja i od primene fosfatnih đubriva u poljoprivredi.

Koncentracija katjona žive kretala se u opsegu od $0.11 \mu\text{g l}^{-1}$ do $0.14 \mu\text{g l}^{-1}$ i viša je od standarda kvaliteta u svim uzorcima jezerske i rečne vode (MDK žive iznosi $0.07 \mu\text{g l}^{-1}$).

Koncentracija katjona olova je detektovana u svim uzorcima vode iz jezera i pritoka, a koncentracioni sadržaj je u opsegu od $7.31 \mu\text{g l}^{-1}$ do $11.28 \mu\text{g l}^{-1}$ i viši je od standarda kvaliteta, (PGK olova iznosi $7.2 \mu\text{g l}^{-1}$).

Koncentracioni sadržaj katjona arsena je u rečnoj i jezerskoj vodi u intervalu od $2.12 \mu\text{g l}^{-1}$ do $5.12 \mu\text{g l}^{-1}$. U jezerskoj vodi je veća koncentracija katjona arsena nego u rečnoj vodi, a prekoračena je granična vrednost u akumulaciji, na mestu gde se uliva potok Ročnjak (GV arsena je $<5 \mu\text{g l}^{-1}$).

Tabela 9: Koncentracija katjona teških metala u vodi ($\mu\text{g l}^{-1}$) akumulacije Vrutci, reke Đetinje i potoka Ročnjak, oktobar 2003.

Uzorak	Pb ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g l}^{-1}$)	As ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Đ	8.11	0.14	2.12	0.14
AĐ	7.31	0.12	3.14	0.12
R	8.12	0.27	4.15	0.13
AR	11.28	0.24	5.12	0.11

- MDK-maksimalno dozvoljena koncentracija; PGK-prosečna godišnja koncentracija; PN-prirodni nivo; CV-ciljna vrednost, GV-granična vrednost-Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje „Sl. glasnik RS” br. 50/12).

U toku 2011/2014. godine istraživačke aktivnosti su proširene za tri značajna hemijska parametra, na ukupni fosfor, ukupni azot i sulfatni anjon. U tabelama 10, 11, 12 i 23 u prilogu, prikazane su brojne vrednosti ispitivanih parametara.

Katjon kadmijuma je određen u svim ispitivanim uzorcima vode u koncentracijama koje su u intervalu od $2.25 \mu\text{g l}^{-1}$ do $2.77 \mu\text{g l}^{-1}$. Koncentracije su više od standarda kvaliteta (MDK kadmijuma iznosi $1.5 \mu\text{g l}^{-1}$).

Sadržaj katjona žive detektovan je u intervalu od $0.80 \mu\text{g l}^{-1}$ do $0.93 \mu\text{g l}^{-1}$ i viši je od standarda kvaliteta, u svim uzorcima vode (MDK žive iznosi $0.07 \mu\text{g l}^{-1}$).

Katjon olova određen je u svim uzorcima vode iz jezera i pritoka, a koncentracioni sadržaj je u intervalu od $23.70 \mu\text{g l}^{-1}$ do $30.50 \mu\text{g l}^{-1}$ i viši je od standarda kvaliteta (PGK olova iznosi $7.2 \mu\text{g l}^{-1}$).

Određen je koncentracioni sadržaj katjona arsena i kretao se u intervalu od $3.65 \mu\text{g l}^{-1}$ do $4.32 \mu\text{g l}^{-1}$. U jezerskoj vodi veća je koncentracija katjona arsena nego u rečnoj vodi, što ukazuje na značajan doprinos procesa desorpcije As iz jezerskog sedimenta. Istovremeno podatak ukazuje na kumulovanje As i na kontinuirani unos As, pritokama u jezero.

U slivnom području Vrutci, u oktobru 2013. godine, koncentracija ukupnog fosfora je u intervalu od 0.10mg l^{-1} do 0.18mg l^{-1} , ukupnog azota od 1.54mg l^{-1} do 2.25mg l^{-1} i sulfata od 23.87mg l^{-1} do 31.03mg l^{-1} i granične vrednosti odgovaraju drugoj klasi površinske vode i dobrom ekološkom statusu.

Tabela 10: Koncentracija anjona (mg l^{-1}) i katjona ($\mu\text{g l}^{-1}$) u vodi akumulacije Vrutci, reke Đetinje i potoka Ročnjak, oktobar 2013.

Uzorak	Ukupni P (mg l^{-1})	Ukupni N (mg l^{-1})	Sulfati (mg l^{-1})	Pb ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g l}^{-1}$)	As ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Đ	0.18	1.54	31.03	25.30	2.54	3.75	0.92
AĐ	0.17	1.82	28.64	30.50	2.62	3.92	0.93
R	0.15	2.25	23.87	25.00	2.25	3.65	0.80
AR	0.10	1.60	28.24	23.70	2.77	4.32	0.81

Za samo tri meseca, decembra 2014. godine, na istim lokalitetima, koncentracija ukupnog fosfora je u intervalu od 0.31mg l^{-1} do 0.47mg l^{-1} , ukupnog azota kretala se od 0.92mg l^{-1} do 2.33mg l^{-1} i sulfatnog anjona od 26.19mg l^{-1} do 31.50mg l^{-1} , tako da granične vrednosti odgovaraju trećoj klasi površinske vode i umerenom ekološkom statusu, što je u skladu sa akcidentnom situacijom „cvetanja algi” u jezeru. Dobijeni rezultati evidentno ukazuju na promenu ekološkog statusa i porast klase površinske vode, koji potvrđuju pogoršanje statusa kvaliteta vode u jezeru.

Katjon kadmijuma je određen u svim ispitivanim uzorcima vode, u koncentracijama koje se nalaze u opsegu od $2.86 \mu\text{g l}^{-1}$ do $3.36 \mu\text{g l}^{-1}$ i koncentracije su više od standarda kvaliteta (MDK kadmijuma iznosi $1.5 \mu\text{g l}^{-1}$).

Sadržaj katjona žive je u intervalu od $0.82 \mu\text{g l}^{-1}$ do $0.84 \mu\text{g l}^{-1}$ i viši je od standarda kvaliteta, u svim uzorcima vode (maksimalno dozvoljena koncentracija žive iznosi $0.07 \mu\text{g l}^{-1}$).

Katjon olova je detektovan u svim uzorcima vode koji potiču iz jezera i pritoka, a koncentracioni sadržaj se nalazi u intervalu od $23.59 \mu\text{g l}^{-1}$ do $27.90 \mu\text{g l}^{-1}$ i viši je od standarda kvaliteta (PGK olova iznosi $7.2 \mu\text{g l}^{-1}$).

Koncentracijski sadržaj katjona arsena je određen i kretao se u intervalu od 3.46 $\mu\text{g l}^{-1}$ do 4.31 $\mu\text{g l}^{-1}$. U jezerskoj vodi je veća koncentracija katjona arsena i kadmijuma, dok je koncentracija katjona žive veća u rečnoj nego u jezerskoj vodi.

Tabela 11: Koncentracija anjona (mg l^{-1}) i katjona ($\mu\text{g l}^{-1}$) u vodi akumulacije Vrutci, reke Đetinje i potoka Ročnjak, januar 2014.

Uzorak	Ukupni P (mg l^{-1})	Ukupni N (mg l^{-1})	Sulfati (mg l^{-1})	Pb ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g l}^{-1}$)	As ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Đ	0.35	1.31	29.80	27.90	2.86	3.46	0.84
AĐ	0.47	0.92	31.50	24.23	3.22	4.31	0.83
R	0.31	1.73	26.19	23.59	3.20	3.48	0.84
AR	0.32	2.33	29.00	27.07	3.36	3.81	0.82

U tabeli 12 prikazana su analitička određivanja proširenog obima na 20 ključnih fizičko-hemijskih parametara, sa tri različita lokaliteta Brana, Nikolići i Đetinja, sa vertikalnog profila, na različitim dubinama.

U jezerskoj vodi pH sredine je nalazi u intervalu od 7.42 do 8.72. Prema ovom fizičko-hemijskom parametru voda se svrstava u klasu ekološkog potencijala IV-V.

Koncentracija rastvorenog kiseonika u vodi kretala se u intervalu od 3.53 mg l^{-1} do 8.82 mg l^{-1} . Na mernom mestu Nikolići, na dubini od 17 m, izmerena je najniža vrednost i voda pripada klasi ekološkog potencijala IV-V.

Izmerene koncentracije katjona kadmijuma su više u svim ispitivanim uzorcima vode, a detektovana je koncentracija od 4.79 $\mu\text{g l}^{-1}$ na lokaciji Brana na dubini od 19 m i koncentracija od 5.10 $\mu\text{g l}^{-1}$ na dubini od 38 m, tako da su izmerene vrednosti znatno više od standarda kvaliteta (MDK kadmijuma iznosi 1.5 $\mu\text{g l}^{-1}$).

Zbog pojave intenzivnog cvetanja algi *Planktothrix rubescens* u decembru mesecu 2013. godine, jezerska voda je bila intenzivno crvene boje.

Dodatno istraživanje je planirano i nastavljeno sa ciljem da se definiše promena u koncentraciji za ukupan fosfor, azot, sulfatni anjon i katjone metala, što bi bilo od posebnog značaja za ocenu pogoršanog kvaliteta vode (tabela 23 u prilogu).

Obrazloženje detektovanog fenomena povećanja koncentracije katjona As i Cd u jezerskoj vodi je rezultat očekivanih kumulacionih procesa i procesa desorpcije iz sedimenta jezera. Interesantan nalaz je da je u rečnoj vodi veća koncentracija katjona Hg nego u jezerskoj vodi, što može da ukaže na blizinu izvora zagađenja u okolnom zemljištu ili na eventualnu mogućnost da su alge u trenutku „cvetanja” sorbovale određena jedinjenja Hg iz jezerske vode.

Tabela 12: Vrednosti fizičko-hemijskih parametara u uzorcima vode sa različitih dubina u akumulaciji Vrutci, septembar 2011.

Parametar	Jedinica	Mesto uzorkovanja								
		Abrana	Abrana	Abrana	ANikolići	ANikolići	ANikolići	AĐetinja	AĐetinja	AĐetinja
Dubina	M	0,5	19,0	38,0	0,5	8,5	17,0	0,5	2,0	4,0
Temperatura vode	°C	23.00	13.80	10.95	22.45	18.50	11.35	23.00	22.70	21.75
Mutnoća	NTU	3.58	42.10	47.50	4.21	8.07	24.70	8.62	10.20	11.60
pH		8.72	7.91	7.50	8.72	7.91	7.42	8.64	8.50	8.34
Elektroprovodljivosti	μScm^{-1}	333	351	381	343	360	381	348	349	375
NH_4^+	mg l^{-1}	0.10	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.06	0.08	0.10
NO_3^-	mg l^{-1}	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10
Organski N	mg l^{-1}	0.20	0.90	1.10	0.20	0.50	0.60	0.30	0.30	0.30
Ukupni N	mg l^{-1}	0.40	1.00	1.50	0.40	0.70	0.90	0.50	0.50	0.50
Ukupni P	mg l^{-1}	0.04	0.05	0.08	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04
Cl^-	mg l^{-1}	3.04	4.01	3.02	3.01	3.04	3.01	3.02	3.05	3.04
SO_4^{2-}	mg l^{-1}	6.04	6.02	7.06	6.02	6.04	6.03	6.01	6.04	7.02
Pb	$\mu\text{g l}^{-1}$	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
Cd	$\mu\text{g l}^{-1}$	0.54	4.79	5.10	0.16	1.11	1.48	0.18	0.33	1.06
Hg	$\mu\text{g l}^{-1}$	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
As	$\mu\text{g l}^{-1}$	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
BPK-5	mg l^{-1}	2.51	3.32	4.12	2.43	2.84	3.12	3.81	3.83	3.84
HPK	mg l^{-1}	3.82	3.93	5.31	3.61	4.12	3.14	5.81	4.03	6.34
Koncentracija kiseonika	mg l^{-1}	8.80	6.04	5.72	8.82	4.81	3.53	8.71	8.55	5.62
Saturacija	%	107	63	58	109	52	32	103	99	64
Ukupni organski C	mg l^{-1}	3.90	4.00	5.30	3.81	4.10	3.30	3.90	4.10	3.20

U toku januara 2014. godine urađena su analitička određivanja površinskih voda uz proširenje lokaliteta sa zalivom Omar. Broj lokaliteta je povećan za zaliv Omar, što je bilo indukovano pojavom algi, koje se javljaju u delu jezera bogatom nutrijentima (Tabela 23 u prilogu).

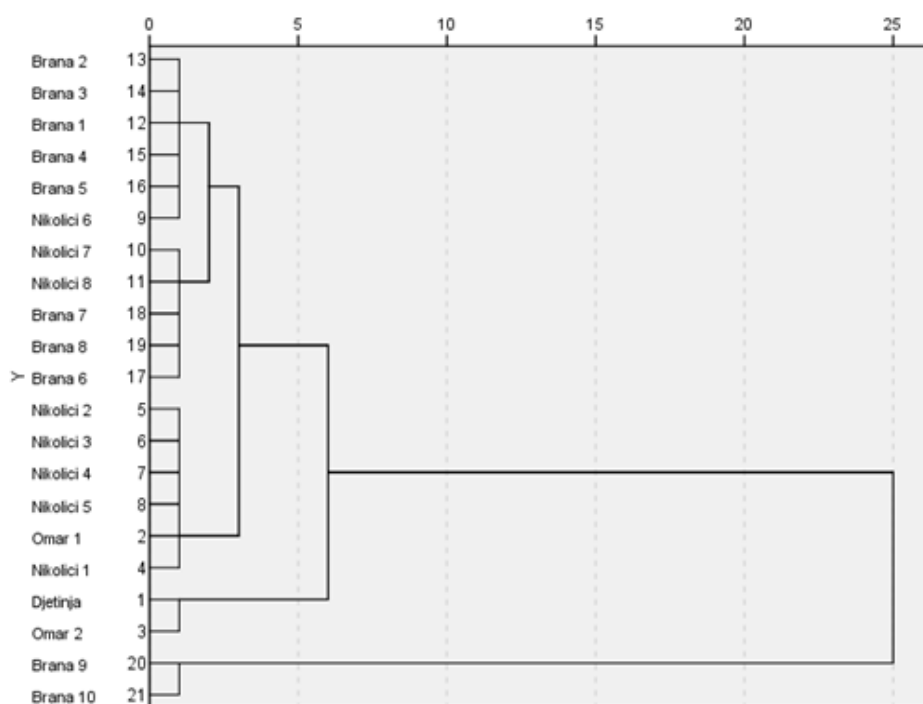
5.1.1. Rezultati analize vode dobijeni PCA metodom (Principal Component Analysis)

Empirijski rezultati pokazuju da se dve vrste analize značajno podudaraju ako broj varijabli prelazi 30 ili komunalitet prelazi 0,60 za veći broj varijabli.

Klaster analizom obrađeni su podaci iz tabele 23- prilog II, za period januar 2014. godine, neposredno posle detektovane akcidentne epizode sa algama i pojave vidno crvene boje vode jezera (slika 34 - prilog I). Pomoću PCA (analize glavnih komponenti) dobijena su tri faktora na osnovu kojih se posmatra uticaj ključnih fizičko-hemijskih parametara na kvalitet zatvorenog vodnog tela akumulacije. Rezultati klaster analize su u potpunoj saglasnosti sa analitičkim određivanjima i uticaju hemijskih, fizičkih i ekotoksikoloških efekata na kvalitet vode jezera.

Grafički su prikazana tri dendograma, na osnovu klaster analize za svaki pojedinačni faktor. Dendogram deli i klasifikuje u klaster fizičko-hemijske parametre, prema visokim nivoima sličnosti.

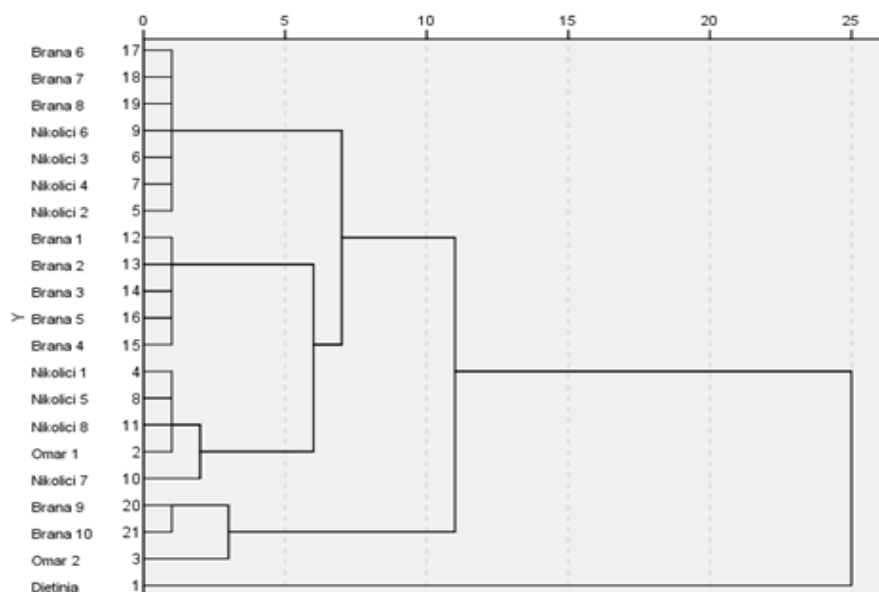
U svih 5 klastera u dendogramu 1 praćeni su sledeći parametri (NH_4^+ , saturacija, koncentracija O_2 , pH, ukupni N, dubina, NO_3^- , ukupni P, koncentracija PO_4^{3-}). U dendogramu 1 i klasteru 1 (profil akumulacije brana 2, 3, 1, 4, 5 i Nikolići 6), koncentracije određenih parametara su prosečne i nema većih odstupanja u vrednostima. U klasteru 2 istog dendograma (profil akumulacije brana 6, 7, 8 i Nikolići 7, 8) evidentno je da su koncentracije amonijumovog katjona najviše u odnosu na ostale klastera, dok je koncentracija nitratnog anjona najniža, što ukazuje na visoko anoksičnu sredinu i pomeraj oksido-redukcionog sistema ka negativnim vrednostima za azot (od +5 do -3), na velikoj dubini vode od 20 do 33 m, što je u skladu sa dobijenim vrednostima analitičkih određivanja fizičko-hemijskih parametara za kvalitet jezerske vode. U klasteru 3 (profil akumulacije Nikolići 1, 2, 3, 4, 5 i Omar 1) ukupni azot i konduktivnost su sa najnižim vrednostima u poređenju sa ostalim klasterima. U klasteru 4 (profil reke Đetinje i Omar 2 – uliv reke Đetinje u akumulaciju) grafički su prikazane najveće varijacije u parametrima, pri čemu su koncentracija O_2 i NO_3^- najviše u odnosu na ostale klastera, pH vrednost i saturacija su sa najvećom vrednošću, dok je koncentracija NH_4^+ i ukupnog P najviša u odnosu na ostale klastera, a pri najmanjim dubinama. U klasteru 5 (profil akumulacije brana 9, 10), prikazane su najviše vrednosti koncentracije ukupnog N, ukupnog P i konduktivnosti, dok je koncentracija O_2 , pH vrednost sredine i saturacija sa najnižim vrednostima, što ukazuje na veće prisustvo nutrijenata u kiseljoj sredini i anoksičnim uslovima. Vrednosti ovih parametara su merene na najdubljem profilu (tabela 24 - prilog IV).



Dendrogram 1

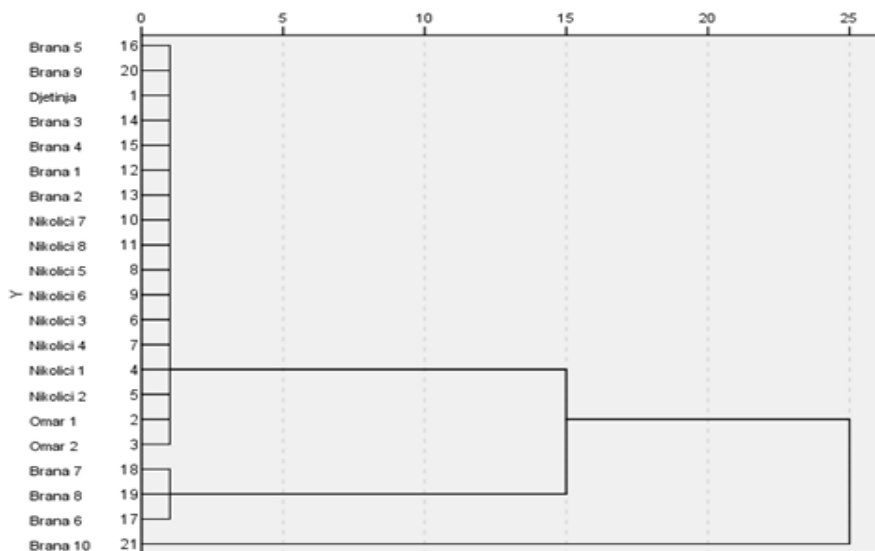
U dendogramu 2, klaster 1 (profil brana 6, 7, 8, i Nikolići 2, 3, 4, 6) i klaster 4 (profil akumulacije Nikolići 7), vrednosti parametara (temperatura, mutnoća, konduktivnost i utrošak KMnO_4) su bez većih odstupanja od prosečnih vrednosti (tabela 25 - prilog IV). U klasteru 2 (profil brana 1, 2, 3, 4, 5) pojavljuju se najviše vrednosti za temperaturu i

KMnO₄, dok je konduktivnost najniža. U klasteru 3 (profil akumulacije Nikolići 1, 5, 8 i Omar 1) mutnoća ima najvišu vrednost, dok je elektroprovodljivost najniža, zbog fenomena crvene obojenosti jezerske vode, kao posledice epizode intoksikacije cijanotoksina, verovatno zbog utroška nutrijenata prisutnim biotama niža je vrednost elektroprovodljivosti. U klasteru 5 (profil brana 9, 10), klasteru 6 (profil Omar 2) i klasteru 7 (profil reke Đetinje) vrednosti parametara su bez većih odstupanja od prosečnih vrednosti.



Dendrogram 2

U dendrogramu 3, u svim klasterima vrednost parametara PO₄³⁻ je ujednačena i ne odstupa od prosečne vrednosti (tabela 26 - prilog IV).



Dendrogram 3

6.2. Rezultati hemijske analize sedimenta i diskusija

Pored ispitivanja vode iz akumulacije Vrutci, određivane su rezidualne količine katjona metala, ukupni fosfor, ukupni azot i sulfati u sedimentu Vrutaka, Đetinje i

Ročnjaka u periodu od 2003. do 2014. godine (tabela 13 do 15; slika 28 do 30). Na kvalitet površinske vode značajno utiče sadržaj zagađujućih supstanci u sedimentu i od posebne važnosti je kvantitativno ispitivanje prisustva prioriternih i bioakumulativnih supstanci u sedimentu.

U jezerskom sedimentu (tabela 13) koncentracija katjona Cd je se u opsegu 2.87 mg kg⁻¹ do 3.55 mg kg⁻¹, što je viši sadržaj od ciljne vrednosti 0.8 mg kg⁻¹, a znatno niža vrednost u odnosu na MDK. Sadržaj katjona žive, kretao se u intervalu od 0.27 mg kg⁻¹ do 0.32 mg kg⁻¹, arsena od 1.83 mg kg⁻¹ do 2.93 mg kg⁻¹ i olova od 2.87 mg kg⁻¹ do 3.55 mg kg⁻¹, što je ispod granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta.

Tabela 13: Rezidualna koncentracija katjona teških metala u sedimentu (mg kg⁻¹) akumulacije Vruci, oktobar 2003.

Uzorak	Pb (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Hg (mg kg ⁻¹)
AĐ	3.55	0.12	2.93	0.27
AR	2.87	0.14	1.83	0.32

Određen sadržaj katjona kadmijuma se kretao u opsegu od 0.53 do 0.85 mg kg⁻¹, u sedimentu Ročnjaka (tabela 14). Rezidualna koncentracija katjona olova se kretala u intervalu od 8.28 do 11.33 mg kg⁻¹ i znatno je niža od ciljne vrednosti za olovo, koja iznosi 85 mg kg⁻¹. Na svim mernim profilima sadržaj katjona žive, arsena i kadmijuma je očekivano nešto viši u rečnom sediment, nego u akumulaciji.

Koncentracijski sadržaj ukupnog fosfora kretao se u intervalu od 10.50 do 62.20 mg kg⁻¹, ukupnog azota od 1.14 do 5.06 mg kg⁻¹ i sulfata od 41.68 do 92.90 mg kg⁻¹.

Tabela 14: Koncentracija anjona (mg kg⁻¹) i katjona teških metala (mg kg⁻¹) u sedimentu sa lokaliteta Vruci, reka Đetinja i potok Ročnjak, oktobar 2013.

Uzorak 1	Ukupan P (mg kg ⁻¹)	Ukupan N (mg kg ⁻¹)	Sulfati (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Hg (mg kg ⁻¹)
Đ	10.50	2.08	70.45	11.33	0.65	5.14	0.30
AĐ	37.20	1.18	42.65	8.28	0.53	4.54	0.28
R	62.20	5.06	92.90	9.58	0.85	5.15	0.22
AR	45.10	1.14	41.68	9.99	0.60	4.65	0.20

Komparacijom rezultata dobijenih oktobra 2013. godine sa rezultatima posle epizode sa algama, januara 2014. godine, gde su na istim lokalitetima praćeni isti hemijski parametri, uočavaju se tri uzroka: taložni gravitacioni procesi, kumulacija praćenih metala na već prisutne metale i hipotetički da su alge u periodu „cvetanja” sorbovale teške metale iz vode.

Sadržaj katjona kadmijuma se kretao u opsegu od 0.81 do 0.87 mg kg⁻¹, koliko je određeno u sedimentu Ročnjaka, koncentracija koja je malo iznad nivoa prirodnog fona (tabela 15). Sadržaj katjona olova se kretao u intervalu od 11.44 do 16.41 mg kg⁻¹, koliko je određeno na profilu Đetinja i znatno je niži od ciljne vrednosti za olovo, koja iznosi 85 mg kg⁻¹. Na svim mernim profilima sadržaj katjona žive je nešto viši u rečnom sedimentu i iznosi 0.31 mg kg⁻¹, na profilu Ročnjak, što je nešto više od ciljne vrednosti koja iznosi 0.30 mg kg⁻¹. Sadržaj katjona arsena u sedimentu se kretao u opsegu 4.56 do

4.87 mg kg⁻¹, i bio je znatno niži na svim lokalitetima od ciljane vrednosti koja iznosi 29 mg kg⁻¹.

Sadržaj ukupnog fosfora kretao se u intervalu od 63.70 do 133.90 mg kg⁻¹, ukupnog azota od 2.11 do 3.41 mg kg⁻¹ i sulfata od 79.20 do 243.60 mg kg⁻¹, tako da je najveća vrednost izmerenih koncentracija anjona u sedimentu reke Đetinje, osim ukupnog fosfora, na lokalitetu gde se Ročnjak uliva u Akumulaciju.

Tabela 15: Rezidualna koncentracija anjona (mg kg⁻¹) i teških metala (mg kg⁻¹) u sedimentu sa lokaliteta Vrutci, reka Đetinja i potok Ročnjak, januar 2014.

Uzorak 1	Ukupan P (mg kg ⁻¹)	Ukupan N (mg kg ⁻¹)	Sulfati (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Hg (mg kg ⁻¹)
Đ	63.70	3.41	243.60	16.41	0.81	4.73	0.23
AĐ	78.00	2.11	181.20	16.31	0.84	4.65	0.21
R	70.90	2.62	79.20	11.44	0.87	4.56	0.31
AR	133.90	3.06	220.80	15.11	0.81	4.87	0.29

U eksperimentalnom radu ekstrakcije metala iz sedimenta korišćena je metoda sekvencijalna ekstrakcija primenom mikrotalasa.

Temperatura vode u akumulaciji značajno se menja u funkciji sezonskih varijacija, ali i sa različitim dubinama. U zimskom periodu vrednost temperature vertikalno po dubini je gotovo ujednačena (slika 42 - prilog III). Stratifikacioni procesi akumulacije su jasno prepoznatljivi i prate očekivani stratifikacioni profil akvatične sredine. U profilu koji je najbliži brani, temperatura vode je 2014. godine, približno konstantna do dubine od 33 metra i iznosi nešto manje od 5 °C. Zbog velike dubine vode i zbog usporenog konvektivnog mešanja posledica je viša temperatura na dnu, dubina od 38 m do 44 m. Najuzvodniji profil, uliv Đetinje u akumulaciju, zaliv Omar je pod najvećim uticajem pritoke, pa zbog male mase vode u tom delu akumulacije i niskog toplotnog kapaciteta ovaj deo jezera najbrže reaguje na spoljašnje temperaturne uticaje (tabela 23 – prilog II). Temperatura vode u akumulaciji je sa značajnom razlikom, kretala se u intervalu od 10,9 – 23,0 °C u septembru mesecu 2011. godine, dok je temperaturni interval vode 3,5 do 5,5 °C u januaru 2014. godine, naime ujednačena je temperatura vode na dnu i površini jezera. Sa sniženjem temperature vazduha u zimskom periodu, voda postaje homogenija po sastavu, ima manje varijacije temperature, elektroprovodljivosti i pH (tabela 12, 23- prilog II, slika 42- prilog III)

Elektroprovodljivost vode u akumulaciji raste sa porastom dubine i smanjenjem temperature vode i kreće se uprosečno u intervalu od 333 μS cm⁻¹ do 381 μS cm⁻¹ namernim profilima: Brana, Nikolići i Đetinja (tabela 12; slika 42- prilog III).

Elektroprovodljivost jezerske vode u zimskom periodu je u blagom porastu, od 322,2 μS cm⁻¹ do 380,0 μS cm⁻¹ (tabela 23 – prilog II, slika 42 a)), što potvrđuje relativnu stabilnost elektroprovodljivosti jezerske vode. Najmanja vrednost za elektroprovodljivost je na profilu Nikolići, na dubini od 23,0 m, a najveća provodljivost vode je na najdubljem profilu kod brane, 380,0 μS cm⁻¹.

U skladu sa uticajem fizičkih parametara na osnovne karakteristike vode, sa smanjenjem temperature vode, jezero je homogenije po sastavu i ima manje promene elektroprovodljivosti, rastvorenog kiseonika i pH.

Najveće pH vrednosti izmerene su na profilu Đetinja, do 8,7, što ukazuje na visok alkalitet pritoke. Snižava se pH vrednost sredine, na mernim mestima u pravcu brane, na dnu i površini jezera. Voda akumulacije Vrutci je alkalnog karaktera, na svim merenim mestima i u različitim godišnjim dobima i prema pH parametru voda jezera se svrstava u klasu ekološkog potencijala IV-V (tabela 12 i 22)

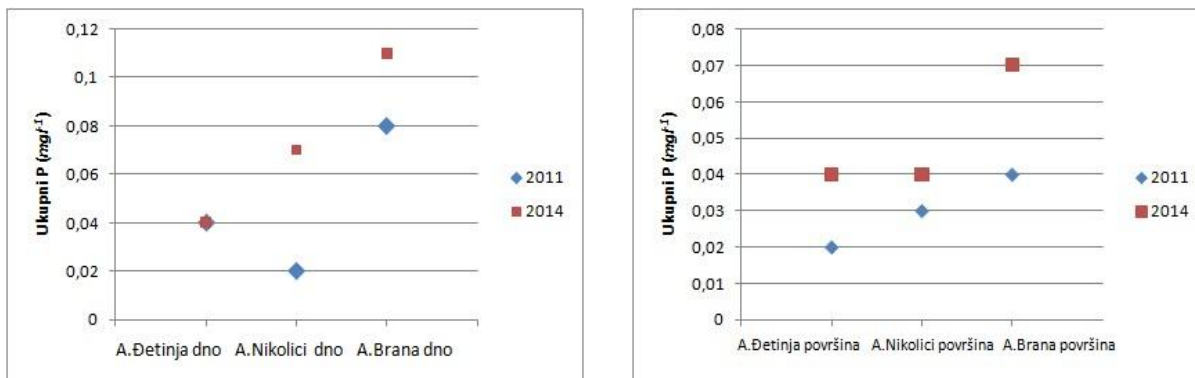
Zabeleženo je značajno smanjenje mutnoće, od uliva Đetinje nizvodno do brane, u septembru 2011. godine, dok se u januaru 2014. godine uočava blag porast mutnoće. Sa porastom temperature vode u akumulaciji, mutnoća vode značajno se smanjuje, naime veće su promene mutnoće vode kada je temperatura vode na površini veća, jer se povećava temperaturni gradijent po dubini. Mutnoća u akumulaciji se kretala u intervalu od 3,58 do 47,50 (NTU), dok je brojna vrednost mutnoće iznosila od 3,40 do 7,70 (NTU) u januaru 2014. godine (tabele 12 i 23).

Procenat zasićenja kiseonikom u jezerskoj vodi kretao se u intervalu od 32 do 109 i od 11, 8 do 97,4 %, septembar 2011. januar 2014., respektivno (tabela 12 i 23). Na dubini od 38 m i većoj, uslovi kod brane su anoksični (11,8%). Pojava anaerobnih uslova pri dnu akumulacije je u uslovima stratifikacije moguća i očekivana sa svim pozitivnim prirodnim efektima primarne produkcije i u dubljim slojevima, na dubini većoj od 40 m. Akumulacija je bogata rastvorenim kiseonikom u januaru 2014. godine (tabela 23 u prilogu; slika 42d)). Koncentracija kiseonika kretala se između 9,00 i 10,50 mg l⁻¹ u akumulaciji u 80% određenih vrednosti. Za datu temperaturu vode i odgovarajuću visinu vodenog stuba, ovaj opseg koncentracije rastvorenog kiseonika odgovara procentima saturacije između 75% i 90%. Prisustvo značajne količine kiseonika do dubine od 30 m je posledica vertikalnog mešanja vode.

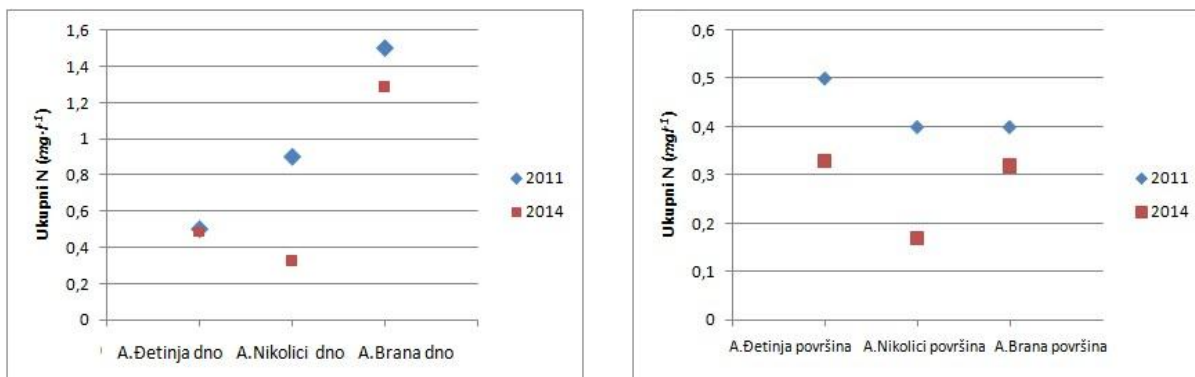
6.3. Distribucija katjona i anjona u sistemu voda/voda i voda/sediment

Na osnovu rezultata kvantitativne hemijske analize u toku istraživanja identifikovan je karakterističan trend promene ispitivanih parametara u funkciji vremena. U tezi je praćena raspodela katjona metala i anjona u heterogenom sistemu sediment-voda i određen hemijski i ekološki potencijal i status značajno izmenjenog vodnog tela, akumulacije Vrutci.

U tromesečnom periodu oktobar 2013 – januar 2014. godine (tabela 10 i 11, slika 43- prilog III) na svim mernim profilima, u širokom opsegu došlo je do porasta koncentracionog sadržaja fosfata, odnosno limitirajućeg nutrijenta, koji inicira razvoj fitoplanktona. Sadržaj fosfora u 2013. godini prevazilazi granicu eutrofikacije koju je definisao OECD od 0,030 mg l⁻¹. Već tada je akumulacija imala visok trofični kapacitet koji se vremenom uvećavao, što potvrđuje sadržaj fosfora izmeren u 2014. godini. Pored ostalih ekohemijskih i klimatskih uslova, visoka temperatura i nizak nivo vode uslovlili su pojavu „cvetanja algi“. Porast sadržaja fosfora u vodi se smatra osnovnim uzrokom nedovoljno istraženog fenomena cvetanja algi u Vrutcima. Pad sadržaja ukupnog azota, primećen je na svim mernim mestima u 2014. godini, u odnosu na 2011. godinu, osim na profilu uliva Ročnjaka u jezero. Identifikovani fenomen povećanja ukupnog fosfora potvrđen je rezultatima dugoročne hemijske analize jezerske vode uzete na tri lokacije, na dnu i površini u 2011/2014. (tabela 12, 23-prilog II, slika 27).



a)



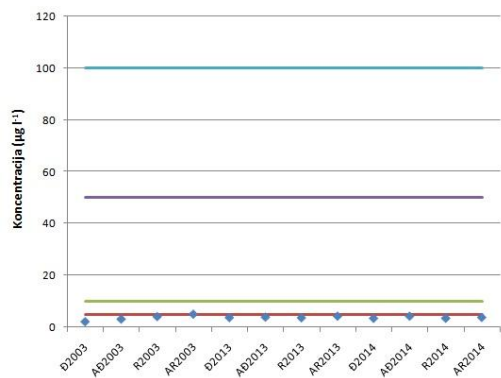
b)

Slika 25: Vrednosti hemijskih parametara vode: a) ukupni fosfor, b) ukupni azot, na lokaciji Đetinja, Nikolici i Brana u 2011/ 2014.

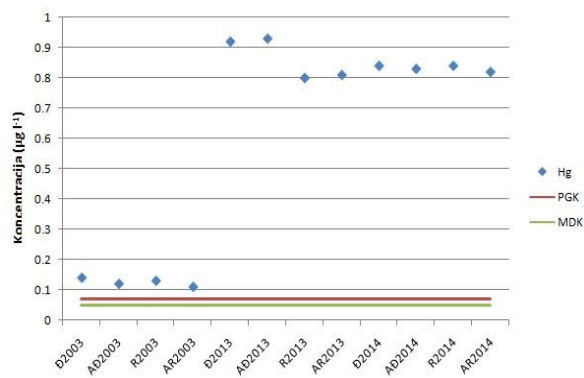
Konstantan porast sadržaja fosfora potvrđuju rezultati analize jezerske vode uzeti na tri mesta uzorkovanja, po dubinskom profilu, na dnu i površini u 2011. i 2014. godini (slika 25). Povećan sadržaj fosfora, detektovan u svim ispitivanim uzorcima jezerske vode, može da ukaže na pojavu eutrofikacionog ambijenta.

Smanjenje sadržaja ukupnog azota, identifikovano je na svim mernim mestima u 2014. u odnosu na 2011. godinu. Na profilu Nikolici, na dnu jezera zabeležen je nagli skok sadržaja fosfora i značajan pad sadržaja azota, na površini i na dnu (slika 27).

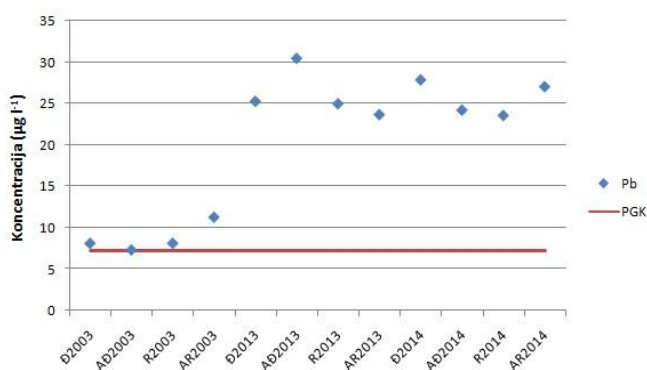
Nanos sa sliva kao i drugi antropogeni uticaji: zagađenje otpadnim vodama naselja, poljoprivreda, divlje deponije i nepostojanje zaštitne sanitarne zone priobalja jezera uslovljavaju porast koncentracije nutrijenata u akumulaciji. Obešumljenost jezerskog sliva požarom u kome je izgorelo 19,00 ha šume, u periodu od jula do septembra 2012. godine, značajno povećava unos zagađujućih supstanci i nutrijenata u jezersku vodu.



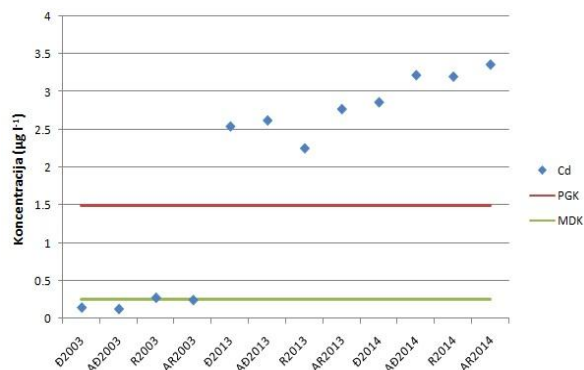
a)



b)



c)



d)

Slika 26: koncentracija katjona metala u vodi 2003/14. god. a) As^{3+} , b) Hg^{2+} , c) Pb^{2+} , d) Cd^{2+}

U desetogodišnjem periodu 2003. do 2013. godine, detektovan je konstantan porast sadržaja katjona teških metala na svim mernim mestima u akumulaciji. Na trend pogoršanja kvaliteta rečne vode koja puni akumulaciju, ukazuju podaci evidentnog porasta sadržaja katjona metala, uz umeren porast As^{3+} katjona u 2013/2014. godini. Na osnovu kvantitativne procene koncentracijskog nivoa katjona Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} i Hg^{2+} u periodu od 2003. do 2013. godine, detektovan je trend porasta, u rečnoj i jezerskoj vodi (tabela 9, 10 i 11, slika 26) .

Kako ispitivana grupa metala pripada novo prepoznatoj grupi emergentnih supstanci koje karakteriše jedinstvena i specifična karakteristika prisutnosti niske doze zagađujućih supstanci ppb i ppt i niže, određene relativno niske koncentracije katjona metala mogu da ukažu na hazardne ekotoksične posledice po akvatični živi sistem i čoveka.

Naime, u modernoj ekotoksikologiji javlja se fenomen niskih doza sa doznim odgovorom. I ako je tradicionalna hemija i toksikologija bila bazirana na premisi viša koncentracija katjona metala veći negativni efekat, savremeni i moderni toksikološki pristup ukazuje na potpuno suprotne efekte, niska doza, a visoki negativan ekotoksikološki efekat. Ovaj novi koncept negativnog uticaja niskih doza katjona teških

metala, a visokog toksičnog efekta predstavlja novi pristup u analizi sadržaja emergentnih metala, anjona i zagađujućih supstanci uopšte.

Ispitivani katjoni metala predstavljaju grupu visoko emergentnih i hazardnih hemijskih specija izazivajući ireverzibilnu denaturaciju belančevina. Detektovani katjoni metala, od kojih je koncentracija katjona arsena u okviru dozvoljenih vrednosti, a katjona žive, kadmijuma i olova sa prekoračenom godišnjom prosečnom vrednosti (GPV), zahtevaju dodatnu pažnju i analizu uticaja na hemodinamiku ove grupe zagađujućih supstanci. Određene koncentracije katjona metala Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} i Hg^{2+} koji vode poreklo iz sliva reke Đetinje i potoka Ročnjak iziskuju adekvatne mere zaštite u cilju sprečavanja unosa u jezero.

Sadržaj katjona žive ($\mu g\ l^{-1}$) u vodi je bio u periodu od 2003-2014. godine, iznad maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK), na svim mernim mestima.

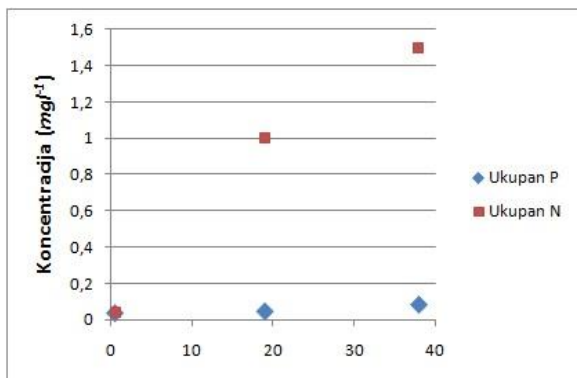
U periodu 2013/2014. godine registrovano je da je koncentracioni sadržaj katjona kadmijuma i olova ($\mu g\ l^{-1}$) iznad MDK. Na osnovu hemijskih parametara, ukupnog rastvorenog fosfora i azota, jezerska voda je na granici između III i IV klase ekološkog statusa prema važećoj nacionalnoj zakonskoj regulativi (slika 26 e i f), odnosno voda odgovara slabom ekološkom statusu i može se koristiti u svrhu snabdevanja vodom za piće uz primenu unapređenih metoda tretmana.

Koncentracioni sadržaj sulfata ($mg\ l^{-1}$) u svim uzorcima vode u periodu 2013/2014. godini je ispod maksimalno dozvoljene granične vrednosti zagađujućih supstanci za površinske vode (slika 26)¹¹¹.

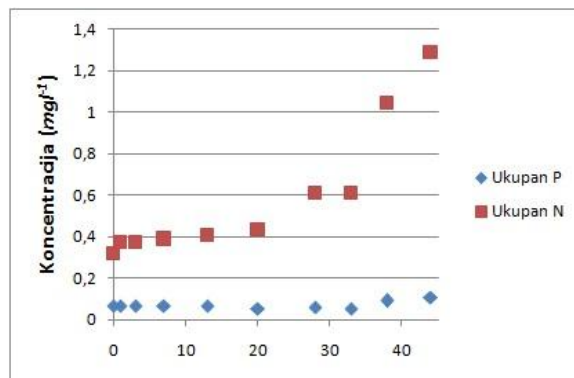
Izmerena koncentracija katjona As^{3+} ($\mu g\ l^{-1}$) u vodi je u okviru dozvoljene vrednosti koncentracije metala, u svim uzorcima (Slika 26 a). Međutim, imajući u vidu visoku toksičnost As^{3+} , neophodno je pažljivo pratiti hemodinamiku As^{3+} uz konstantan kontrolni monitoring unosa As^{3+} u jezersku vodu.

Koncentracija ukupnog azota u periodu 2011/2014 godini raste u vodi akumulacije, sa promenom dubine na mernim mestima uzorkovanja - Brana, Nikolići i Đetinja (slika 27).

111) „Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje” („Službeni glasnik RS“ br. 16/11)

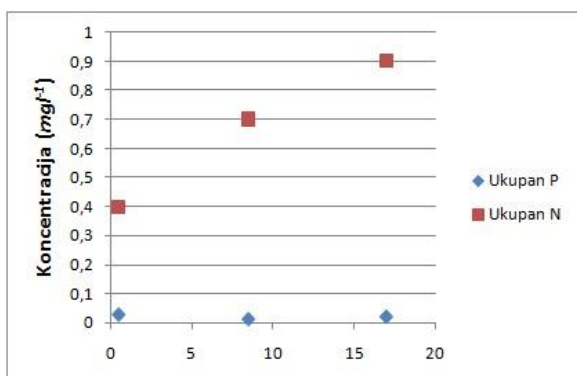


2011 god.

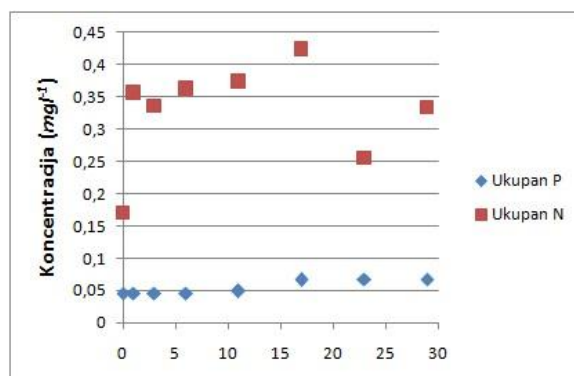


2014 god.

Brana

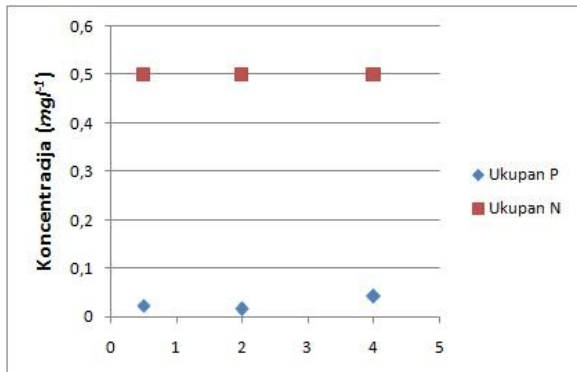


2011.god.

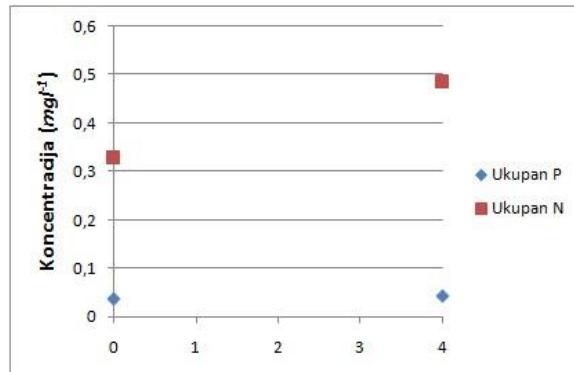


2014.god.

Nikolići



2011 god.



2014 god.

Đetinja

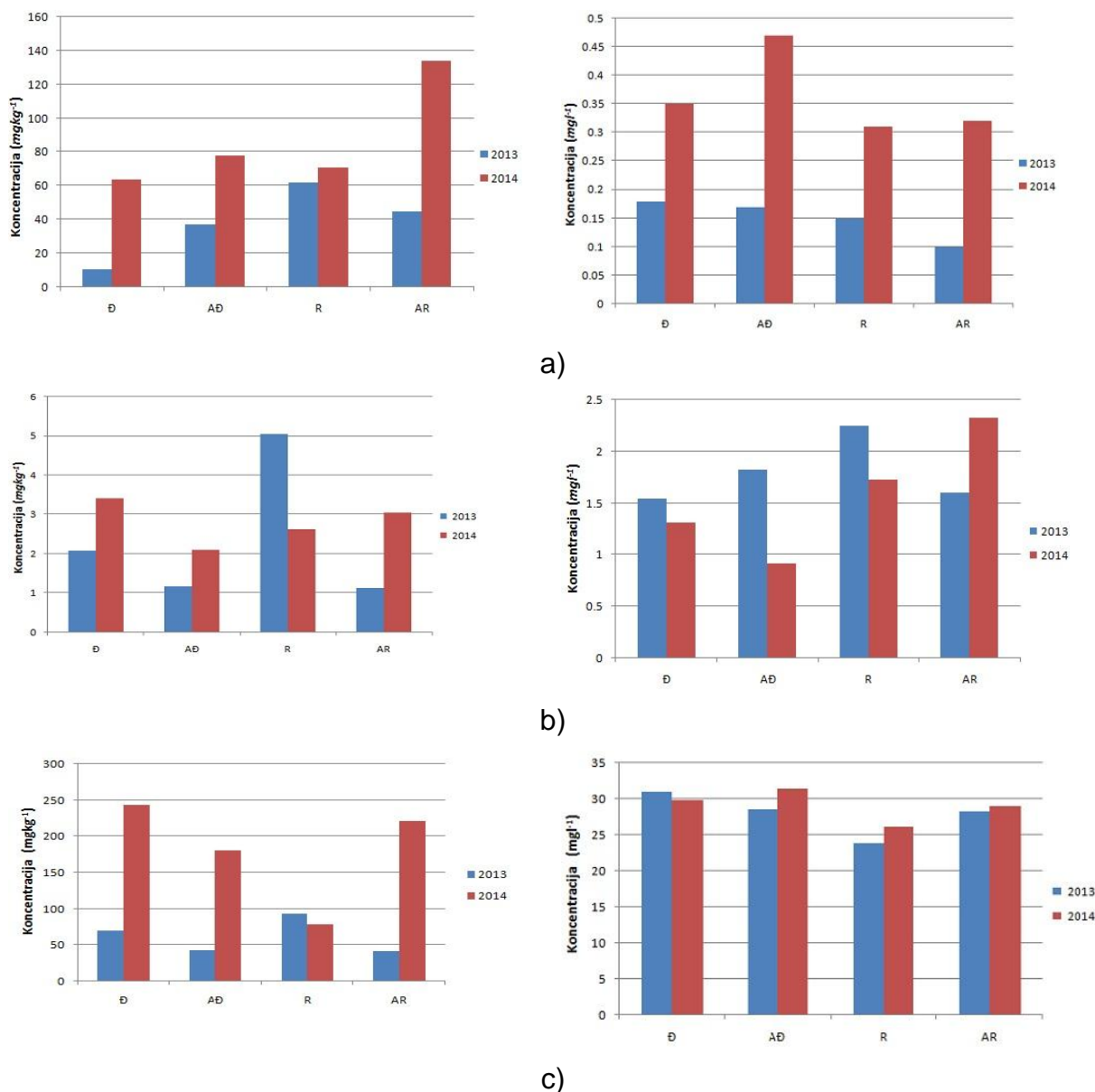
Slika 27: Koncentracija ukupnog fosfora i ukupnog azota u vodi, na različitoj dubini, na lokalitetu Đetinja, Nikolići i Brana, septembar 2011/ januar 2014.

Dobijeni rezultati ukazuju na pojavu porasta koncentracije ukupnog azota sa dubinom vode, u 2011. i 2014. godini, na gotovo svim mernim mestima, dok koncentracija ukupnog fosfora sa dubinom vode praktično nema pravilnu zavisnost (tabela 12 i 23 – prilog II; slika 27).

Na osnovu promene sadržaja ukupnog fosfora i ukupnog azota u vodi, sa promenom dubine, u 2014. godini, može se pretpostaviti da je ekološka niša za *Planktothrix rubescens* alge, između 10 m i 15 m na profilu Nikolići i na oko 35m, na profilu Brana, gde je došlo do naglog porasta nutrijenata, azota i fosfora. Najverovatnije

je da će *Planktothrix rubescens*, perzistirati u akumulaciji Vrutci, sve dok se sadržaj ukupnog fosfora u vodi ne svede na nivo od $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Na osnovu literaturnih podataka, cijanobakterija *Planktothrix rubescens*, rezidencijalna biota je svedena na minimalni nivo, kontrolisanim unosom nutrijenata u jezero Erie iz koga se Toledo snabdeva pijaćom vodom.

Istražnim monitoringom prikupljeni su podaci o prisustvu nutrijenata, ukupnog azota i fosfora, i sulfatnog anjona u vodi i sedimentu, odabranih rečnih profila u zaštićenoj zoni izvorišta, kako bi se izvršila procena rizika za one lokalitete na kojima je utvrđeno značajno pomeranje stanja i smanjenje ekološkog potencijala, zbog lošeg hemijskog statusa sedimenta (slika 28).

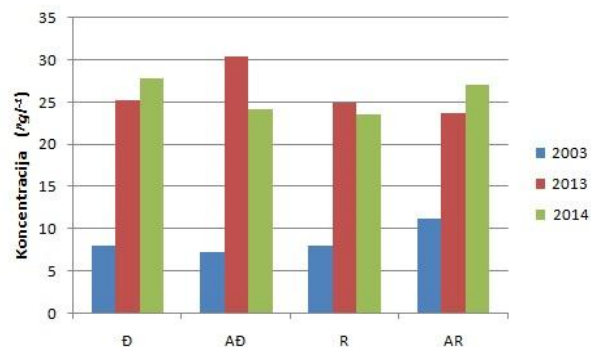
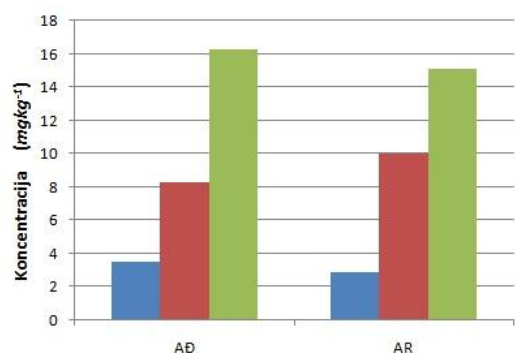


Slika 28: Koncentracija a) ukupnog fosfora , b) ukupnog azota i c) sulfatnog anjona (SO_4^{2-}) u sedimentu i vodi 2013/2014.

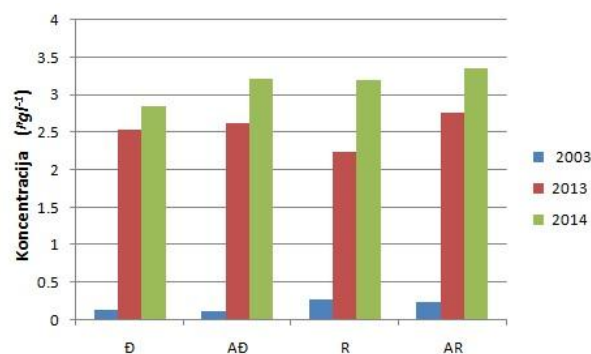
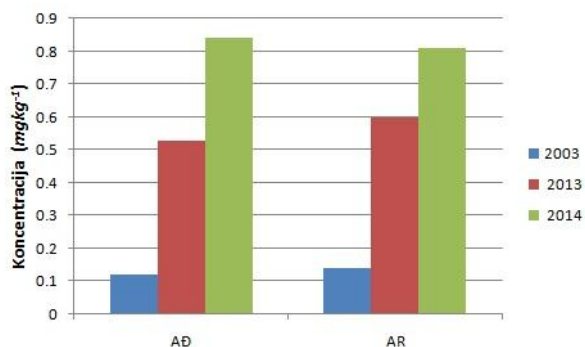
Koncentracija sulfatnog jona raste u jezerskoj vodi, osim u Đetinji, u periodu oktobar 2013. godina – januar 2014. godina (tabela 10 i 11). Međutim, detektovan je i

nagli porast sadržaja sulfata u sedimentu reke Đetinje i u akumulaciji na mestu uliva Đetinje i Ročnjaka (slika 28), uz pretpostavku da je spoljno, sa sliva opterećenje sulfatima od velikog značaja.

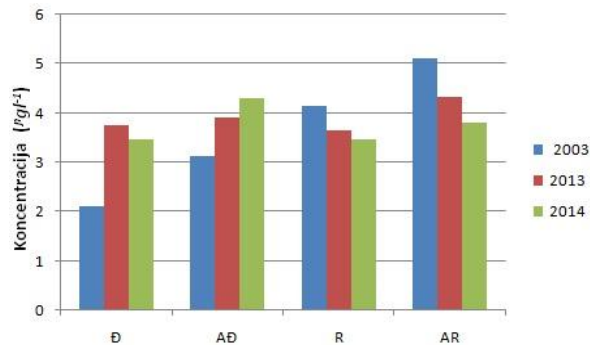
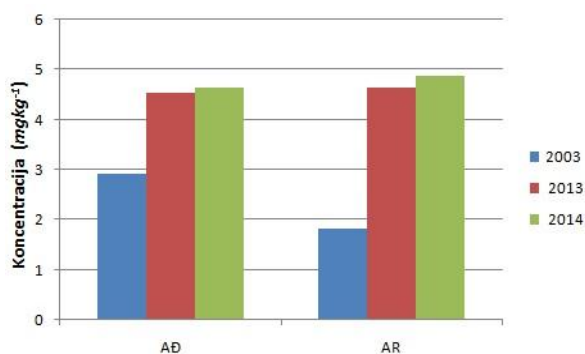
Ukupni azot, sa manjom varijacijom, u sedimentu raste, što pruža optimalne uslove procesima eutrofikacije i trofičnom kapacitetu akvatičnog sistema i uzrokuje ubrzan rast algi i viših oblika biljnog sveta, stvarajući nepoželjan poremećaj ravnoteže u vodenoj zajednici. Obogaćivanje jezerske vode i sedimenta nutrijentima, naročito jedinjenjima fosfora, na svim mernim mestima, uticalo je negativno na kvalitet jezerske vode, a posledični indikator je pojava „cvetanja algi“ u decembru 2013. godine.



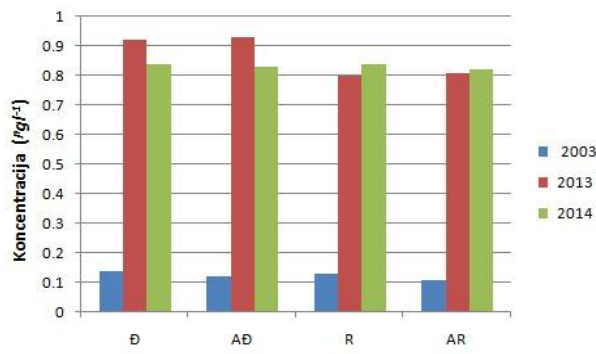
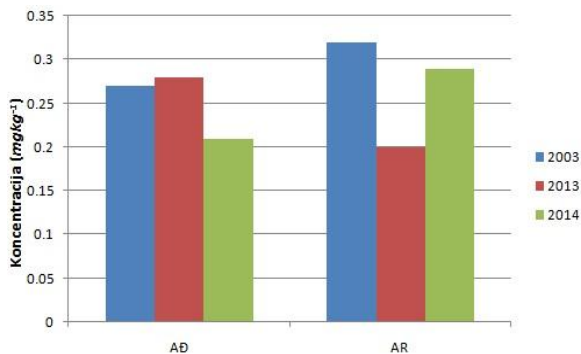
a)



b)



c)

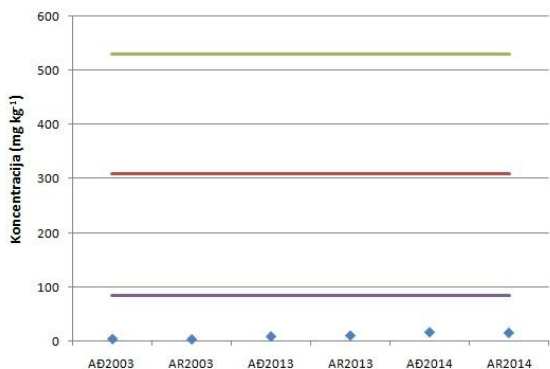


d)

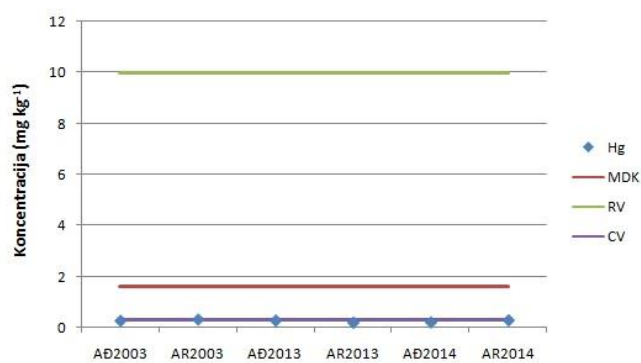
Slika 29: Koncentracija: a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} , c) As^{3+} i d) Hg^{2+} u sedimentu, rečnoj i jezerskoj vodi u 2003 i 2013/2014.

Na slici 29, prikazan je koncentracioni nivo prioritarnih supstanci, katjona Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} i Hg^{2+} u vodi i sedimentu u zaštićenoj zoni izvorišta Vrutci, u periodu 2003. do 2014.

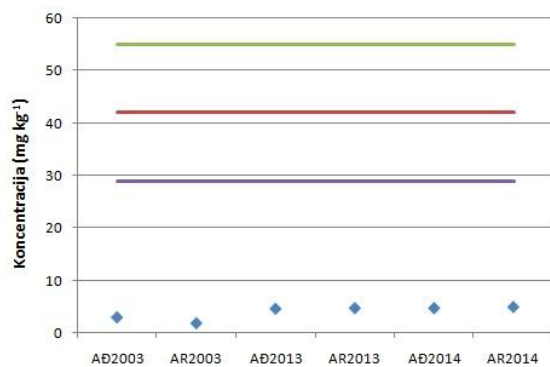
Na pogoršanje kvaliteta jezerske vode, ukazuje određeni porast koncentracije katjona olova, arsena, žive i kadmijuma, u vodi pritoka, u periodu od 2003. do 2014. godine. Porast koncentracije katjona olova, arsena, kadmijuma i žive, prioritarnih i prioritarnih hazardnih supstanci u vodi je posledica resuspenzije sedimenta i desorpcije katjona metala u sistemu sediment-voda.



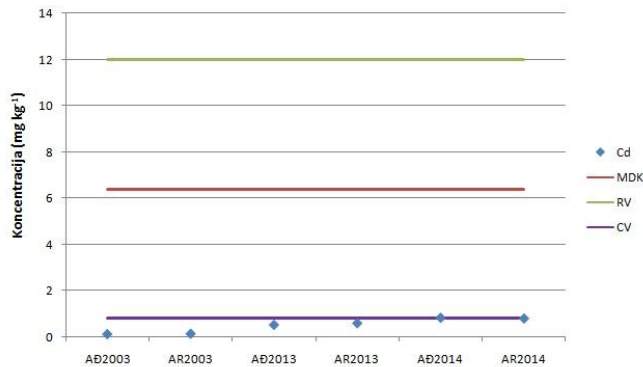
a)



b)



c)



d)

Slika 30: Koncentracija katjona: a) Pb^{2+} , b) Hg^{2+} , c) As^{3+} i d) Cd^{2+} u

sedimentu, u 2003 i 2013/ 2014.

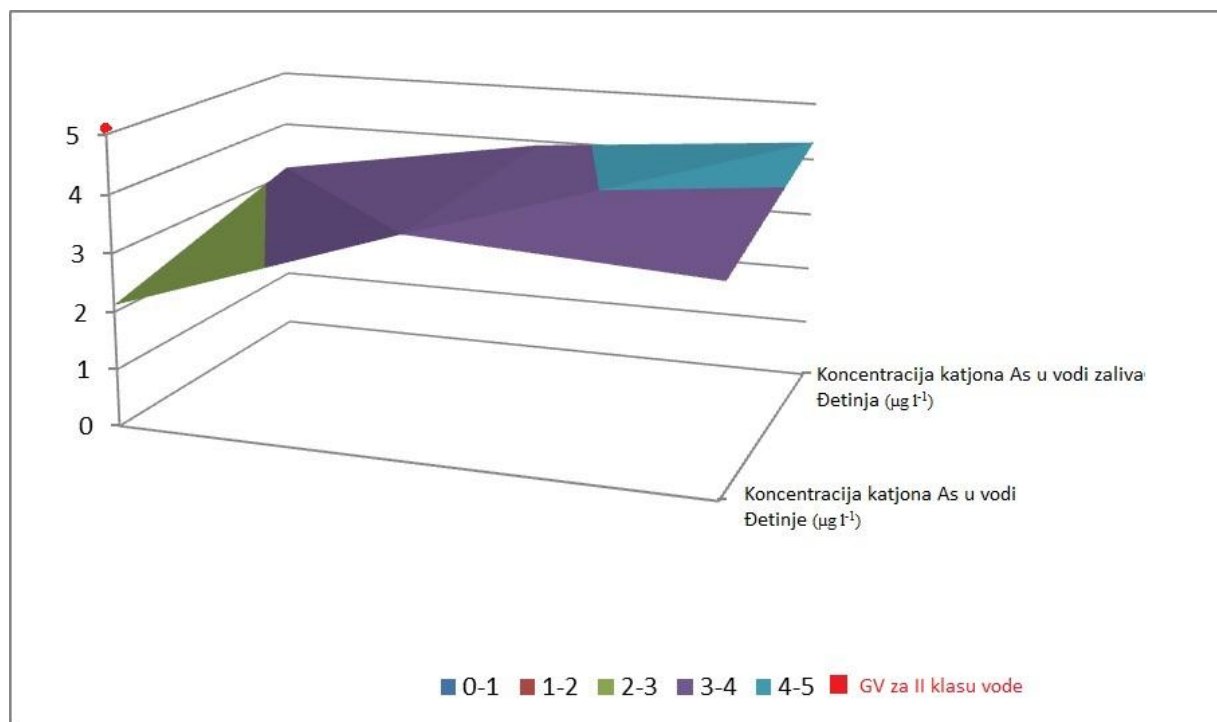
Uzlazni trend imaju polutanti u sedimentu slivnog područja Vrutci, katjoni kadmijuma, olova, arsena i žive koji predstavljaju hazardni rizik za živi svet. Katjon kadmijuma, spada u prioritete hazardne supstance, koje su toksične, perzistentne i imaju tendenciju bioakumulacija.

Uočen je značajan porast sadržaja katjona Pb^{2+} i Cd^{2+} u svim uzorcima sedimenta, u periodu 2013/2014. Visoke koncentracije mobilnog olova u uzorcima suspendovanog nanosa, ukazuju na značajan rečni transport ovog metala iz gornjih delova sliva Đetinje.

Linearnom matematičkom relacijom 3 može se predvideti koncentracija As^{3+} u vodi akumulacije Vrutci, na osnovu određene koncentracije katjona arsena u rečnoj vodi:

$$Y = 1.921 + 0.601 \cdot x \quad (3)$$

U grafikonu 1 data je zavisnost koncentracije katjona As^{3+} u vodi Đetinje i akumulacije. U jezeru se očekuje promena klase vode, prelazak iz I u II, ako koncentracija katjona As^{3+} u rečnoj vodi dostigne nivo $5.12 \mu\text{g/l}$.

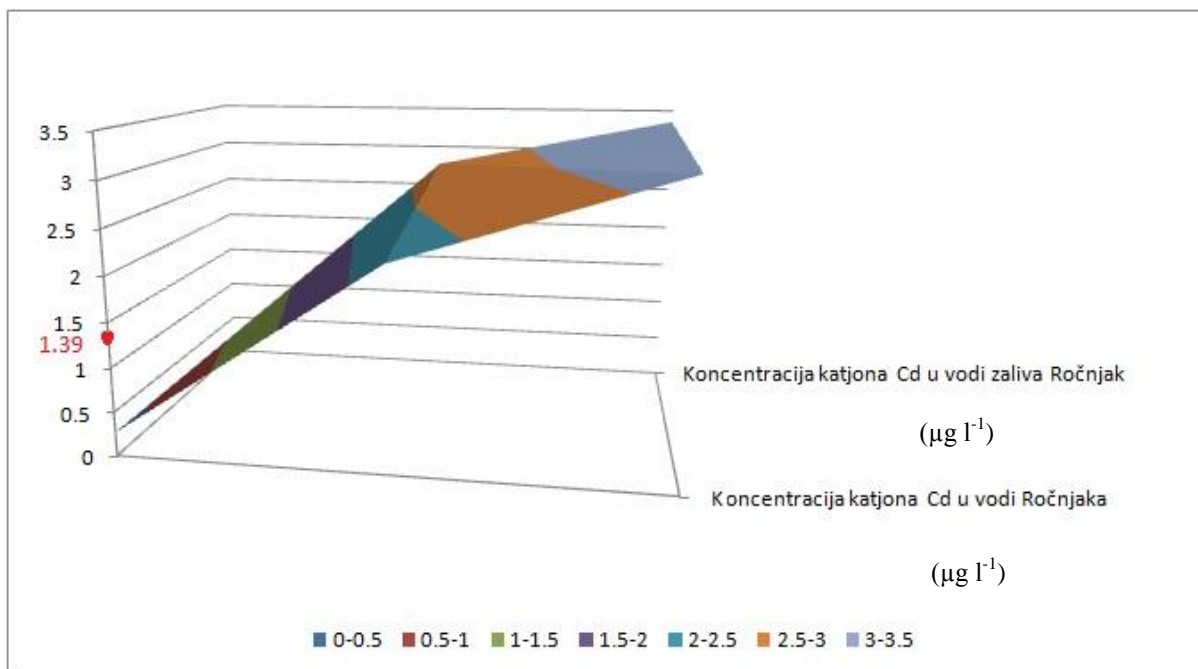


Grafikon 1: Zavisnost koncentracije katjona As^{3+} u vodi Đetinja- akumulacija Vrutci

Relacijom 4 može se odrediti koncentracija katjona Cd^{2+} u jezerskoj vodi, zaliv Ročnjak, na osnovu određene koncentracije Cd^{2+} u vodi pritoke Ročnjak.

$$Y = 1.921 + 0.601 \cdot x \quad (4)$$

U grafikonu 2 prikazana je zavisnost koncentracije katjona Cd^{2+} u rečnoj i jezerskoj vodi, na lokalitetu gde se potok Ročnjak uliva u akumulaciju. U jezerskoj vodi se očekuje prekoračenje MDK vrednosti $1.5 \mu\text{g/l}$, ako koncentracija katjona Cd^{2+} u rečnoj vodi dostigne nivo $1.39 \mu\text{g/l}$.

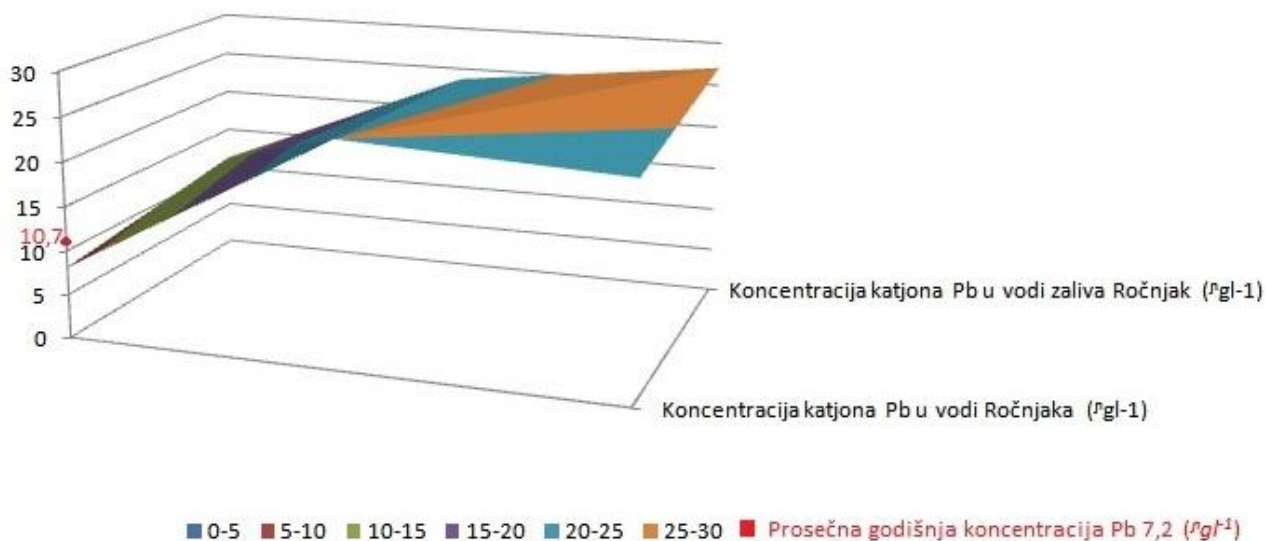


Grafikon 2: Zavisnost koncentracije katjona Cd^{2+} u vodi Ročnjak - akumulacija Vrutci

Primenom relacije 5 može se odrediti koncentracija katjona Pb^{2+} u akumulaciji, zaliv Ročnjak, a na osnovu izmerenog koncentracionog sadržaja katjona olova u rečnoj vodi.

$$Y = 4.549 + 0.854 \cdot x \quad (5)$$

U grafikonu 3 prikazana je zavisnost koncentracije katjona Pb^{2+} u jezerskoj vodi od koncentracije Pb^{2+} u vodi Ročnjaka. U jezeru se očekuje prekoračenje PGK, čija je vrednost $7.2 \mu\text{g/l}$, ako bi koncentracija katjona Pb^{2+} u rečnoj vodi dostigla nivo $1.39 \mu\text{g/l}$.



Grafikon 3: Zavisnost koncentracije katjona Pb^{2+} u vodi Ročnjak – akumulacija Vrutci

6.4. Rezultati jednostruke i sekvencijalne ekstrakcije metala iz sedimenta

U okviru doktorske disertacije upoređivani su rezultati ekstrakcije neorganskih katjona iz mulja u dejonizovanoj vodi, dobijeni primenom dve različite tehnike ekstrakcije: sekvencijalna ekstrakcija sa mikrotalasima (tabela 14 i 15) i klasična sa DTPA (dietilen-triamin-pentasilicetna-kiselina) (tabela 16 i 17).

Koncentracija As^{3+} varirala je od 0.76 do 0.84 $mg\ kg^{-1}$, Cd^{2+} od 0.04 do 0.08 $mg\ kg^{-1}$, Pb^{2+} od 0.98 do 1.24 $mg\ kg^{-1}$, a Hg^{2+} od 0.11 do 0.13 $mg\ kg^{-1}$, u 2013. godini, (tabela 16).

Tabela 16: Rezidualna koncentracija katjona metala u mulju ($mg\ kg^{-1}$) klasičnom ekstrakcijom sa DTPA, oktobar 2013.

Uzorak mulja	Pb ($mg\ kg^{-1}$)	Cd ($mg\ kg^{-1}$)	As ($mg\ kg^{-1}$)	Hg ($mg\ kg^{-1}$)
Đ	1.24	0.04	0.77	0.11
AĐ	0.98	0.05	0.76	0.13
R	1.22	0.07	0.84	0.11
AR	1.07	0.05	0.76	0.12

Sadržaj As^{3+} varirao je od 0.95 do 1.09 $mg\ kg^{-1}$, Cd^{2+} od 0.05 do 0.18 $mg\ kg^{-1}$, Pb^{2+} od 0.47 do 1.94 $mg\ kg^{-1}$, a Hg^{2+} od 0.11 do 0.12 $mg\ kg^{-1}$, u 2014. godini, (tabela 17).

Tabela 17: Rezidualna koncentracija katjona metala u mulju ($mg\ kg^{-1}$) klasičnom ekstrakcijom sa DTPA, januar 2014.

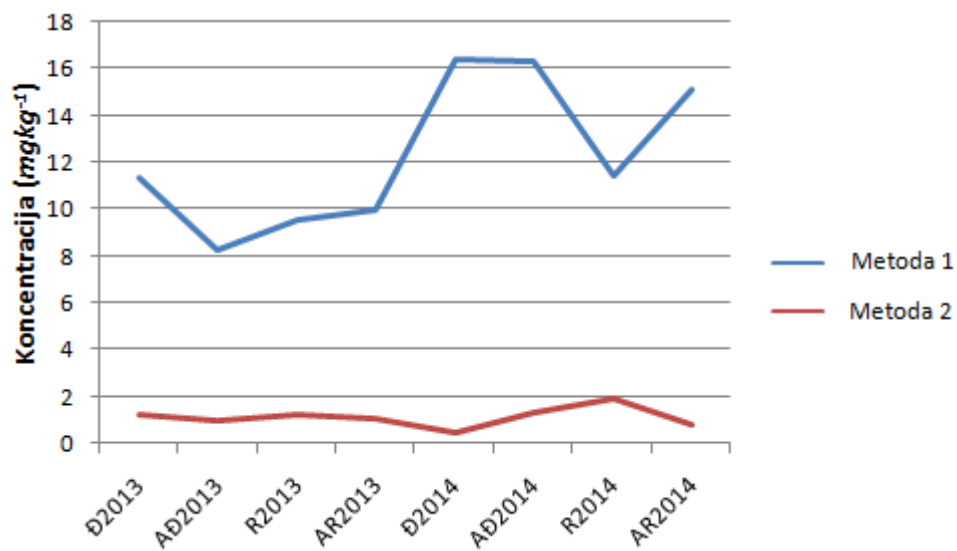
Uzorak mulja	Pb ($mg\ kg^{-1}$)	Cd ($mg\ kg^{-1}$)	As ($mg\ kg^{-1}$)	Hg ($mg\ kg^{-1}$)
Đ	0.47	0.06	1.04	0.11
AĐ	1.30	0.13	0.95	0.11
R	1.94	0.05	1.03	0.12
AR	0.84	0.18	1.09	0.11

Koncentracija Hg^{2+} u uzorcima sedimenta nije varirala u 2013/14. godini, dok je uvećan sadržaj Cd^{2+} , Pb^{2+} i As^{3+} u svim ispitivanim uzorcima. U zalivu Brodine uvećan je 2.6 puta sadržaj Cd^{2+} , dok je na lokalitetu u zalivu Ročnjak uvećan 3.6 puta.

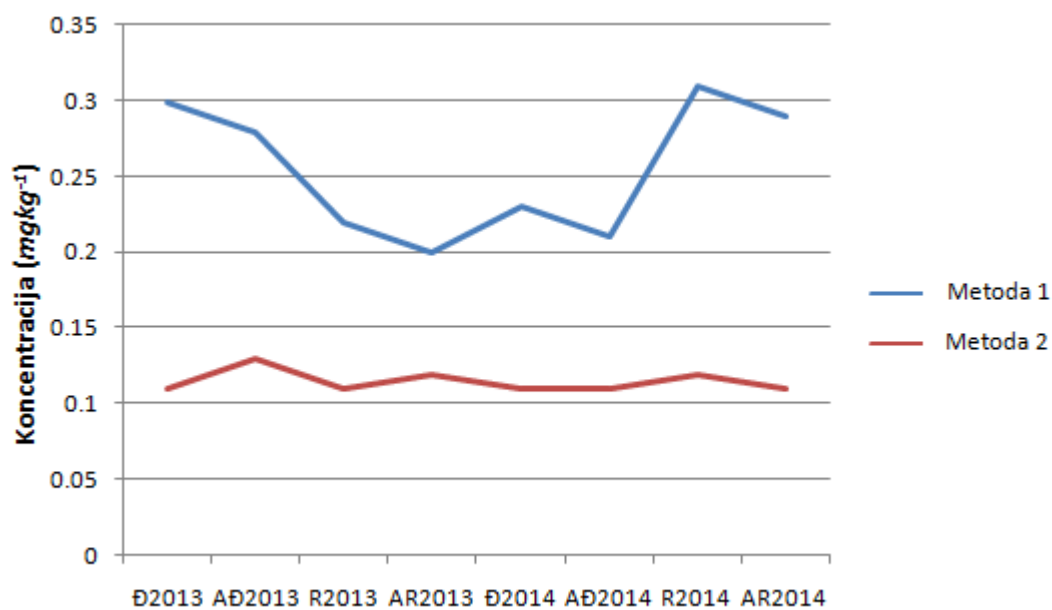
Na osnovu dobijenih rezultata potvrđeno je da jednostruka sekvencijalna mikrotalasna ekstrakcija katjona metala iz uzoraka mulja/sedimenta znatno je efikasnija, visoko reproducibilna i rezultira porastom ekstrahovanih količina ispitivanih katjona metala (tabela 14, 15, 16 i 17; slika 31).

Uvođenje novih tehnika ekstrakcije pri određivanju sadržaja katjona u mulj/sediment je korisno i preporučljivo za unapređivanje hemijskih analiza, ali i za bolje

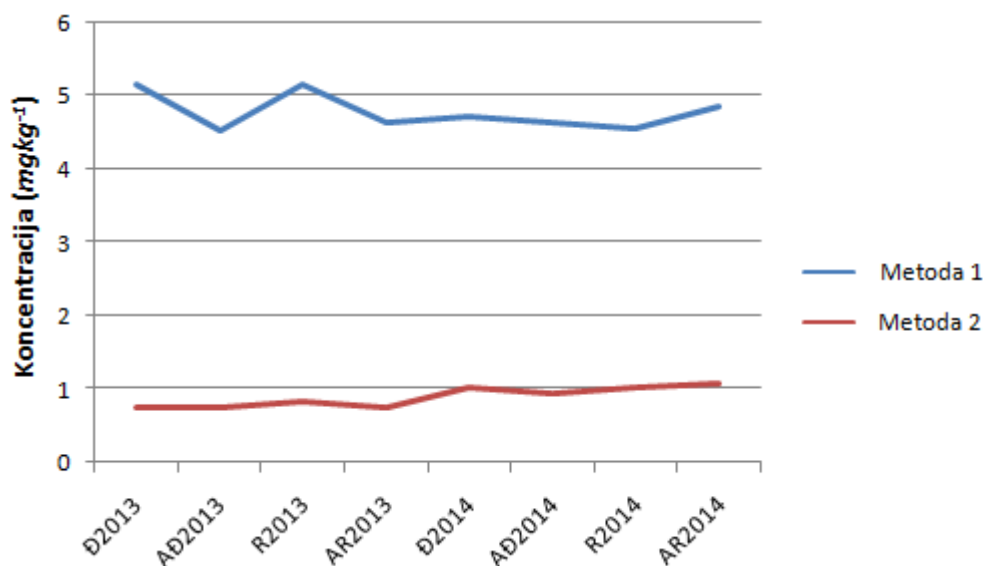
razumevanje kompleksnih kemijskih procesa koji se odvijaju između tečne i čvrste faze u akumulaciji, a utiču na biodostupnost katjona.



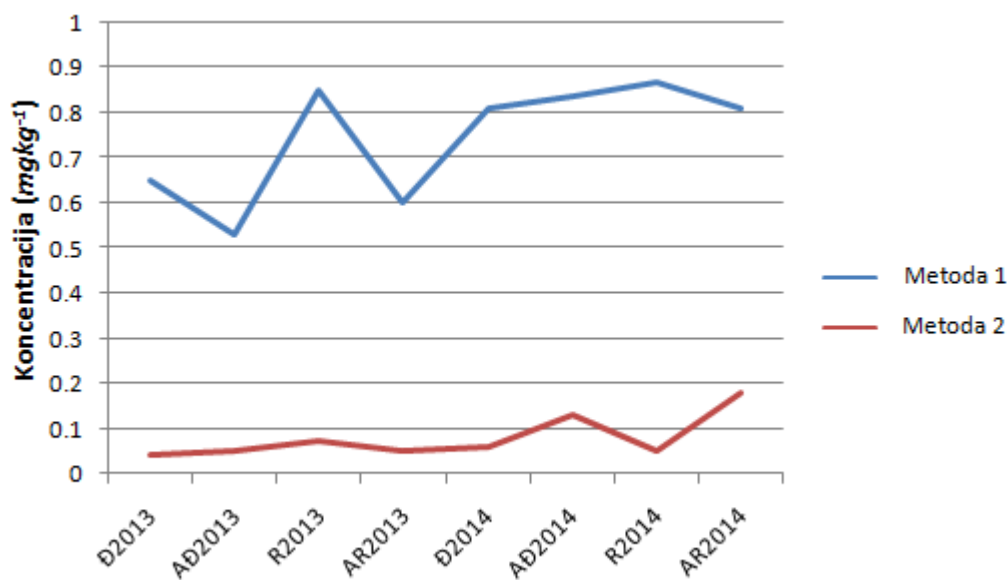
a) Koncentracija Pb^{2+} u mulju



b) Koncentracija Hg^{2+} u mulju



c) Koncentracija As³⁺ u mulju



d) Koncentracija Cd²⁺ u mulju

Slika 31: Koncentracija metala u mulju određena metodom ekstrakcije: 1) sa mikrotalasima i 2) klasična-sa DTPA (dietilen-triamin-pentasilčetna-kiselina): a) olovo, b) živa, c) arsen i d) kadmijum, 2013/2014.

Pomoću statističkog testa Mann Withney pokazana je i statistički značajna razlika u efikasnosti metoda za ekstrakciju metala. Naime, metoda ekstrakcije mikrotalasima je efikasnija za sva četiri analizirana metala i pokazuje statistički značajnu razliku u odnosu na klasičan tip ekstrakcije (slika 31).

Da bi se utvrdila statistički značajna razlika u sadržaju fizičko-hemijskih parametara, tabela 19, na dve lokacije (Brana i Nikolići), primenjen je statistički test Mann Withney i izvedeni zaključci na osnovu p vrednosti. U parametrima kod kojih je p

vrednost ispod 0.05, što je u skladu sa statističkom teorijom, identifikovana je statistički značajna razlika u rezultatima. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da postoji značajna razlika u vrednostima kod četiri parametara, na dva profila (za rastvoreni kiseonik, amonijum jon, pH vrednost i BPK-5).

Tabela 19: Statistički značajna razlika u koncentraciji hemijskih parametara u uzorcima vode, na različitoj dubini, na profilu Nikolići i Brana u 2013/2014.

Veličine	P vrednost*
Elektroprovodljivost	0.11
pH vrednost	0.00
Rastvoreni kiseonik	0.00
Amonijum jon	0.01
Nitrati	0.37
Ortofosfati	0.65
Ukupan fosfor	0.05
Hloridi	0.84
BPK-5	0.03

*p vrednost ispod 0.05 ukazuje na statističku značajnost analize.

Analizom uzoraka vode uzetih sa 4 lokacije (Đ, AĐ, R, AR), pomoću t testa za uzorke u paru, dobijeni su rezultati p vrednosti. Na osnovu p vrednosti može se zaključiti da se statistički značajno promenio sadržaj ukupnog fosfora i kadmijuma u vodi, u 2013/2014 (tabela 20).

Tabela 20: Statistički značajna razlika u koncentraciji hemijskih parametara u uzorcima vode na različitoj dubini, na profilu Đetinja, akumulacija Đetinja, Ročnjak i akumulacija Ročnjak u 2013/2014.

Veličine	P vrednost
Fosfati	0.01
Nitrati	0.56
Sulfati	0.29
Olovo	0.86
Kadmijum	0.02
Arsen	0.50
Živa	0.41

Tabela 21: Vrednosti fizičko-hemijskih parametara vode i ocena ekološkog potencijala akumulacije Vrutci, formirane na vodnim telima Tipa 4

Parametri	Granice između klasa ekološkog potencijala		
	II-III	III-IV	IV-V
pH vrednost	6.5.-8.5	6.5.-8.5	<6.5; >8.5
Rastvoreni kiseonik	7	5	4
BPK ₅	5	8	20
Ukupni organski ugljenik	5	9	23
Amonijum jon	0.3	0.8	1
Nitrati	3	6	15
Ortofosfati	0.1	0.2	0.5
Ukupni rastvoreni fosfor	0.2	0.4	1
Hloridi	50	100	>100

Tabela 22: Vrednosti fizičko-hemijskih parametara u vodi na profilima akumulacije Vrutci, septembar 2011.

	pH vredost				Rastvoreni kiseonik				BPK ₅			
	Dno		Površina		Dno		Površina		Dno		Površina	
Đetinja	8.3	II-III	8.6	IV-V	6.3	II-III	5.8	II-III	3.8	II-III	3.8	II-III
Nikolići	7.4	II-III	8.7	IV-V	3.1	IV-V	3.6	IV-V	3.1	II-III	2.4	II-III
Brana	7.5	II-III	8.7	IV-V	5.3	II-III	3.8	IV-V	4.1	II-III	2.5	II-III
	Ortofosfati				Ukupni rastvoreni fosfor				Hloridi			
	Dno		Površina		Dno		Površina		Dno		Površina	
Đetinja	<0.005	II-III	<0.005	II-III	0.042	II-III	0.023	II-III	3	II-III	3	II-III
Nikolići	<0.005	II-III	<0.005	II-III	0.022	II-III	0.029	II-III	3	II-III	3	II-III
Brana	<0.005	II-III	<0.005	II-III	0.083	II-III	0.037	II-III	3	II-III	4	II-III
	Ukupni organski ugljenik				Amonijum jon				Nitrati			
	Dno		Površina		Dno		Površina		Dno		Površina	
Đetinja	3.2	II-III	3.9	II-III	0.1	II-III	0.06	II-III	0.1	II-III	0.1	II-III
Nikolići	3.3	II-III	3.8	II-III	0.08	II-III	0.04	II-III	0.2	II-III	0.1	II-III
Brana	5.3	III-IV	3.9	II-III	0.2	II-III	0.1	II-III	0.2	II-III	0.1	II-III

Voda akumulacije Vrutci, prema vrednosti za hemijske i fizičko-hemijske parametre (tabela 12, 21 i 22) je od septembra 2011. godine u klasi ekološkog potencijala IV – V¹¹². Naime, uvećana vrednost za parametre: ukupni organski ugljenik, pH sredine i rastvoreni kiseonik, na profilima Nikolići i Brana, ukazuju na povećan alkalitet i pojačanu produkciju organskih supstanci u jezeru, tako da se jezerska voda svrstava u IV – V klasu i ne može se koristiti kao vodozahvat.

Dva puta godišnje naglo poraste vodostaj jezera kada akumulacija prihvati bujične doticaje iz 23 pritoke, pri čemu erodirani materijali i suspendovane čestice

112) „Pravilnik o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda” (“Sl. glasnik RS”, br. 74/2011)

dospevaju bliže brani, sa pratećim posledicama po opšti kvalitet vode i procese u akumulaciji. Nekontrolisane bujične pritoke, bez pregrada ili sa pregradama za nanos koje se ne održavaju, zasipaju akumulaciju i prekomerno unose nutrijente, što dovodi do bržeg starenja akumulacije. Sadržaj sulfatnog anjona u 2013/14. u vodi i sedimentu znatno je uvećan u akumulaciji, na mestu uliva Đetinje i Ročnjaka (tabela 10, 11, 14, 15 i 23).

U sušnim periodima kada je uzvodni deo akumulacije bez vode, sediment se obogaćuje organskim fosforom, koji se na vazduhu mineralizuje i prelazi u neorgansku formu. Dolaskom velikih voda iz Đetinje i Ročnjaka u akumulaciju, nadošla voda rastvara i ispira te mineralizovane slojeve, unoseći dodatne količine fosfora u akumulaciju (slika 21 do 24).

7. ZAKLJUČAK

Model unapređenja ekološkog statusa zatvorenog sistema vodnih tela, akumulacija može se definisati regresionom relacijom 6:

$$Y = \alpha + \beta x + \varepsilon \quad (6)$$

Y-zavisno promenljiva (koncentracija katjona metala i anjona u jezerskoj vodi)

λ , β – regresioni koeficijenti,

x- nezavisno promenljiva (koncentracija katjona metala i anjona u rečnoj vodi)

ε - slučajna greška.

Hemijski i ekološki status jezera zavisi od rezidualnih koncentracija katjona metala olova, kadmijuma, arsena i žive u akvatičnom sistemu i sedimentu, rezidualnih koncentracija anjona, ukupnog fosfora, ukupnog azota i sulfatnog anjona, kao i od eksternih temperaturnih faktora koji zavise od sezonskih varijacija.

U tezi je korišćen istraživački monitoring sedimenta koji se realizuje u cilju utvrđivanja razloga prekoračenja maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) polutanata. Za ekstrakciju katjona metala iz sedimenta korišćen je savremeni postupak sekvencijalne metode sa mikrotalasima.

Na osnovu definisane relacije 7 može se predvideti koncentracija katjona As^{3+} u jezerskoj vodi, na osnovu selektovane koncentracije katjona arsena u vodi pritoke Đetinje:

$$Y = 1.921 + 0.601 \cdot x \quad (7)$$

U jezeru se očekuje promena klase vode, prelazak iz I u II, ako koncentracija katjona As^{3+} u rečnoj vodi dostigne nivo od 5.12 $\mu\text{g/l}$.

Pomoću jednačine 8 može da se izračuna koncentracija katjona Cd^{2+} u vodi akumulacije, na osnovu određenog koncentracionog sadržaja katjona kadmijuma u vodi Ročnjaka:

$$Y = 1.921 + 0.601 \cdot x \quad (8)$$

U jezerskoj vodi se očekuje prekoračenje maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) 1.5 $\mu\text{g/l}$, ako koncentracija katjona Cd^{2+} u rečnoj vodi dostigne vrednost 1.39 $\mu\text{g/l}$.

Primenom regresione relacije 9 može se odredi koncentracija katjona Pb^{2+} u jezerskoj vodi na osnovu određene koncentracije katjona metala u uzorku vode iz potoka Ročnjak:

$$Y = 4.549 + 0.854 \cdot x \quad (9)$$

U jezeru se očekuje prekoračenje prosečne godišnje koncentracije (PGK) 7.2 $\mu\text{g/l}$, ako je koncentracija Pb^{2+} u rečnoj vodi 1.39 $\mu\text{g/l}$.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata za rezidualne količine katjona metala, ukupni fosfor, azot i sulfate u sedimentu i vodi slivnog područja akumulacije Vrući mogu se izvesti sledeći zaključci:

Koncentracioni sadržaj katjona teških metala: olova, žive, arsena i kadmijuma određen 2014. u mulju i sedimentu jezera Vrutci, kompariran u odnosu na 2003. godinu, pokazuje evidentan rast.

U jezerskom mulju je došlo do porasta koncentracije katjona olova, kadmijuma i arsena i do blagog smanjenja koncentracije katjona žive, na lokalitetima Omar i Ročnjak i to:

- Olovo (mg kg^{-1}), sa 3,55 na 16,31 (4,59) i sa 2,87 na 15,11 (5,26);
- Kadmijum (mg kg^{-1}), sa 0,12 na 0,84 (7,00) i sa 0,14 na 0,81 (5,78);
- Arsen (mg kg^{-1}), sa 2,93 na 4,73 (1,61) i sa 1,83 na 4,87 (2,66);
- Živa (mg kg^{-1}), sa 0,27 na 0,21 (0,78) i sa 0,32 na 0,29 (0,91), respektivno.

U jezerskoj vodi, zaliv Omar i Ročnjak, je došlo do promene rezidualne koncentracije katjona olova, kadmijuma, arsena i žive, uz određen porast koncentracije katjona metala, izuzev smanjenja koncentracije katjona arsena u uzorku iz zaliva Ročnjak i to:

- Olova ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 7,33 na 24,23 (3,31) i sa 11,28 na 27,07 (2,39);
- Kadmijuma ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 0,12 na 3,22 (26,83) i sa 0,24 na 3,36 (14,00);
- Arsena ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 3,14 na 4,31 (1,37) i sa 5,12 na 3,81 (0,74);
- Žive ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 0,12 na 0,83 (6,92) i sa 0,11 na 0,82 (7,45), zaliv Omar i Ročnjak, respektivno.

U rečnoj vodi Đetinje i Ročnjaka uvećana je koncentracija svih ispitivanih katjona metala: olova, arsena, žive i kadmijuma, i to:

- Olova ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 8,11 na 27,90 (3,44) i sa 8,12 na 23,59 (2,91);
- Kadmijuma ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 0,14 na 2,86 (20,43) i sa 0,27 na 3,20 (11,85);
- Arsena ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 2,12 na 3,46 (1,63) i sa 4,15 na 3,48 (0,84);
- Žive ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 0,14 na 0,84 (6,00) i sa 0,13 na 0,84 (6,46), reka Đetinja i potok Ročnjak, respektivno.

Dodatno su određeni i komparirani rezultati za ukupni azot, ukupni fosfor i sulfati u mulju, na istim lokalitetima, zaliv Omar i Ročnjak, koji pokazuju da je u akumulaciji došlo do značajnog porasta koncentracije 2014. u odnosu na 2013. i to:

- Ukupni fosfor (mg kg^{-1}), sa 37,20 na 78,00 (2,09) i sa 45,10 na 133,90 (2,97);
- Ukupni azot (mg kg^{-1}), sa 1,18 na 2,11 (1,79) i sa 1,14 na 3,06 (2,68);
- Sulfati (mg kg^{-1}) sa 42,65 na 181,5 (4,26) i sa 41,68 na 220,8 (5,29), zaliv Omar i Ročnjak, respektivno.

Mulj reke Đetinje je sa uvećanim sadržajem koncentracije Σ fosfora, Σ azota i sulfatnog anjona, dok mulj Ročnjaka pokazuje samo porast koncentracije Σ fosfora i smanjenje koncentracionog sadržaja Σ azota i sulfatnog anjona, za period januar 2014. u odnosu na 2013. godinu, i to:

- Ukupni fosfor (mg kg^{-1}), sa 10,50 na 63,70 (6,07) i sa 62,20 na 70,90 (1,14);
- Ukupni azot (mg kg^{-1}), sa 2,08 na 3,41 (1,64) i sa 5,06 na 2,62 (0,52);
- Sulfati (mg kg^{-1}), sa 70,45 na 243,60 (3,46) i sa 92,90 na 79,20 (0,85), reka Đetinja i potok Ročnjak, respektivno.

U jezerskoj vodi je došlo do porasta koncentracije fosfora i sulfatnog anjona i do smanjenja koncentracije sadržaja azota, u tromesečnom periodu, januar 2014. do novembra 2014. godine, u vreme pojave akcidenta "cvetanje algi", i to:

- Ukupni fosfor ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 0,17 na 0,47 (2,76) i sa 0,10 na 0,32 (3,20);
- Ukupni azot ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 1,82 na 0,92 (0,51) i sa 2,25 na 1,73 (0,77);
- Sulfati ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 28,64 na 31,50 (1,09) i sa 28,24 na 29,00 (1,03), respektivno zaliv Omar i Ročnjak.

Evidentna je promena koncentracije ukupnog fosfora, ukupnog azota i sulfatnog anjona, u rečnoj vodi, u periodu 2013/2014. Naime, u rečnoj vodi koncentracija fosfora se značajno uvećala, smanjio se koncentracioni sadržaj azota, dok se koncentracija sulfatnog anjona značajno uvećala u potoku Ročnjak i blago smanjila u vodi Đetinje.

- Ukupni fosfor ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 0,18 na 0,35 (1,95) i sa 0,15 na 0,31 (2,07);
- Ukupni azot ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 1,54 na 1,31 (0,85) i sa 2,25 na 1,73 (0,77);
- Sulfati ($\mu\text{g l}^{-1}$), sa 31,03 na 29,80 (0,96) i sa 23,87 na 26,19 (1,09), reka Đetinja i potok Ročnjak, respektivno.

Detektovano je povećanje koncentracije ukupnog fosfora, u rečnom i jezerskom sedimentu i vodi, u 2013/2014. godini.

U 2013/2014. godini, u rečnoj i jezerskoj vodi značajno je smanjena koncentracija ukupnog azota, osim na profilu akumulacije Ročnjak, dok je u sedimentu detektovan porast koncentracije azota, osim na rečnom profilu Ročnjak.

U uzorcima površinske jezerske vode, značajna je promena sadržaja ukupnog fosfora, ukupnog azota i sulfatnog anjona, od oktobra 2013. do januara 2014. godine, što se reflektuje na pojavu zagonetnog fenomena „cvetanje” algi u akumulaciji.

Na osnovu određenih hemijskih parametara, ukupnog rastvorenog fosfora i azota, jezerska voda je slabog ekološkog statusa.

U rečnoj i jezerskoj vodi, u 2013/2014. godini, na svim mernim profilima, dobijena vrednost za koncentracijski sadržaj katjona žive, kadmijuma i olova ($\mu\text{g l}^{-1}$) značajno prekoračuje maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK), što može da dovede do ozbiljnih nepovratnih posledica za ekosistem i izazove negativan uticaj na okolinu. Koncentracija katjona arsena u vodi na svim mernim profilima je u granici prirodnog nivoa. U slivnom području Vrutci detektovan je značajan i stalan uzlazni trend koncentracije katjona teških metala (Hg^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+}) u 2003/2014. godini, koji mogu ugroziti dostizanje ciljeva životne sredine.

U sedimentu akumulacije i rečnih pritoka, u 2013/2014. godini, na svim mernim profilima, dobijena vrednost za koncentracioni sadržaj katjona žive, kadmijuma, arsena i

olova (mg kg^{-1}) je značajno niža od maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK), što ukazuje na činjenicu da je sediment bezbedan za buduće korišćenje i da nema štetnog dejstva na zdravlje ljudi. Dobijena vrednost za koncentraciju određivane grupe katjona teških metala u sedimentu je u granici prirodnog nivoa, što ukazuje na nenarušene uslove u sedimentu, odnosno da isti ne podleže promenama koje su posledica antropogenog dejstva ili su te promene vrlo male.

Zbog stratifikacionog fenomena zatvorenog vodnog tela i temperaturnog gradijenta, ujednačava se kompozitni sastav jezerske vode, što zavisi od sezonskih varijacija i eksternog temperaturnog faktora. Dubinske slojeve, pre konvekcione difuzije i izjednačavanja ravnotežnih procesa, karakteriše pomeraj koncentracione ravnoteže ka dubinskim slojevima, koji sadrže veću količinu rastvorenih supstanci i povećanu koncentraciju katjona i anjona. Ukupan proces dinamičkog uravnotežavanja povećava sadržaj katjona metala i anjona u površinskim slojevima u periodu niskih temperatura, što optimalno utiče na floru i faunu jezera.

Radi sprečavanja daljeg povećanja koncentracije katjona metala i anjona u vodi i mulju akumulacije Vrutci, potrebno je povećati šumski i travnati biljni pokrivač na području sliva i izgraditi zone sanitarne zaštite.

Mere za smanjenje negativnih uticaja na kvalitet jezerske vode, sprečavanje dalje kontaminacije jezera i unapređenje ekološkog statusa zatvorenog sistema vodnih tela, akumulacije, su:

- Postavljanje predbrana na bujičnim potocima koji povremeno pune akumulaciju i utiču na pojavu poplavnog talasa;
- Održavanje postojećih predbrana, u cilju zaštite jezera od nanosa, odnosno prekomernog unosa organskih i neorganskih materija;
- Primena novih tehnika za uklanjanje fosfora, sa $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{AlCl}_3$ i $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$;
- Aeracija jezerske vode;
- Primena filtera sa aktivnim ugljem i
- Održavanje zona sanitarne zaštite područja na kome se nalazi izvoriste Vrutci.

Klaster analizom, analizom glavnih komponenti, obrađeni su i klasifikovani u klaster fizičko-hemijski parametri, pokazatelji kvaliteta jezerske vode u januaru 2014. godine, neposredno posle detektovane akcidentne epizode sa algama i pojave vidno crvene boje vode u jezeru (slika 34 - prilog I). Rezultati klaster analize su u potpunoj saglasnosti sa očekivanim analitičkim određivanjima i uticaju hemijskih, fizičkih i ekotoksikoloških efekata na kvalitet vode jezera. Primenom klaster analize, dendograma i PCA potvrđena je očekivana funkcionalna zavisnost ključnih fizičko-hemijskih parametara, posebno katjona metala, ukupnog fosfora i azota, anjona SO_4^{2-} na kvalitet vodnog tela.

Rezultati primene klastersko-funkcionalne zavisnosti mogu uspešno da se koriste za donošenje optimalnih odluka u prevenciji rizika i štetnog uticaja katjona teških metala, anjona, ukupnog fosfora i azota na eko-status kvaliteta jezerske vode.

Ovakva istraživanja su po prvi put sprovedena na vodnom telu površinske vode, slivnom području akumulacije Vrutci.

8. LITERATURA

- 1) Edmund, S., Muskie, U.S., Senator, (1966)
- 2) Swaine, D.J.; Trace element content of soils: Commonwealth Agricultural Bur, Farnham Royal, Bucks, Tech. Comm. (1995) 48, 157.
- 3) Pickering, W.F.P.: Metal Speciation – Soils and Sediments (a Review) Ore Geology Reviews 1, (1986) 83-146.
- 4) Stumm, W., Morgan, J.J.: Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed, Environ. Sci. Technol, A. Wiley-Interscience Publication, (1996) 305-334.
- 5) Boyle, J.F., Mackay J.F., Rose, A.W., Flower, N.L., Appleby, R.J.: Sediment heavy metal record in Lake Baikal: natural and anthropogenic sources, J. Paleolim. 20, (1998) 135-150.
- 6) Zehnder, A.J.B., Stum, W.: In Biology of Anaerobic Microorganisms (Ed. Zehnder A.J.B.) Wiley, New York, Chapter 1. (1988)
- 7) Kuhn, A., Johnson, Annette, Sigg, L.: Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs (Ed. Baker L.A.) American Chemical Society, Washington, (1994) 473-497.
- 8) Eary, L., Rai, D.: Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 1187-1193
- 9) Oscarson, D. W., Huang, P.M., Liaw, W.K., Hammer, V.T.: Soil Sci. Soc. Am. J. 47, (1981) 233-245.
- 10) Dyrssen, D., Kremling K.: Mar. Chem. (1990) 30, 193-204.
- 11) Vollenweider, R.A.: The scientific base lake and stream eutrophication with particular reference to phosphorus and nitrogen as eutrophication factors. Technical report DAS/DSI/68.27, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, France (1968)
- 12) Golterman, H.L., Oude, N.T.: In The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5A, O. Hutzinger, Springer – Verlag, Berlin – Heidelberg (1991), 79
- 13) Barroin, G.: La Recherche, 238 (1991) 1412
- 14) Boers, C.P., Van der Molen, D.T.: Water Pollut. Control 2 (1993) 19
- 15) Rossi, G., Premzzi, G.: Water Res. 5 (1991) 567
- 16) Bostrom, B., Jansson, M., Fosberg, C.: Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 22 (1982) 842
- 17) Marsden, M.W.: Freshwat. Biol. 21 (1989) 139
- 18) Kal, B.F., Engelen, G.B., Cappenberg, Th.E.: Verh. Int. Verein. Limnol. 22 (1984) 835
- 19) Van Lier, L., Boers, P.C.M., Dekkers, E.M.J.: Verh. Int. Verein. Limnol. 22 (1984) 829
- 20) Berner, R.A.: Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulphur, phosphorus, and silicon in anoxic marine sediments. In Marine Chemistry, The Sea, Vol 5, Ed. E.D. Goldberg, John Wiley & Sons, New York, 1974, 427
- 21) www.srbijasume.rs/uzice.html
- 22) <http://www.vodovod-ue.co.rs>
- 23) Filgueiras, A.V., Lavila, I., Bendicho, C. : J. Environ. Monit. 4 (2002) 823
- 24) Sposito, G.: The surface Chemistry of Natural Particles, Oxford University Press, New York (2004), 63
- 25) Rauret, R.: Talanta, 46 (1998) 449
- 26) Gleyzes, H., Tellier, S., Astruc, M.: Trends Anal. Chem. 21 (2002) 451
- 27) Krasnodębska-Ostęga, A., Emonos, H., Golimowski, J.: J. Soils and Sediments 4 (2004) 43
- 28) Tessier, A., Campbell, P.G.C., Blisson, M.: Anal. Chem. 51 (1979) 844
- 29) Schramel, J., Michalke, B., Kettrup, A. : Sci. Tot. Env. 263 (2000) 11
- 30) Bacon, J.R., Davidson, C.M.: Analyst 133 (2008) 25
- 31) De Oliveira, V., Braz, J.: Chem. Soc. 14 (2003) 174

- 32) Silva, M.V., Costa, F.W., Visentajner, V., Souza, E.N., Oliveira, C.C.: *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1045
- 33) Hair, J., Black, W., Babin, B., & Anderson, R. (2010). *Multivariate Data Analysis - A Global Perspective*. New Jersey: Pearsib.
- 34) Kadović, M., Knežević: *Teški metali u ekosistemima Srbije*, Finegraf, Beograd (2002)
- 35) Goletić, Š.: *Teški metali u okolišu*, Univerzitet u Zenici (2005) p. 1
- 36) Adriano, D.C.: *Terrestrial Environments*, University of Georgija, USA (2001)
- 37) Pokaeo, O.: The potential use of eucalyptus (*Eucalyptus camaldensis* Dehn) for phytoremediation of lead. Faculty of graduate studies, Copyright of Mahidol University (2008), 4
- 38) Dauvalter, W., Rognerud, S.: Heavy metal pollution in sediments of Pasvik River drainage, *Chemosphere* 42 (2001), 9-18
- 39) Chale, F.M.M.: Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissue from Lake Tanganyika. *The Science of the Total Environment* 229 (2002) 115-121
- 40) Akcay, H., Oguz, A. and Karapire, C.: Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menders and Gediz River sediments, *Water Research* 37(17) (2003), 4086-4094
- 41) Prego, J., Cobelo-Garcia, A.: Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula), *Environmental Pollution* 121 (2003), 425-452
- 42) Carrasco, T., Thunberg, J., Ohlander, B., Holmstrom, H.: Sequential extraction of sulfide-rich tailings remediated by the application of fill cover, Kristineberg mine, northern Sweden. *The Science of the Total Environment* 229 (2002), 115-121
- 43) Evans, L.J., Howarth, R.J. and Nombela, M.A.: Metals in the sediments of Ensenada de San Simon (inner Ria de Vigo), Galicia, NW Spain. *Applied Geochemistry* 18 (2003), 973-996
- 44) Morillo, J., Usero, J., Gracia, I.: Heavy metal fractionation in sediments from the Tinto river (Spain), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82(4) (2002), 245-257
- 45) Aboul-Kassim, T.A.T. and Simoneit, B.R.T.: *The Handbook of Environmental Chemistry: pollutant/Solid Phase Interactions Mechanism, Chemistry and Modeling*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5(E) (2001)
- 46) Karlin, D.K.: *Progress in inorganic chemistry*, John Wiley&Sons, inc., Vol. 51. (2003), 85
- 47) Dalmacija, B.: *Izvori zagađenja vodenog ekosistema neorganskim zagađujućim materijama*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs (2008)
- 48) Goodbody and Thomas-Hope, E., *Natural Resource Management for Sustainable Development in the Caribbean*, The Environmental Management Unit (2002), 13-93
- 49) USEPA, *The incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of United States*, EPA 823-R-01-01.U.S. (2001)
- 50) Agbaba, J., and Dalmacija, B. : *Kontrola kvaliteta vode za piće*, Univerzitet Novi Sad (2006), 197-251
- 51) Geffard, A., His, E., Budyinski, H.: Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine pollution Bulletin* 46 (4) (2003), 481-490
- 52) Kim, B., Church, M.T.: Wet deposition of trace elements and radon daughter systematics in the south and equatorial Atlantic atmosphere, *Global biogeochemical cycles*, Vol. 16, No. 3, 19 (2002)
- 53) Hlavay, V., Prohaska, T., Weisy, M., Wenzel, W.W., Stinngeder, G.J.: Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry* 76(2) (2004), 415-442
- 54) Lollar, S.B.: *Environmental geochemistry*, Elsevier the Netherlands (2005), 67-107
- 55) Dalmacija, B.: *Procena potencijala remedijacije sedimenata kontaminiranog metalima primenom imobilizacionog agensa*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet (2010)
- 56) Pfenndt, P.: *Interakcije prirodnih organskih materija u ekosistemu*, Prirodne organske materije u vodi, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad (2002), 51-73
- 57) Kuang-Chung, Y., Li-Jyur, T., Shih-Hsiung, C., Shien-Tsang, H.: Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water research* 35(17) (2001) 4086-4096

- 58) Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F. and Szymczak, R.: Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading, *Environment International* 1058 (2003), 1-11
- 59) Arsenijević, S.R.; Hemija opšta i neorganska, Beograd: Partenon (2001)
- 60) Mokranjac, M.: Toksikološka hemija, Beograd (2001)
- 61) Barbante, C., Turetta, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Hong, S., Candelone, J.P., Van de Velde, K., Boutron, F.C.: Trace element determination in polar snow and ice. An overview of the analytical process and application in environmental and paleoclimatic studies. (In: *Environmental Contamination in Antarctica*, S., Caroli, P., Cescon and D.W.H., Walton) Elsevier Science, UK (2001), 55-82
- 62) Cakić, M., Veljković, V., Lazić, M., Savić, D., Nikolić, D., Todorović, Z., Zavargo, Z.: European Union Oriented Environmental Management Courses, Tempus IB-JEP 19020, Tehnološki fakultet, Leskovac (2004)
- 63) Dixit, S., and Tiwari, S.: Impact Assessment of Heavy Metal Pollution of Shahpura Lake, Bhopai, India, *In. J. Environ. Res.*, 2 (1) (2008), 37-42
- 64) Olberg, C.R., Stammer, M., A new organo-lead (II) complex, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 26 (2003), 565-570
- 65) Spencer, L.K. and MacLoud, L.C.: Distribution and partitioning of heavy metals in estuarine sediment cores and implications for the use of sediment quality standards, *Hidrology and Earth System Sciences*, 6(6) (2002) 989-998
- 66) Wasay, A.S., Parker, J.W. and VanGeel, J.P: Removal of Lead from a Calcareous Soil by Chloride Complexation, *Soil and Sediment Contamination*, 11(6) (2002) 841-859
- 67) Ortega, L.: Utilisation des technologies membranaires dans le cadre de la décontamination des sols pollués par les métaux toxiques, Montreal (2007), 9-13*
- 68) Miretzky, P., and Fernandez-Cirelli, A.: Phosphates for Pb immobilization in soils, a review *Environ. Chem. Lett. Springer* (2007)
- 69) Murko, S., Milačić, R., Veber, M. and Ščančar, J.: Determination of Cd, Pb and As in sediments of the Save River by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Serb. Chem. Soc.* 75(1) (2010), 113-128
- 70) Xiangdong, L., Zhenguo, S., Wai, W.H.O. and Yok-Sheung, L.: Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 42, Issue 3 (2001), 215-223
- 71) Yunus, K., Ahmad, W.S., Chuan, M.O., Bidai, J.: Spatial Distribution of Lead and Copper in the bottom Sediments of Pahang River Estuary, Pahang, Malaysia, *Sains Malaysiana* 39(4) (2010) 543-547
- 72) Dong, M.Y., Nelson, L.W., Shuler, L.M., Ghiorse, C.W.: Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coating as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides, *Water Research*, Vol. 34, Issue 2 (2000), 427-436
- 73) Fan, M., Boonfueng, T., Xu, Y., Tyson, T.A.: Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings, *J. Colloid Interface Sci.* 281(1) (2005) 39-48
- 74) Benavides, M.P., Gallego, S.M., Tomaro, M.L., Cadmium toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17 (2005) 21-34
- 75) Morrow, H.: The Release of Cadmium Due to Corrosion From Anthropogenic Source, UNECE Workshop on Release of Heavy Metals Due Corrosion of Materials, Munich, Germany, (2003) 2
- 76) Li, L., Xi-Bai, Z., Ling-Yu, B., Xu-Rong, M., Jia-Bo, Y., Liu-Jie, H.: Cadmium Accumulation in Vegetable Plantation Lands under Protected Cultivation: Case Study, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Taylor&Francis, Vol 40 (2009) 2169-2184
- 77) Johannesson, M.: A Review of Risks Associated to Arsenic, Cadmium, Lead, Mercury and Zinc. The Market Implication of Integrated Management of Heavy Metals Flows for Bioenergy use in the European Union Thermie STR/1881/98-SE, Kalmer University, Sweden (2002)
- 78) Maloney, F.: Influence de paramètres physico-chimiques (dureté, pH et présence d'un agrnt chélateur, l'EDTA) sur la réponse toxique au cadmium de l'algue verte d'eau douce *Pseudokirchneriella subcaitata*, Quebec (2007) 4-12

- 79) Rodić, M., Vidović, M., Mirkov, Ž., Čupić, S.: Heavy metals in aerosediments, soil and plants, Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Symposium Proceedings, Prague, manuscript 907 (2000)
- 80) Lares, L.M., Marinone, G.S., Rivera-Duarte, I., Beck, A., Sanudo-Wilhelmy, S.: Spatial Variability of Trace Metals and Inorganic Nutrients in Surface Waters of Todos Santos Bay, Mexico in the Summer of 2005 During a Red Tide Algal Bloom, *Arch Environ Contam Toxicol*, Springer (2008), 707-716
- 81) Hermann, R and Neumann-Mahlkau, P.: The mobility of zinc, cadmium, copper, lead, iron and arsenic in ground water as a function of redox potential and pH, *Sci. Total Environ.* 43 (2003) 1- 12
- 82) Chongprasith, P., Utoomprurkpon, W., Rattikhansukha, C.: Asean marine water quality criteria for cadmium, ASEN-Canada CPMS – II, Cooperative Programme on Marine Science, VII (2004), 1-64
- 83) Hansen, M.A. and Van Afferden, M.: Modeling cadmium concentration in Water of Lake Chapale, Mexico, *Aquatic sciences-research across boundaries*, Vol. 66, No. 3 (2003), 266-273
- 84) Erdogan, M.: Monitoring and Statistical Assessment of Heavy Metal Pollution in Sediments Along Izmir bay using ICP-MS, Institute of Technology, Izmir (2009), 1-5
- 85) Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.F.: *Applied Geochemistry* 17 (2002), 517-568
- 86) Ngam, C., and Meyer, L.M.: Arsenic Adsorption and Desorption in Storrie Lake Sediments, WRII Grant (2008)
- 87) Stanić, A., Jovanić, S., Marjanović, N.: Primena L-askorbinske kiseline u specijaciji arsena u vodi za piće, *Zaštita voda*, Zbornik radova, Tara (2009) p. 435-441
- 88) DG Environment, Ambient Air Pollution by As, and Ni Compounds, DG Environment European Commission (2000)
- 89) Mondal, B., P., Balomajumder, C., Mohanty, B.: A laboratory study for the treatment of arsenic, iron and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon, Effects of shaking time, pH and temperature, *Journal of Hazardous material* (2007), 420-426
- 90) Jasin, D.: Uklanjanje prirodnih organskih materija iz vode anjonskim jonoizmenjivačkim smolama, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad (2003)
- 91) Bjelić M., Miljković, A., Damljanov, U., Vujić, Đ., Orčić, D., Čanadi, S. : Prikaz sadržaja arsena u vodama za piće opštine Kula, *Kvalitet voda* br. 4 (2006), 17-18
- 92) Poznanović, M., Popović, Lj., Manojlović, D.: Domaća i međunarodna regulativa u pogledu sadržaja arsena u vodi za piće na primeru izvora Sakinac (Avala), *Zaštita voda*, Zbornik radova, Tara (2009), 467-472
- 93) Ngam, C., Wang, J. and Shraim, A.: A global health problem caused by arsenic from natural source, *Chemosphere* 52 (2003), 1353-1359
- 94) Newman, D.K.: Arsenic, *Encyclopedia of Microbiology*, Academic Press 1 (2000), 332-338
- 95) Liu, X.S., Athar, M., Lippai, I., Waldren, C., Hei, K.T.: Induction of oxyradicals by arsenic: Implication for mechanism of genotoxicity, *Pacific Northwest Research Institute, Settle*, Vol. 98, No.4 (2001) 1643 - 1648
- 96) Tušek, T.: Odabrana poglavlja iz animalne fiziologije i toksikologije (2007), 47-56, www.vgok.hr/novostip/27/1024-100.ppt
- 97) Griesbauer, L.: Methylmercury Contamination in Fish and Shellfish, *CSA, Discovery* (2007), 1-9
- 98) Agbaba, J.: Abiotički i biotički procesi transporta i transformacije metala u sistemu voda/sediment, *Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad*, (2008)
- 99) Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Miler, C.I.: Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic systems (In: *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Metals*, ACS Symposium Series 835; Cai Braids OC, Eds.; American Chemical Society, Washington, DC (2003), 262-297
- 100) Montgomery, S., Lucotte, M. & Rheault, I.: Temporal and spatial influences of flooding on dissolved mercury in boreal reservoirs. *Sci. Total Environ.* 260 (2000), 147-157
- 101) Ullrich, S.M., Tanton, T.W. & Abdrashitova, S.A.: Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit.Rev.Environ. Sci. Technol.* 31 (2001) 241-293

- 102) Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater” 15th Edition, 1980, APHA-AWWA-WPCF, American Public Health Association, Washington, DC 20005
- 103) Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater” 15th Edition, 1980, APHA-AWWA-WPCF, American Public Health Association, Washington, DC 20006
- 104) Official methods of analysis of the association of official analytical chemist – AOAC – fourteenth edition, Arlington, Virginia, 1984
- 105) Određivanje sadržaja metala metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
- 106) Pantović, M., Džamić, R., Petrović, M.: Određivanje lakopristupačnog fosfora AL - metodom po Egner-Riehm, Praktikum iz agrohemije, Poljoprivredni fakultet u Beogradu, Zemun, 1996.
- 107) “Ispitivanje i melioracije zasoljenih i zaalkaljenih zemljišta”, Naučna knjiga, Beograd, 1996
- 108) Određivanje sadržaja nitratnog oblika azota po N-min metodi po Scharpf-y i Wermann-y, S. Manojlović i saradnici, Praktikum iz Agrohemije, Novi Sad, 1995
- 109) Metoda-SR PS ISO 14870 2004, Ekstrakcija elemenata u tragovima puferovanim rastvorom DTPA
- 110) EPA method 3052, <http://www.caslab.com/EPA-method>
- 111) „Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i tokovima za njihovo dostizanje” („Službeni glasnik RS“ br. 50/12)
- 112) „Pravilnik o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda” (“Sl. glasnik RS“, br. 74/2011)
- 113) Radenković, Z., Zorić, M., Vasiljević, M.: Elaborat o zonama sanitarne zaštite akumulacije “Vrutci”, Institut za vodoprivredu “Jaroslav Černi” Beograd (2014) 1- 44.

PRILOG

PRILOG I



Slika 32: Vrutci - brana¹¹³



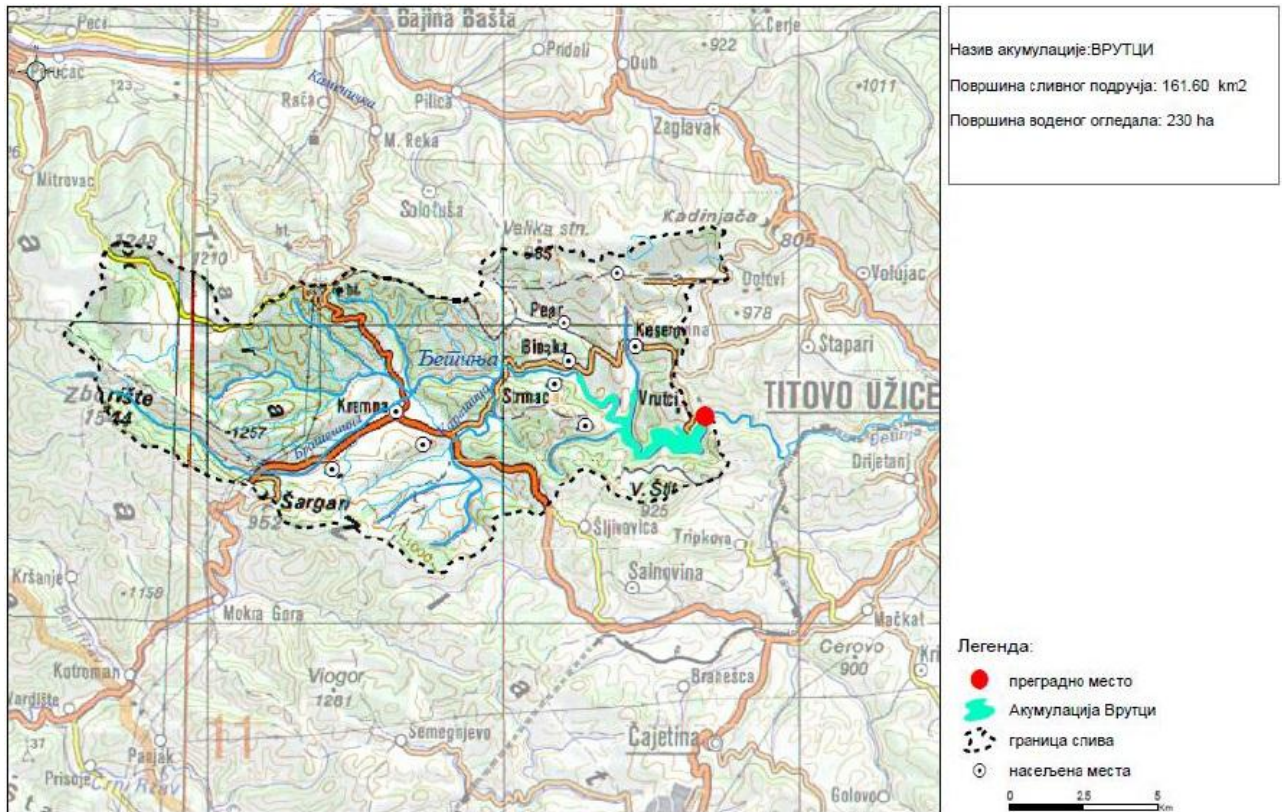
Slika 33: Zagađivači akumulacije – mini deponija i naselje u užoj zoni sanitarne zaštite



Slika 34: *Planktothrix rubescens* u vodi, na kamenu i drvetu u akumulaciji Vrutci, decembar 2013.



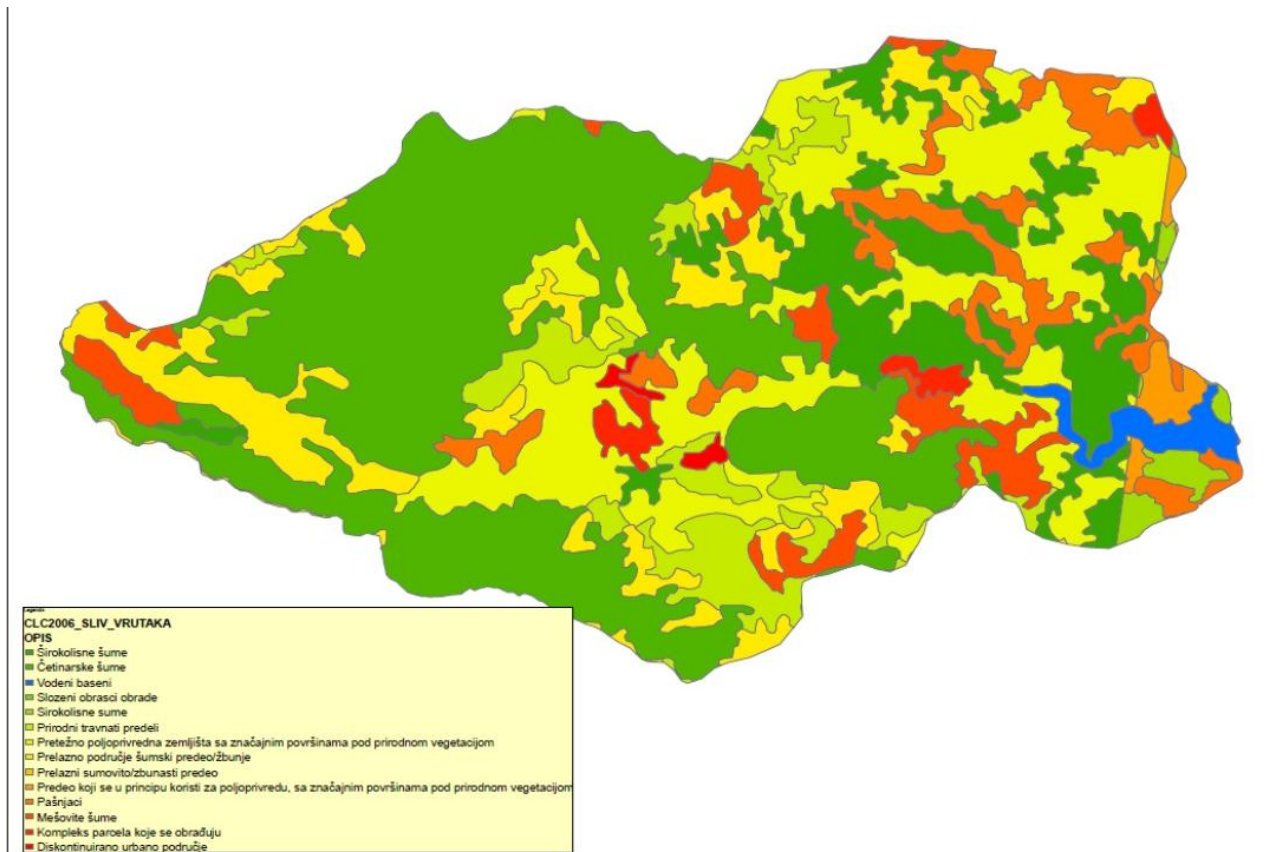
Slika 35: Pokrivenost teritorije Grada Užica vodovodnim sistemom koji se snabdeva vodom iz Vrutaka ¹¹³



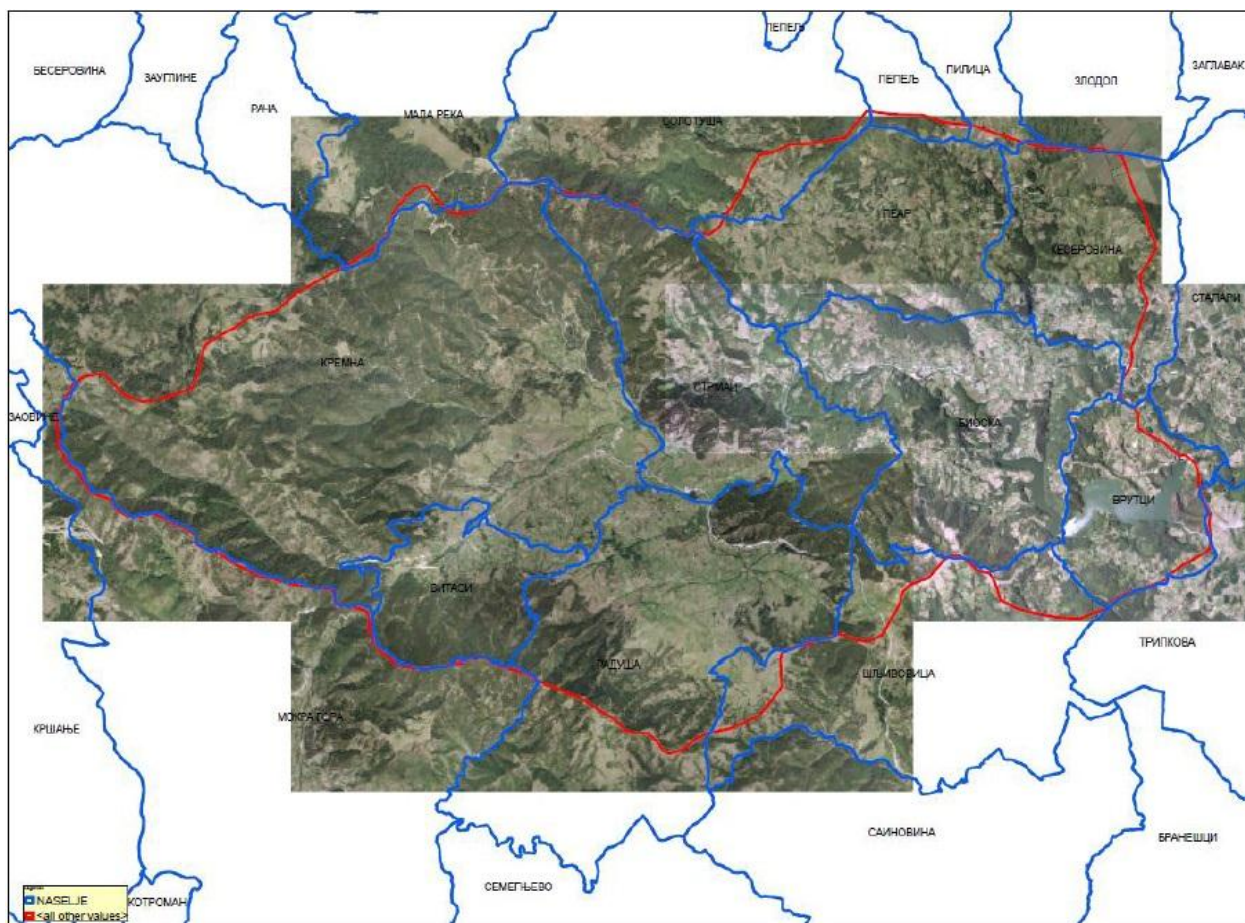
Slika 36: Geografski položaj Akumulacije Vrutci ¹¹³



Slika 37: Akumulacija Vrutci sa okolnim selima ¹¹³



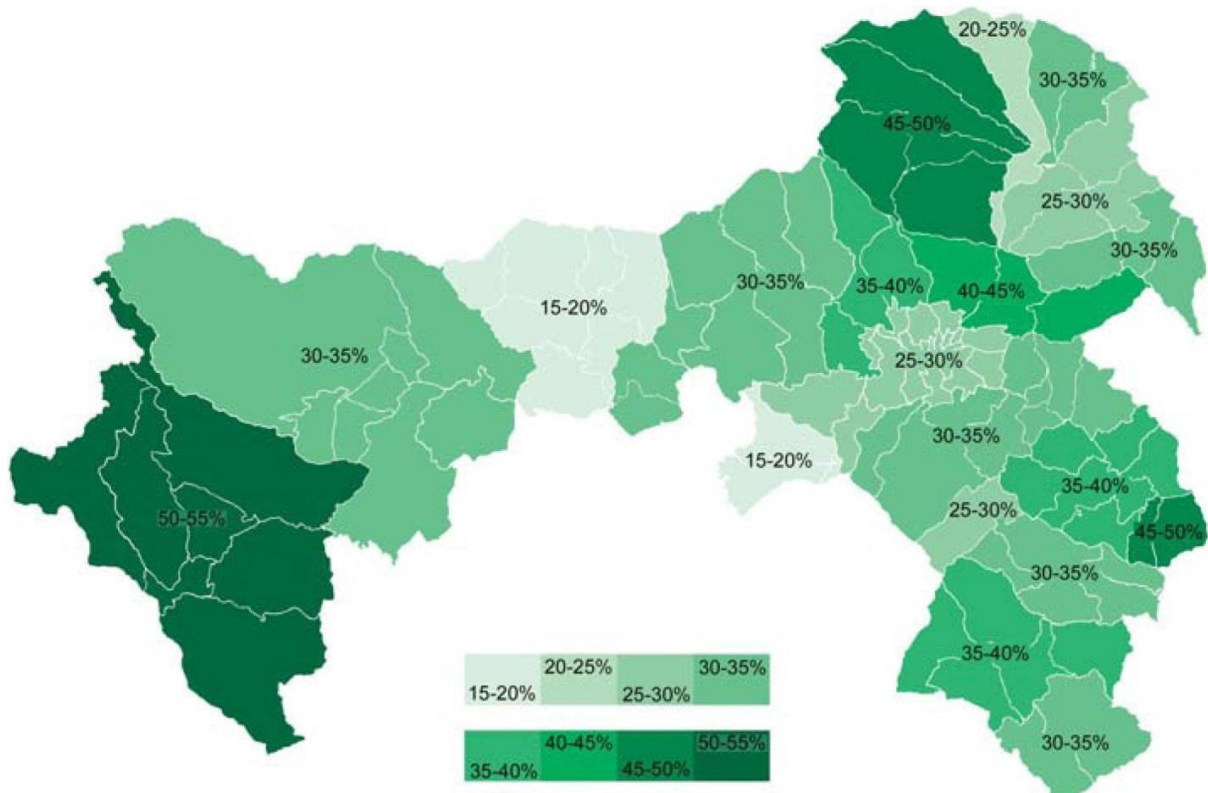
Slika 38: Korišćenje prostora u slivu akumulacije Vrutci ¹¹³



Slika 39: Sliv akumulacije Vrutci i teritorije naselja ¹¹³



Slika 40: Podbranska hidroelektrana ¹¹³



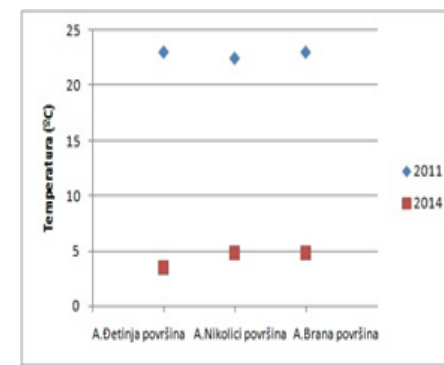
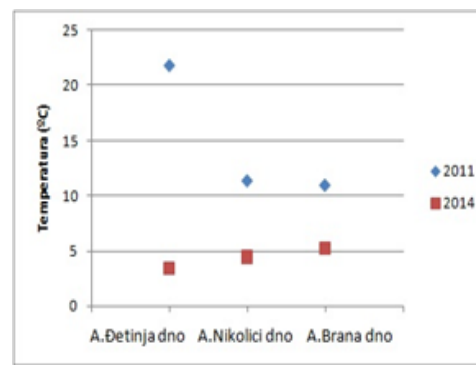
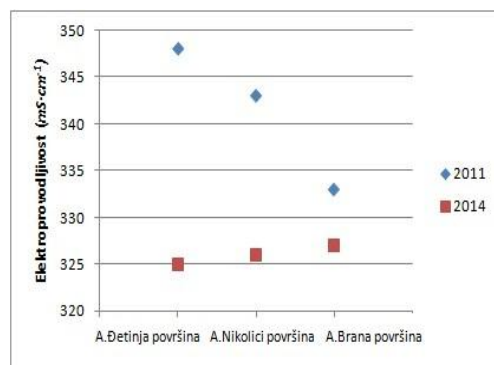
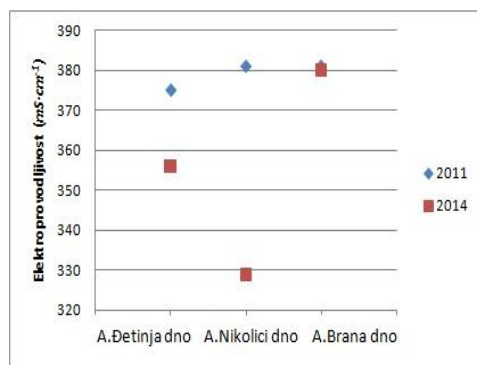
Slika 41: Šumski fond u slivu akumulacije Vrutci ¹¹³

PRILOG II

Tabela 23: Vrednost fizičko-hemijskih parametara vode na različitoj dubini u akumulaciji Vrutci, januar 2014.

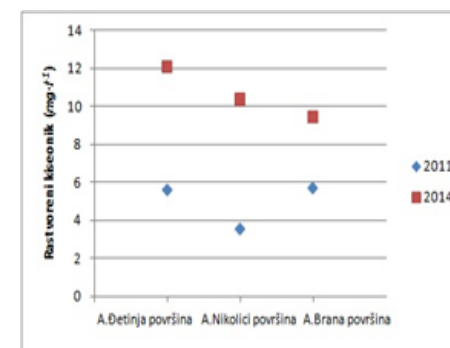
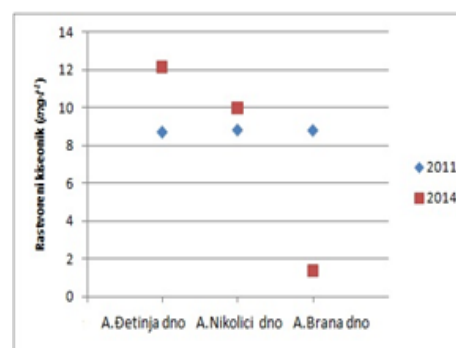
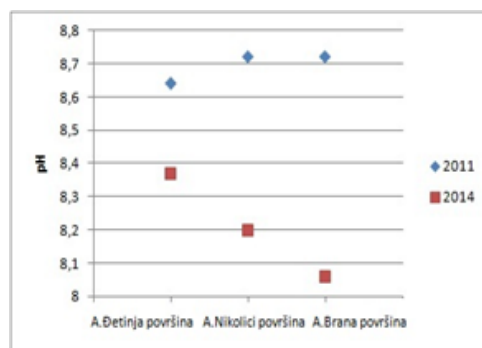
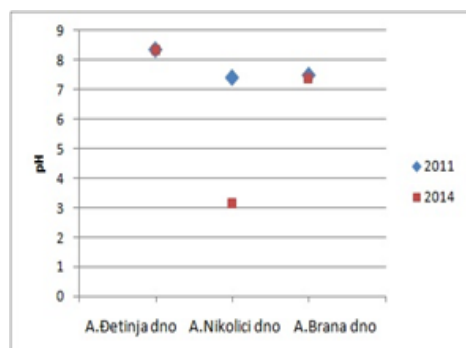
Mesto uzorkovanja vode	Dubina (m)	t vode (°C)	Mutnoća (NTU)	Electroprovodljivost (S·cm ⁻¹)	pH	Koncentracija kiseonika		(mg·l ⁻¹)			(mg·l ⁻¹)		Utrošak KMnO ₄ (mg·l ⁻¹)
						(mg·l ⁻¹)	Saturacija (%)	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Ukupni N	PO ₄ ³⁻	Ukupni P	
Đetinja		0,50	0,58	379	8,64	13,29	98,1	0,09	0,46	0,55	0,01	0,03	11,69
Omar	0,0	3,50	4,62	325	8,37	12,07	97,4	0,06	0,27	0,33	0,01	0,04	17,38
	4,0	3,50	3,51	356	8,36	12,17	97,3	0,07	0,42	0,49	0,01	0,04	15,80
Nikolići	0,0	4,75	4,92	326	8,20	10,37	88,7	0,07	0,10	0,17	0,01	0,04	18,01
	1,0	4,75	3,97	325	8,16	10,54	89,4	0,08	0,28	0,36	0,01	0,04	17,69
	3,0	4,75	3,48	322	8,12	10,55	89,4	0,06	0,28	0,33	0,01	0,04	17,69
	6,0	4,50	3,40	325	8,14	10,71	90,2	0,06	0,30	0,36	0,01	0,04	17,38
	11,0	4,50	5,50	325	8,13	10,99	92,6	0,06	0,31	0,37	0,01	0,05	17,38
	17,0	4,50	3,77	327	8,16	10,27	86,6	0,18	0,24	0,42	0,01	0,07	20,07
	23,0	4,50	7,72	322	8,14	9,98	84,1	0,08	0,17	0,25	0,01	0,07	20,22
	29,0	4,50	5,87	329	8,13	10,00	80,5	0,13	0,19	0,33	0,01	0,07	20,43
brana	0,0	4,80	5,51	327	8,06	9,47	81,1	0,09	0,22	0,32	0,01	0,07	23,38
	1,0	4,80	5,17	325	8,06	9,56	81,9	0,11	0,26	0,37	0,01	0,07	24,33
	3,0	4,80	5,02	324	8,04	9,43	80,0	0,10	0,27	0,37	0,01	0,07	22,12
	7,0	4,80	3,94	325	8,03	9,34	78,6	0,10	0,28	0,39	0,01	0,07	22,43
	13,0	4,90	4,60	326	8,03	9,34	79,4	0,13	0,27	0,41	0,01	0,07	23,38
	20,0	4,90	3,21	328	8,03	9,53	81,1	0,21	0,22	0,43	0,00	0,05	19,90
	28,0	4,90	3,23	329	8,00	9,30	79,1	0,39	0,22	0,61	0,00	0,06	19,27
	33,0	4,90	3,14	334	7,87	9,04	76,9	0,41	0,22	0,61	0,00	0,05	18,96
	38,0	5,50	4,07	371	7,46	1,39	11,9	1,02	0,00	1,04	0,01	0,09	19,59
	44,0	5,25	5,09	380	7,40	1,39	11,8	1,20	0,00	1,29	0,03	0,11	18,32

PRILOG III



a)

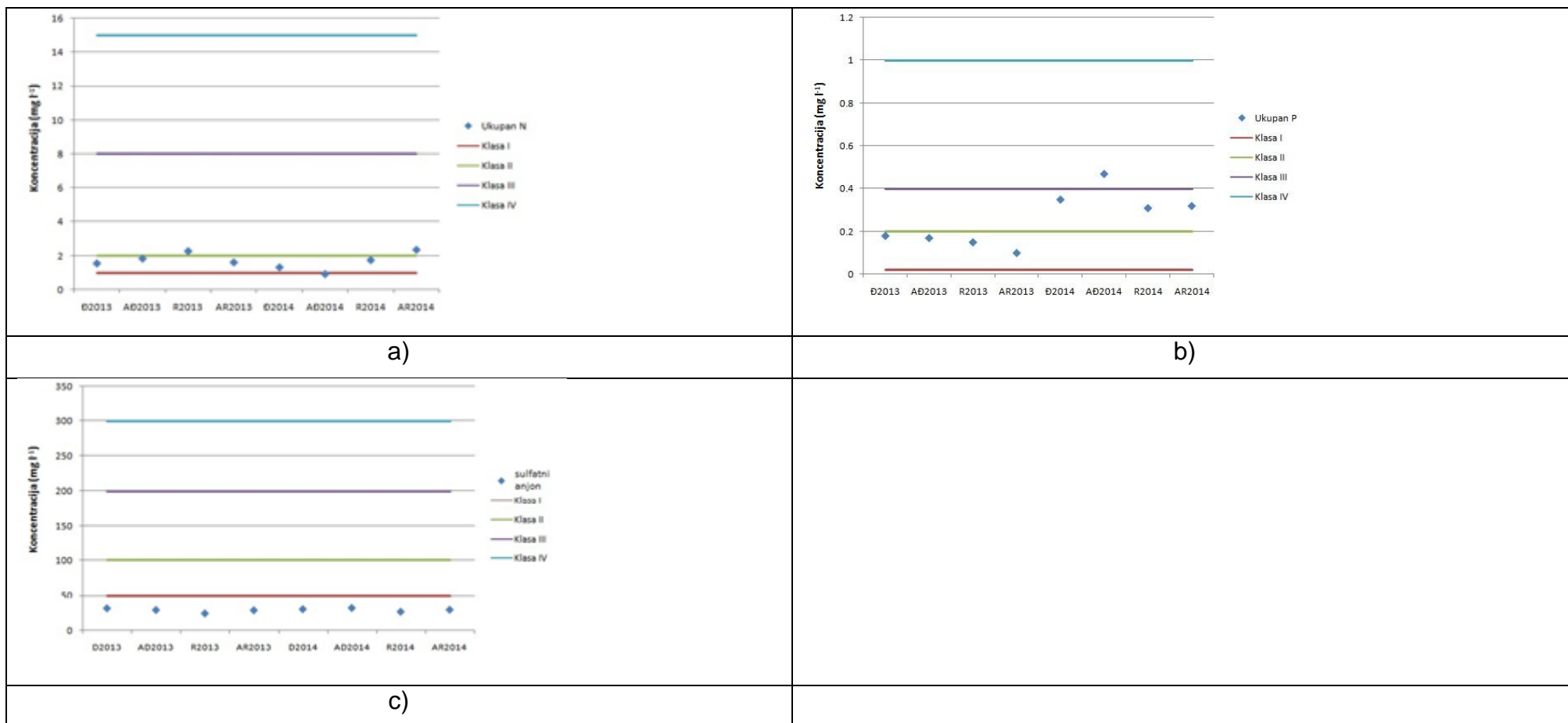
c)



b)

d)

Slika 42: Vrednost fizičkih parametara vode: a) elektroprovodljivost, b) pH, c) temperatura, d) rastvoreni kiseonik na lokalitetu Đetinja, Nikolici i Brana u 2011/ 2014.



Slika 43: Koncentracija ukupnog azota, fosfora i sulfata u vodi u 2003/14. god. a) ukupan N, b) ukupan P i c) sulfati

PRILOG IV

Tabela 24 : Vrednosti fizičko-hemijskih parametara za dendogram 1

MESTO	NH ₄ ⁺	Saturacija	Koncentracija O ₂	pH	UKUPNI_N	Dubina	NO ₃ ⁻	UKUPNI_P	Elektroprovodljivost
Brana 2	0,11	81,9	9,56	8,06	0,37	1	0,26	0,07	325
Brana 3	0,1	80	9,43	8,04	0,37	3	0,27	0,07	324
Brana 1	0,09	81,1	9,47	8,06	0,32	0	0,22	0,07	327
Brana 4	0,1	78,6	9,34	8,03	0,39	7	0,28	0,07	325
Brana 5	0,13	79,4	9,34	8,03	0,41	13	0,27	0,07	326
Nikolici 6	0,18	86,6	10,27	8,16	0,42	17	0,24	0,07	327
	0,118333	81,26667	9,568333	8,063333	0,38	6,833333	0,256667	0,07	325,6667
Nikolici 7	0,08	84,1	9,98	8,14	0,25	23	0,17	0,07	322
Nikolici 8	0,13	80,5	10	8,13	0,33	29	0,19	0,07	329
Brana 7	0,39	79,1	9,3	8	0,61	28	0,22	0,06	329
Brana 8	0,41	76,9	9,04	7,87	0,61	33	0,22	0,05	334
Brana 6	0,21	81,1	9,53	8,03	0,43	20	0,22	0,05	328
	0,244	80,34	9,57	8,034	0,446	26,6	0,204	0,06	328,4
Nikolici 2	0,08	89,4	10,54	8,16	0,36	1	0,28	0,04	325
Nikolici 3	0,06	89,4	10,55	8,12	0,33	3	0,28	0,04	322
Nikolici 4	0,06	90,2	10,71	8,14	0,36	6	0,3	0,04	325
Nikolici 5	0,06	92,6	10,99	8,13	0,37	11	0,31	0,05	325
Omar 1	0,06	97,4	12,07	8,37	0,33	0	0,27	0,04	325
Nikolici 1	0,07	88,7	10,37	8,2	0,17	0	0,1	0,04	326
	0,065	91,28333	10,87167	8,186667	0,32	3,5	0,256667	0,041667	324,6667
Djetinja	0,09	98,1	13,29	8,64	0,55	0	0,46	0,03	379
Omar 2	0,07	97,3	12,17	8,36	0,49	4	0,42	0,04	356
	0,08	97,7	12,73	8,5	0,52	2	0,44	0,035	367,5
Brana 9	1,02	11,9	1,39	7,46	1,04	38	0	0,09	371
Brana 10	1,02	11,8	1,39	7,4	1,29	44	0	0,11	380
	1,02	11,85	1,39	7,43	1,165	41	0	0,1	375,5

Tabela 25 : Vrednosti fizičko-hemijskih parametara za dendogram 2

Mesto	Temperatura	Mutnoća	Elektroprovodljivost	Utrosak_KMnO ₄
-------	-------------	---------	----------------------	---------------------------

Brana 6	4,9	3,21	328	19,9
Brana 7	4,9	3,23	329	19,27
Brana 8	4,9	3,14	334	18,96
Nikolici 6	4,5	3,77	327	20,07
Nikolici 3	4,75	3,48	322	17,69
Nikolici 4	4,5	3,4	325	17,38
Nikolici 2	4,75	3,97	325	17,69
	4,742857	3,457143	327,1429	18,70857
Brana 1	4,8	5,51	327	23,38
Brana 2	4,8	5,17	325	24,33
Brana 3	4,8	5,02	324	22,12
Brana 5	4,9	4,6	326	23,38
Brana 4	4,8	3,94	325	22,43
	4,82	4,848	325,4	23,128
Nikolici 1	4,75	4,92	326	18,01
Nikolici 5	4,5	5,5	325	17,38
Nikolici 8	4,5	5,87	329	20,43
Omar 1	3,5	4,62	325	17,38
Nikolici 7	4,5	7,72	322	20,22
	4,35	5,726	325,4	18,684
Brana 9	5,5	4,07	371	19,59
Brana 10	5,25	5,09	380	18,32
Omar 2	3,5	3,51	356	15,8
	4,75	4,223333	369	17,90333
Djetinja	0,5	0,58	379	11,69
	0,5	0,58	379	11,69

Tabela 26 : Vrednosti PO_4^{3-} parametara za dendogram 3

MESTO	PO ₄ ³⁻
Brana 5	0,01
Brana 9	0,01
Djetinja	0,01
Brana 3	0,01
Brana 4	0,01
Brana 1	0,01
Brana 2	0,01
Nikolici 7	0,01
Nikolici 8	0,01
Nikolici 5	0,01
Nikolici 6	0,01
Nikolici 3	0,01
Nikolici 4	0,01
Nikolici 1	0,01
Nikolici 2	0,01
Omar 1	0,01
Omar 2	0,01
	0,01
Brana 7	0
Brana 8	0
Brana 6	0
	0
Brana 10	0,03
	0,03