



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



msc Marko Grgić

**PROCENA REMEDIJACIONOG POTENCIJALA SEDIMENTA
ZAGAĐENOG PRIORITETNIM ORGANSKIM ZAGAĐUJUĆIM
MATERIJAMA**

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2019.

Rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji su dobijeni na katedri za Hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja "Unapređenje tehnologija remedijacije sedimenta u cilju zaštite voda".

Najveću zahvalnost dugujem prof. dr Snežani Maletić, koja je mentor ovog rada, na velikom strpljenju i zalaganju tokom postavke eksperimenata, dobijanju i tumačenju rezultata. Hvala Vam.

Dodatno, zahvalnost dugujem prof. dr Srđanu Rončeviću za saradnju i dragocene savete tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se i prof. dr Boži Dalmaciji i prof. dr Jasmini Agbabi na obezbeđivanju odličnih uslova za moj rad i napredovanje i na ukazanom poverenju.

Zahvaljujem se dr Jeleni Petrović i dr Marijani Kragulj Isakovski na interesovanju za ovaj rad.

Zahvalnost dugujem koleginicama iz laboratorije za gasnu hromatografiju Tamari, Marijani i Jeleni, sa kojima sam provodio najviše vremena, na dragocenim savetima iz oblasti hromatografije.

Zahvalnost dugujem svim koleginicama i kolegama sa departmana na odličnoj saradnji, lepim trenucima i uspomenama svih ovih godina.

Zahvalnost dugujem svojoj porodici naročito mojoj majci Jadranki, mom taji Gojku, braći Milošu i Nemanji na podršci.

Prijateljima i drugaricama koji su bili uz mene i trpeli me i trpe me i dalje dugujem posebnu zahvalnost.

Novi Sad, 2019.

Marko

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opšti deo	3
2.1. Sediment.....	3
2.1.1. Mineralna frakcija sedimenta	3
2.1.2. Organska frakcija sedimenta	4
2.1.3. Mehanizmi sorpcije perzistentnih organskih materija u sedimentu.....	4
2.2. Prioritetne organske zagađujuće supstance	6
2.2.1. Zakonodavni okvir za prioritetne organske zagađujuće supstance.....	7
2.2.1.1. Međunarodni zakonodavni okvir	7
2.2.1.2. Zakonodavni okvir SAD	7
2.2.1.3. Zakonodavni okvir EU	8
2.2.1.4. Zakonodavni okvir Republike Srbije	9
2.2.2. Izabrane prioritetne organske zagađujuće supstance i njihove karakteristike.....	9
2.2.2.1. Pentahlorbenzen	9
2.2.2.2. Heksahlorbenzen	10
2.2.2.3. Trifluralin	12
2.2.2.4. Lindan	13
2.2.2.5. 4-oktilfenol	14
2.2.2.6. 4-nonilfenol	15
2.3. Primena biodostupnosti za procenu rizika zagađenog sedimenta	16
2.3.1. Uticaj sorpcije na biodostupnost organskih zagađujućih supstanci.....	17
2.3.2. Tehnike procene biodostupnosti.....	17
2.3.2.1. Ekstrakcija u prisustvu čvrstog adsorbenta	18
2.3.2.1.1. Čvrsti adsorbent Tenaks	19
2.3.2.1.2. Čvrsti adsorbent XAD-4 smola.....	20
2.3.2.2. Ekstrakcije ciklodekstrinom	20
2.4. Tehnike remedijacije sedimenta	21
2.4.1. In situ tehnike remedijacije sedimenta.....	22
2.4.1.1. Monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja.....	22
2.4.1.2. Unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja	24
2.4.1.3. In situ prekrivanje	24
2.4.1.4. In situ tretman sedimenta	26
2.4.2. Ex situ tehnike remedijacije sedimenta.....	27
2.4.2.1. Fizičko uklanjanje zagađenog sedimenta	28
2.4.2.2. Tretman sedimenta	28
2.4.2.2.1. Biološki tretman sedimenta	29
2.4.2.2.2. Fizičko hemijski i termalni tretmani sedimenta.....	34
2.5. Primena ugljeničnih sorpcionih agenasa u tretmanu kontaminiranog sedimenta	36
2.5.1. Primena aktivnog uglja u tretmanu kontaminiranog sedimenta	37
2.5.2. Primena biougla i humusa u tretmanu zagađenog sedimenta.....	38
3. Eksperimentalni deo	42
3.1. Odabir ispitivanih jedinjenja	43
3.2. Odabir sedimenta	44
3.3. Priprema i karakterizacija sedimenta za eksperiment	45

3.4. Odabir hemijskih agenasa za procenu biodostupnosti odabranih jedinjenja)	47
3.5. Optimizacija parcijalnih metoda ekstrakcije u cilju procene biodostupnosti odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja	48
3.6. Biodegradacioni potencijal odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u sedimentu	50
3.7. Imobilizacija hidrofobnih organskih jedinjenja u sedimentu primenom ugljeničnih agenasa	52
3.8. Hemikalije i materijali	54
4. Rezultati i diskusija.....	55
4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija sedimenta	55
4.2. Optimizacija parcijalnih metoda ekstrakcije u cilju procene biodostupnosti odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja.....	59
4.2.1. Ispitivanje kinetike desorpcije odabranih jedinjenja parcijalnim ekstrakcionim metodama	60
4.2.2. Ispitivanje jednostepene desorpcije odabranih jedinjenja parcijalnim ekstrakcionim metodama	67
4.3. Biodegradacioni potencijal odabranih organskih zagađujućih supstanci u sedimentu.....	70
4.3.1. Potencijal aerobne degradacije zagađujućih supstanci u sedimentu.....	71
4.3.2. Potencijal anaerobne degradacije zagađujućih supstanci u sedimentu	73
4.4. Rezultati imobilizacije prioriternih organskih polutanata u sedimentu primenom ugljeničnih agenasa	79
4.4.1. Karakterizacija sorbenata	79
4.4.2. Dodatak aktivnog uglja	80
4.4.3. Dodatak biougla.....	83
4.4.4. Dodatak humusa	86
4.4.5. Procena efikasnosti imobilizacije odabranih jedinjenja poređenjem njihove biodostupne koncentracije u sedimentu	88
4.4.6. Toksičnost ispitivanih jedinjenja u sedimentu pre i nakon dodatka ugljeničnih sorbenata	95
4.4.6.1. Toksičnost ispitivanih jedinjenja u netretiranom sedimentu	95
4.4.6.2. Toksičnost ispitivanih jedinjenja u sedimentu nakon dodatka ugljeničnih sorbenata	96
4.4.6.3. Fitoekstrakcija perzistentnih organskih polutanata u tretiranom sedimentu	97
5. Zaključak.....	100
6. Literatura.....	102
Prilog 1	127
Prilog 2	129
Prilog 3	145
Biografija	154
Ključna dokumentacijska informacija.....	156

1. Uvod

Ubrzano napredovanje ljudske civilizacije i podizanje životnog standarda je započeto Prvom industrijskom revolucijom krajem 18. veka. Industrijalizovana proizvodnja se do sredine 20. veka odlikovala neodgovornim i neodrživim korišćenjem sirovina kao i nekontrolisanim emitovanjem zagađujućih supstanci u životnu sredinu što je sve uticalo na pojačan antropogeni pritisak na celokupan ekosistem uključujući pored ostalog i akvatične ekosisteme. Akvatični ekosistemi u industrijalizovanim zemljama i zemljama u razvoju su često izloženi brojnim zagađujućim supstancama iz različitih izvora. Oni konstantno prihvataju zagađenje iz izvora kao što su komunalne otpadne vode, bolnice, industrija, poljoprivreda i akcidenti (*Rabodonirina i sar., 2015*). Najproblematičnije zagađujuće supstance iz ovih izvora su perzistentne organske supstance koje pokazuju toksične karakteristike, perzistentnost u životnoj sredini, imaju osobinu biomagnifikacije i bioakumulacije u ekosistemima (*Stigum i sar., 2015; Ashraf, 2017*). Zbog svoje hidrofobnosti perzistentne organske zagađujuće supstance imaju tendenciju da se u akvatičnim ekosistemima vezuju za sedimentnu fazu, gde se zadržavaju dugi niz godina i predstavljaju izvor sekundarnog zagađenja.

Sedimentna faza je zemljišna faza akvatičnih ekosistema koja se, iako poseduje većinu karakteristika zemljišta, mora posmatrati kao posebna celina sa svojim osobenostima koja je razlikuju od zemljišta. Sedimentna faza se ponaša i kao skladište i kao izvor organskog ugljenika i antropogenih zagađujućih supstanci u vodenim ekosistemima kroz mehanizme prihvatanja i otpuštanja velikih količina organske materije (*He i sar., 2016*). Ovi mehanizmi razmene uključuju biogeohemijску transformaciju, adsorpciju, desorpciju, agregaciju i disoluciju (*Aufdenkampe i sar., 2001; Komada i Reimers, 2001; Accornero i sar., 2002; Kleber i sar., 2007; Kang i Xing, 2008; von Wachenfeldt i Tranvik, 2008*). Ovi mehanizmi razmene igraju ključnu ulogu u kruženju organske materije (*Chen i sar, 2015*) i biodostupnosti zagađujućih supstanci (*Eriksson i sar., 2004*). Distribucija ovih jedinjenja u sistemu voda-sediment zavisi od osobina hidrofobnih jedinjenja, osobina sedimenta i kontaktnog vremena. Opšte je poznato da se hidrofobna organska jedinjenja nakon dospevanja na sediment mogu dislocirati u mikropore ili ireverzibilno vezivati za čestice sedimenta. Prema tome, biodostupnost ovih jedinjenja će se smanjivati tokom vremena, dok ukupna koncentracija u sedimentu ostaje ista (*Wong i Bidleman, 2010*). Smatra se da samo biodostupna frakcija ovih jedinjenja, tj., frakcija polutanta koja se može desorbovati sa sedimenta, lako podleže procesima bioakumulacije, biosorpcije i transformacije u prisustvu različitih organizama. Iz tog razloga je evaluacija biodostupne frakcije zagađujućih supstanci prisutnih u sedimentu od izuzetne važnosti. Postoji veliki broj bioloških i hemijskih metoda za predviđanje potencijalno biodostupne frakcije zagađujućih materija. Za razliku od bioloških testova koji su pouzdani ali i veoma dugotrajni i komplikovani primenom hemijskih testova se veoma brzo dolazi do podataka da li je neki sediment potencijalno toksičan, kao i da li je njegova remedijacija potrebna i kada je ona završena. Međutim, jedinjenja na kojima su do sada najčešće vršena ispitivanja su policiklični aromatični ugljovodonici. Iz ovih razloga je neophodan razvoj i optimizacija metoda za određivanje biodostupnosti šireg opsega jedinjenja.

Za rešavanje problema sedimenata zagađenog organskim zagađujućim supstancama primenjuju se različite remedijacione tehnike. Primena bioloških (bioremedijacionih) remedijacionih tehnika tretmana je od velikog interesa, s obzirom da je njihov glavni cilj prevođenje toksičnih organskih zagađujućih materija u netoksične produkte kao što su ugljen-dioksid i voda. Njihova primena za remedijaciju sedimenata zagađenih prioritetnim

organohalogenim zagađujućim materijama je do sada bila relativno ograničena, zbog njihove perzistentnosti (Perelo, 2010). Međutim, posljednjih godina istraživanja su pokazala da se ova jedinjenja mogu u nekoj meri razgraditi i transformisati, kako u aerobnim tako i u anaerobnim uslovima (Nyholm i sar., 2010; Hoa Duan i Adrian, 2013; Uhlak i sar., 2014; Yan i sar., 2015).

Drugi pravac rešavanja problema sedimenata zagađenih prioriternim organskim zagađujućim supstancama fokusiran je na ispitivanje uloge koju ugljenikom bogati sorbenti imaju na njihovu sudbinu u sedimentu, kao i na koji način oni mogu biti iskorišćeni za svrhe remedijacije (Chai i sar., 2012; Abel i sar., 2017; Hua i sar., 2017; Kah i sar., 2017). Prednost ove tehnike se ogleda u mogućnosti njene primene kao *in situ* tehnike kada je zagađena velika količina sedimenta/zemljišta, ali i kao *ex situ* tehnike čijom se primenom omogućava lakše i bezbednije deponovanje ovakvih sedimenata. Efikasnost ovog tretmana pokazana je kroz niz laboratorijskih testova koji su obuhvatali tretman obalskog sedimenta (Cho i sar., 2007; Cho i sar., 2009; Cho i sar., 2012), sedimenta dna (Beckingham i Ghosh, 2011) i dubinskog sedimenta (Cornelissen i sar., 2011) kao i kolonske eksperimente (Zimmerman i sar., 2004; 2005; Tomaszewski i sar., 2007; Choi i sar., 2013; Choi i sar., 2014). Kao adsorpciona sredstava za ovu svrhu primenjuju se različiti ugljenikom bogati sorpcioni agensi, a u najvećoj meri ispitan je aktivni ugalj (Chai i sar., 2012; Abel i sar., 2017; Hua i sar., 2017; Kah i sar., 2017). Međutim, za većinu organohalogenih jedinjenja, kao i jedinjenja alkil fenola postoji relativno ograničen broj podataka u ovom polju. Takođe, evidentan je i nedostatak podataka o uticaju vremena i starenja na ove tretmane kako bi se procenila dugoročna efikasnost tretmana što predstavlja izazov.

U skladu sa gore navedenim istraživanja u ovoj tezi imaju za cilj da doprinesu boljem razumevanju ponašanja i sudbine prioriternih organskih zagađujućih materija u sistemu sediment/voda, sa aspekta procene njihove biodostupnosti i potencijala za remedijaciju putem njihovog uklanjanja ili prevođenja u netoksičan oblik biološkim i/ili fizičko-hemijskim tehnikama. Specifični ciljevi istraživanja su:

1. Optimizacija i odabir hemijskih testova koji daju brz odgovor na pitanje da li je neka organska zagađujuća supstanca biodostupna i u kojoj meri. U okviru ovoga ispitane su metode procene potencijalne biodostupnosti odabranih prioriternih organskih zagađujućih supstanci (pentahlorbenzena, heksahlorbenzena, lindana, trifluralina, 4-oktilfenola i 4-nonilfenola) testovima desorpcije primenom različitih čvrstih sorbenata (smola XAD-4 i Tenaks) kao i rastvora ciklodekstrina (2-hidroksipropil- β -ciklodekstrin, β -ciklodekstrin i metil- β -ciklodekstrin).
2. Procena biodegradacionog potencijala odabranih prioriternih organskih zagađujućih materija u sedimentu za svrhu ispitivanja mogućnosti primene tretmana sedimenta tehnikom bioremedijacije kao jedne od najzelenijih i ekonomski najprihvatljivijih tehnika. U cilju određivanja optimalnih uslova bioremedijacije, biodegradacija organskih zagađujućih materija u sedimentu je ispitana u različitim aerobnim i anaerobnim uslovima uz optimizaciju uslova putem biostimulacije i bioaugmentacije.
3. Ispitivanje potencijala primene agenasa bogatih ugljenikom, u cilju lokalne promene geohemijskih osobina sedimenta za svrhu imobilizacije i sekvestracije odabranih organskih zagađujućih materija u sedimentu. Potencijal remedijacije sedimenta dodatkom ugljeničnih materijala je ispitan sa aspekta odabira ugljeničnih sorpcionih agenasa (aktivni ugalj, biougalj i humus); određivanja optimalne količine materijala; ispitivanja dugoročnih i kratkoročnih efekata dodatka ovih agenasa na biodostupnost organskih zagađujućih materija kako bi se ispitaio efekat starenja i toksičnosti dobijenih smeša.

2. Opšti deo

2.1. Sediment

Sediment je po definiciji esencijalna, dinamička čvrsta komponenta svih vodenih ekosistema koja, zbog snažno izražene tendencije vezivanja zagađujućih materija, predstavlja rezervoar toksičnih i perzistentnih jedinjenja primarno antropogenog porekla (*Službeni glasnik RS 50/12*).

Sedimenti se sastoje od heterogene smeše organskih i neorganskih čestica koje se transportuju vodom, ledom i vetrom i koja se gravitacijom deponuje u akvatičnim sistemima (*Reis i sar., 2007*). U vodotocima sediment nastaje od čestica tla koje nastaju erozijom, odnosno spiranjem zemljišta, i od čestica eolskog nanosa koje dejstvom vetra dospevaju u vodena tela. Sediment može da nastane od čestica koje dospevaju zajedno sa otpadnim vodama iz naselja i industrije ili nastaju pri mikrobiološkoj razgradnji zagađenja koje je dospelo u vodotoke. Dodatno, sediment takođe može nastati procesom raspadanja akvatične i eutrofizacijom nastale obalske vegetacije i nagomilavanjem čvrstog otpada koji se neodgovorno ubacuje u vodotokove (*Dalmacija, 2012*).

Biološki najaktivniji sloj sedimenta koji se ponaša kao stanište za živi svet koji živi na površini sedimenta ili u njemu, a takođe se ponaša i kao substrat za vodene biljke je gornji sloj odnosno, prvih 10 cm dubine sedimenta (*Nybohm, 2015*).

Zahvaljujući mineralnim i organskim materijama koji su primarni konstituenti sedimenta, površina sedimenta ima takve hemijske i strukturne osobine koje omogućavaju sorpciju različitih neorganskih i organskih zagađujućih supstanci. Ova osobina sedimenta je veoma važna kada se sediment posmatra sa aspekta zaštite životne sredine i potencijala remedijacije, pošto je većina perzistentnih organskih jedinjenja hidrofobna i zahvaljujući ovoj osobini imaju tendenciju vezivanja za čestice sedimenta umesto da su rastvorene u vodi.

2.1.1. Mineralna frakcija sedimenta

Neorgansku frakciju sedimenta čine minerali gline (npr. kaolinit, smektit, hlorit) i drugi alumosilikati (npr. zeoliti, kvarc, feldspar), kalcijum-karbonat (npr. kalcit, dolomit) i minerali gvožđa (npr. getit, hematit, magnetit, siderit, pirit).

Glina poseduje mali prečnik čestica, koji obezbeđuje veliku specifičnu površinu, pa se frakcija gline smatra veoma važnom hemijski aktivnom komponentom površine većine čvrstih faza u procesima sorpcije, desorpcije i površinske katalize. Površina gline ima polarnu i jonsku prirodu zbog negativnog naelektrisanja koje potiče od nezasićenih valenci na ivicama kristalne rešetke slojevitih silikata i hidroksida aluminijuma, disocijacije hidroksilnih grupa i izomorfne supstitucije (Al^{3+} se u kristalnoj rešetki zamenjuje sa Si^{4+} , dok Fe^{2+} i Mg^{2+} zamenjuju Al^{3+}). Polarna i jonska priroda ovih površina prouzrokuje privlačenje između čvrste faze i jedinjenja, koja su takođe polarne ili jonske prirode (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*).

Od drugih mineralnih faza značajnih sa aspekta fizičko-hemijskih interakcija u sistemu sediment/voda prisutni su amorfni i u različitoj meri iskristalisani oksidi mangana, aluminijuma i gvožđa koji zbog svojih amfoternih svojstava, kao i velike specifične površine, imaju visok kapacitet za adsorpciju (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*).

Značaj mineralne materije ogleda se u tome što ona može uticati na sposobnost huminskih supstanci da vezuju hidrofobna organska jedinjenja. Interakcija mineralnih površina sa

amorfnom alifatičnom organskom materijom rezultuje premeštanjem u amorfnoj oblasti i kondenzovanijom formom, što doprinosi poboljšanoj sorpciji organskih zagađujućih jedinjenja (*Gunasekara i Xing, 2003*).

2.1.2. Organska frakcija sedimenta

Organsku frakciju sedimenta čini ukupni organski materijal koji uključuje organske supstance rastvorljive u vodi, kerogen, huminske supstance, mikrobiološku biomasu i delove biljaka u različitim fazama razgradnje (*Cuypers i sar., 2002*), ali i organske materije antropogenog porekla kao što su ugljenične strukture velikih specifičnih površina, kao i ulja i površinski aktivne supstance (*Luthy i sar., 1997*).

Rastvorljivost, biodostupnost, mobilnost i ekotoksičnost većine perzistentnih organskih zagađujućih supstanci je u bliskoj vezi sa količinom i kvalitetom rastvorne organske materije u sedimentu (*Chen i Hur, 2015*).

Kerogeni poseduju veliku specifičnu površinu i nastaju prirodnim procesima tokom starenja sedimentnih stena, a potiču i iz uglja. Kerogen ima trodimenzionalnu strukturu sa aromatičnim jezgrima međusobno povezanim alifatičnim mostovima. Aromatični fragmenti sačinjavaju međusobno razdvojene slojeve sa šupljinama prosečne širine 30-40 nm, dok alifatični mostovi mogu sadržati linearne ili razgranate lance sa funkcionalnim grupama koje sadrže kiseonik ili sumpor (*Huang i sar., 2003*).

Kerogen se može klasifikovati na tri glavna tipa:

1. tip I - koji nastaje pod redukujućim uslovima iz morskih algi,
2. tip II - koji nastaje iz biljnog materijala kopnenih biljaka (polen, smola, vosak) ili iz fito- i zoo-planktona (ovaj tip kerogena je najzastupljeniji),
3. tip III - koji ima veći sadržaj kiseonika i nastaje iz ostataka viših kopnenih biljaka (*Allen-King i sar., 2002*).

Huminske supstance su prisutne u svim zemljištima i sedimentima i čine najveći udeo u prirodnoj organskoj materiji geosorbenata (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*). To su polimerna jedinjenja koja nastaju kao rezultat mikrobiološke aktivnosti od prekursora organskog porekla. Huminske supstance se razlikuju od biopolimera (lignina i proteina), po svojoj heterogenosti i složenijoj hemijskoj strukturi (*Allen-King i sar., 2002*).

Ostale ugljenične strukture velikih specifičnih površina čine čađ, ugalj, crni ugljenik, elementarni ugljenik, grafitni ugljenik, ugljenisane čestice i ugljenični materijali velike specifične površine. Ovi materijali su uvek prisutni u sedimentima i obično učestvuju u količini od 1 do 10% u ukupnom organskom ugljeniku (*Schwarzenbach i sar., 2003*). Odlikuju se visokom poroznošću, velikom specifičnom površinom, nepolarne su i aromatične strukture (mali udeo O i H i povećan sadržaj C), pa imaju visok afinitet prema organskim zagađujućim jedinjenjima, naročito planarnim aromatičnim strukturama (*Chiou i sar., 2000; Ran i sar., 2002*), i predstavljaju izuzetno postojan oblik organske materije.

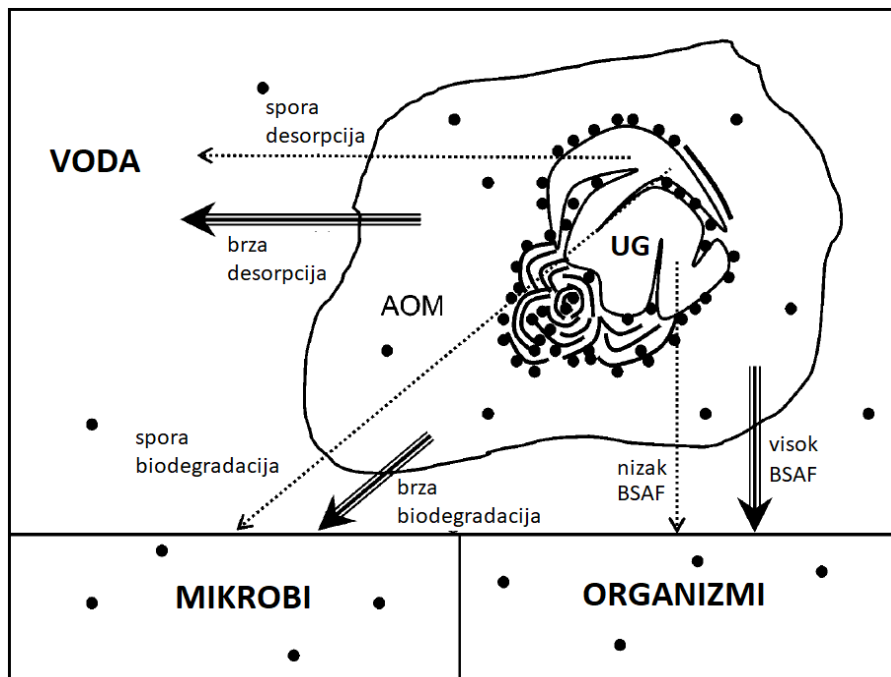
2.1.3. Mehanizmi sorpcije perzistentnih organskih materija u sedimentu

Kada se govori o mehanizmima sorpcije organskih zagađujućih supstanci i ostalih organskih materija u sedimentu, u većini slučajeva se govori o sorpciji na organsku frakciju sedimenta. Sorpcija organskih zagađujućih jedinjenja u sedimentu se karakteriše kombinacijom adsorpcije u

amorfnu organsku materiju i ekstenzivne adsorpcije u ugljenični geosorbent (ugalj, crni ugljenik, kerogen) (Cornelissen i sar., 2005). Adsorpcija organskih zagađujućih supstanci u ugljenični geosorbent je nelinearna i generalno je 10-100 puta veća od adsorpcije u amorfnu organsku materiju (slika 2.1). Sorpcija u ugljenični geosorbent je posebno izražena u slučaju kada organska zagađujuća jedinjenja poseduju više planarnu molekularnu konfiguraciju (Cornelissen i sar., 2005).

Adsorpciona mesta ugljeničnog geosorbenta se prevashodno sastoje od površinskih mesta i nanopora (Cornelissen i sar., 2005). Razmer interakcije između hidrofobnih sorbata (perzistentnih organskih zagađujućih jedinjenja) i ugljeničnog geosorbenta zavisi od disperzivne interakcije između sorbata i sorbent-elektron sistema. Snaga ove interakcije zavisi od separacione daljine sorbat/sorbent (sterični efekat) (Schwarzenbach i sar., 2003).

Slika 2.1. Prikaz veze između ekstenzivne sorpcije organskih zagađujućih jedinjenja u ugljenični geosorbent, spore desorpcije, biološkog unosa i mikrobne biodegradacije. Prikazana je situacija gde je neto fluks prema biodegradaciji i biološkom unosu. Tačke



predstavljaju organske molekule (Cornelissen i sar. 2005).

Hipoteze o mehanizmima sorpcije na ugljenični geosorbent uključuju parcijalno faznu tranziciju energije gde organska zagađujuća jedinjenja sorbovana na ugljenični geosorbent prelaze u polu-čvrsto stanje (Gustafsson i sar., 2001) ili u translaciono restriktivno dvo-dimenzionalno stanje (Van Noort i sar., 2003). Skoro pa planarna struktura umanjuje translacionu energiju u jednoj od tri dimenzije i rotacionu energiju u dve od tri dimenzije (Gustafsson i sar., 2001; Van Noort i sar., 2003). Značajni entalpijski i entropijski efekti ovih mehanizama sorpcije sa parcijalnom faznom tranzicijom energije predstavljaju jedan od glavnih

razloga za ekstenzivnu sorpciju organskih zagađujućih jedinjenja na ugljenični geosorbent (Cornelissen i sar., 2005).

2.2. Prioritetne organske zagađujuće supstance

Prioritetne organske zagađujuće supstance su široko rasprostranjene u svetu i na taj način su okarakterisane kao sveprisutna jedinjenja koja narušavaju kvalitet životne sredine. Svaka grupa ovih jedinjenja poseduje specifične fizičko-hemijske osobine, proizvedena je u različite svrhe i korišćena je na određenim lokacijama za specifične namene.

To su složena jedinjenja velikih molekulskih masa koja često sadrže halogene elemente, većina je otporna na fotolitičku, biološku i hemijsku degradaciju. Umerena isparljivost ovih jedinjenja im omogućava transport putem atmosfere na velike udaljenosti. Slabo su rastvorna u vodi a vrlo dobro u mastima gde se i deponuju. Zbog široke primene prioriternih jedinjenja prethodnih godina, njihove visoke toksičnosti i pri vrlo niskim koncentracijama, kao i visoke perzistentnosti na mikrobiološku razgradnju velike količine sedimenta bivaju kontaminirane čak i pri niskim koncentracijama ovih jedinjenja.

Iako je proizvodnja i upotreba ovih jedinjenja u većini zemalja zabranjena ili strogo ograničena i kontrolisana, mnoga istraživanja ukazuju da su ova jedinjenja i dalje prisutna u različitim delovima životne sredine kao što su voda, vazduh, zemljište i sediment a kao posledica prisustva u životnoj sredini ova jedinjenja se mogu naći i u hrani, tim dalje dospevaju i u lanac ishrane i mogu negativno uticati na zdravlje ljudi (Baldassari i sar., 2007; Shi i sar., 2013).

Njihova sudbina u sistemima sediment/voda zavisi od sorpcionih procesa na površinama mineralnih i organskih matriksa. Snažna adsorpcija u kombinaciji s niskom rastvorljivosti u vodi dovodi do toga da sediment, u odnosu na vodu, predstavlja glavni medijum u kome će se ova zagađujuća jedinjenja nalaziti ako na neki način dospe u akvatičnu sredinu.

Najveća količina ovih jedinjenja vodi poreklo od antropogenih izvora:

- dioksini i furani se formiraju prilikom proizvodnje i sagorevanja organskih materija,
- organohlorni pesticidi i polihlorovani bifenili dospevaju u životnu sredinu kao posledica primene u poljoprivredi i industriji,
- heksahlorbenzen i pentahlorbenzen su prisutni zbog njihove ne namenske sinteze prilikom industrijskih procesa kao i prilikom spaljivanja otpada iako je njihova primena u poljoprivredi zabranjena (Stigum i sar., 2015),
- trifluralin se još uvek primenjuje pri pred-tretmanu semenskog zrna soje i kukuruza (Hakala i Chin 2010),
- lindan je Stokholmskom konvencijom zabranjen u većini država, ali se u nekim državama i dalje koristi u kontroli i prevenciji bolesti koje su prenosive putem insekata (Varo Arguello i sar., 2012),
- alkilfenoli nastaju degradacijom nonil-fenol-polietoksilata koji je korišćen kao deterdžent, emulgator, sredstvo za disperziju, i u formulacijama herbicida i kozmetike (Chang i sar., 2004).

Obzirom da će fokus ove teze biti na biodostupnosti i biorazgradljivosti sledećih prioriternih organskih zagađujućih jedinjenja - pentahlorbenzen, heksahlorbenzen, trifluralin, lindan, 4-oktilfenol i 4-nonilfenol; oni će u daljem delu biti posebno istaknuti.

2.2.1. Zakonodavni okvir za prioritetne organske zagađujuće supstance

2.2.1.1. Međunarodni zakonodavni okvir

Generalno veće Programa Ujedinjenih nacija za zaštitu životne sredine (*eng. United Nations Environment Programme*) je u svojoj odluci 18/32 iz maja 1995. godine zahtevalo inicijalnu analizu 12 osnovnih perzistentnih organskih zagađujućih jedinjenja sa ciljem da Međuvladin forum sigurnosti hemikalija (*eng. The Intergovernmental Forum on Chemical Safety*) predloži međunarodne akcije u cilju smanjenja zagađenja životne sredine i ugrožavanja ljudskog zdravlja.

12 osnovnih perzistentnih organskih zagađujućih jedinjenja uključuje:

- pesticide: aldrin, hlordan, DDT, dieldrin, endrin, hetpahlor, heksahlorobenzen, mireks i toksafen

- industrijske hemikalije: heksahlorobenzen, polihlorovane bifenile

- nusproizvode: heksahlorobenzen, polihlorovane dibenzo-p-dioksine, polihlorovane dibenzofurane (PCDD/PCDF) i polihlorovane bifenile.

Međuvladin forum sigurnosti hemikalija je u junu 1996 godine zaključio da postoje svi preduslovi da se inicijalnih 12 perzistentnih organskih zagađujućih jedinjenja zakonski međunarodno regulišu, što je i omogućeno usvajanjem Stokholmske konvencije sa Konferenciji punomoćnika UN 22 maja 2001. godine. Stokholmska konvencija je stupila na snagu 17 maja 2004. godine.

Pored inicijalnih 12 perzistentnih organskih zagađujućih supstanci, Stokholmska konvencija je vremenom proširila listu perzistentnih organskih zagađujućih jedinjenja sledećim jedinjenjima: α -heksahlorcikloheksan, β -heksahlorcikloheksan, hlordekon, dekabromodifenil etar, heksabromobifenil, heksabromociklododekan, heksabromodifenil etar i heptabromodifenil etar, heksahlorobutadien, lindan, pentahlorobenzen, pentahlorfenol i njegove soli i estri, perfluorooktan sulfonska kiselina i njene soli i perfluorookran sulfonil fluorid, polihlorovani naftalini, kratkolančani hlorisani parafini, tehnički endosulfan i srodni izomeri i tetrabromodifenil etar i pentabromodifenil etar.

Osnovni cilj Stokholmske konvencije o perzistentnim organskim zagađujućim supstancama je zaštita zdravlja ljudi i životne sredine od ovih hemikalija. Države potpisnice ove Konvencije imaju obavezu da utvrde, zabrane ili ograniče proizvodnju, promet i korišćenje ovih jedinjenja, kao i obavezu da smanje, odnosno eliminišu emisije u životnu sredinu 12 perzistentnih organskih zagađujućih jedinjenja kao i svakog novog dodatog perzistentnog jedinjenja. Stokholmska konvencija ima 152 zemlje potpisnice i 181 strana ugovornica.

2.2.1.2. Zakonodavni okvir SAD

Lista toksičnih zagađujućih jedinjenja u SAD je nastala 1976. godine nakon čega ju je Kongres spojio sa Zakonom o čistim vodama (*eng. Clean Water Act*) 1977. godine. Lista je stvorena da bi je koristile pojedine države članice SAD i Agencija za zaštitu životne sredine (*eng. Environmental Protection Agency*) kao krovni dokument za pisanje pojedinačnih regulativa koje se tiču zagađujućih jedinjenja u efluentima koji ulaze u akvatične sisteme.

Ipak, problem Liste toksičnih zagađujućih jedinjenja je taj što je ta lista veoma opšta bez navođenja specifičnih zagađujućih jedinjenja i iz tog razloga ova lista ima samo 65 toksičnih supstanci. Zbog toga je Agencija za zaštitu životne sredine razvila svoju Listu prioritetnih

zagađujućih jedinjenja 1977. godine sa 126 specifična zagađujuća jedinjenja čime je Listu toksičnih zagađujućih jedinjenja učinila praktičnijom i primenljivijom.

Veći deo obe liste je zastareo, ali ni Kongres SAD ni Agencija za zaštitu životne sredine ne podnose zahteve za unapređenje obe liste. Agencija za zaštitu životne sredine poseduje savremenu verziju koju koriste države članice SAD da bi unapređivale svoje zakonodavstvo po pravilima Zakonoma o čistim vodama.

Interesantna je činjenica da je Lista prioriternih zagađujućih jedinjenja Agencije za zaštitu životne sredine objavila kao 423. deo Federalne regularive 40 (*40 CFR Part 423*) - Proizvodnja električne energije pomoću vodene pare. Jedna od prvih industrija koju je Agencija za zaštitu životne sredine regulisala po pitanju emitovanja toksičnih materija u akvatične sisteme je proizvodnja električne energije i specifičnije, proizvodnja električne energije pomoću vodene pare, i iz tog razloga je Lista prioriternih zagađujućih jedinjenja završila u sektoru proizvodnje električne energije.

2.2.1.3. Zakonodavni okvir EU

Savet Evropske ekonomske zajednice je 1974. godine doneo prvu međunarodnu Direktivu o zagađivanju uzrokovanom određenim opasnim supstancama koje se ispuštaju u akvatičnu sredinu unutar granica Evropske zajednice (*76/464/EEC*).

Član 2 Direktive propisuje da će države članice preduzimati odgovarajuće korake da eliminišu zagađivanje voda opasnim supstancama iz familija ili grupa supstanci sa Liste I iz Aneksa i da smanje zagađenja pomenutih voda opasnim materijama iz familija ili grupa supstanci sa Liste II iz Aneksa prema ovoj Direktivi.

Takođe, član 6, paragraf 2 Direktive nalaže da će Savet Evropske Ekonomske Zajednice utvrditi ciljeve kvaliteta za supstance sa Liste I (kasnije nazvano granične vrednosti). Ovi ciljevi biće određeni prema najnovijim naučnim podacima, pre svega na bazi toksičnosti, perzistentnosti i akumulativnosti date supstance u živim organizmima i u sedimentu, uzimajući pri tome u obzir razliku u karakteristikama između slanih i slatkih voda (*76/464/EEC*).

Lista I ove Direktive uključuje hemikalije kao što su organohalogeni jedinjenja (uključujući i supstance koje mogu formirati takva jedinjenja u životnoj sredini), organofosforna jedinjenja, organokalajna jedinjenja, živa i njena jedinjenja i ostale.

Lista II ove Direktive uključuje hemikalije kao što su metaloidi, metali i njihova jedinjenja (cink, bakar, selen, kalaj, vanadijum, arsen, barijum, kobalt, olovo, hrom...), elementarni fosfor i ostale.

Direktiva 76/464/EEC je doživela prvu promenu 1991. godine (*91/692/EEC*) da bi 2006. godine bila zamenjena novom Direktivom *2006/11/EC* koja je usaglašena sa Okvirnom direktivom Evropske Unije za vode (*eng Water Framework Directive*) (*2000/60/EC*).

Okvirna direktiva Evropske Unije za vode 2000/60/EC je doneta 2000. godine i u Članu 16 postavlja temelje za „Strategiju protiv zagađenja voda“ i koje korake Evropska Unija mora da sprovede da bi se Strategija ispunila. Prvi korak je bio uspostavljanje Liste prioriternih jedinjenja koja je objavljena u Aneksu X Direktive. Ova lista je sastavljena na osnovu toga koliki rizik za akvatičnu sredinu neka hemikalija predstavlja na osnovu pristupa proceni rizika za svaku hemikaliju koja je opisana u Članu 16 Direktive.

Prva Lista prioriternih supstanci Aneksa X Okvirne direktive je 2008 godine zamenjena Aneksom II Direktive Evropskih standarda kvaliteta (*2008/105/EC - EQSD*) koja se takođe naziva i „Direktiva prioriternih supstanci“. 2012. godine je predložena izmena i dopuna Direktive

prioritetnih jedinjenja koja je usvojena 2013. godine. (*Directive 2013/39/EU*). Bitno je napomenuti da su jedinjenja obuhvaćena ovom tezom (pentahlorbenzen, heksahlorbenzen, lindan, trifluralin, oktilfenol i nonilfenol) prepoznata od strane Direktive kao prioritetne i prioritetne hazardne supstance.

2.2.1.4. Zakonodavni okvir Republike Srbije

Republika Srbija je potpisnica Stokholmske konvencije o perzistentnim organskim zagađujućim jedinjenjima. Narodna skupština Republike Srbije usvojila je 2009. godine Zakon o potvrđivanju Stokholmske konvencije (*Sl. glasnik. br. 42/09*), dok Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine, kao nadležni organ za upravljanje hemikalijama u Republici Srbiji prati i harmonizuje zakonodavstvo EU iz ove oblasti.

Kao jedan od prvih dokumenata koji uvode termin perzistentna organska zagađujuća materija je Pravilnik o listi POPs materija načinu i postupku za upravljanje POPs otpadom i graničnim vrednostima koncentracija POPs materija koje se odnose na odlaganje otpada koji sadrži ili je kontaminiran POPs materijama (*Sl. glasnik, br. 65/2011*) koji definiše listu zagađujućih jedinjenja, načine i postupke upravljanja otpadom koji je došao u kontakt sa ovim jedinjenjima kao i granične vrednosti za ove zagađujuće supstance. Primećuje se da su prema ovom Pravilniku definisane granične koncentracije kao i granične koncentracije za alternativno odlaganje za pentahlorbenzen, heksahlorbenzen i lindan.

Prioritetna organska zagađujuća jedinjenja koji se kontrolišu u Republici Srbiji u sedimentu su definisani 2012. godine kada je Vlada Republike Srbije donela Uredbu o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (*Sl. glasnik, br. 50/2012*). Uredba definiše granične vrednosti za prioritetna organska zagađujuća jedinjenja u sedimentu, njihovu ciljnu, maksimalno dozvoljenu i remedijacionu vrednost. Kao rezultat harmonizovanja srpskog sa zakonodavstvom Evropske zajednice 2014. godine je donešena Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (*Sl. glasnik, br. 24/2014*) kojom se definišu prioritetne i prioritetne hazardne supstance kao i maksimalno dozvoljene i prosečne godišnje koncentracije u cilju određivanja kvaliteta životne sredine.

2.2.2. Izabrane prioritetne organske zagađujuće supstance i njihove karakteristike

2.2.2.1. Pentahlorbenzen

Pentahlorobenzen je odlukom UNEP SC-4/16 uvršten u listu prioritetnih organskih zagađujućih jedinjenja Stokholmske konvencije 2009. godine.

Pentahlorobenzen (slika 2.2) se u industriji koristio kao dodatak pesticidima (dodatak fungicidu kvintozinu) i kao dodatak polihlorovanim bifenilima u cilju redukcije njihove viskoznosti (toplotni retardant) (*King i sar., 2003; Sobiecka i sar., 2009*). Iako je proizvodnja i korišćenje ovog jedinjenja zabranjena 2010. godine, velike količine se i dalje mogu naći u starim električnim uređajima koji su glavni izvor emisija pentahlorbenzena u današnje vreme, uz emitovanje nus-proizvoda u mnogim hemijskim i metalurškim procesima. Velike količine su već

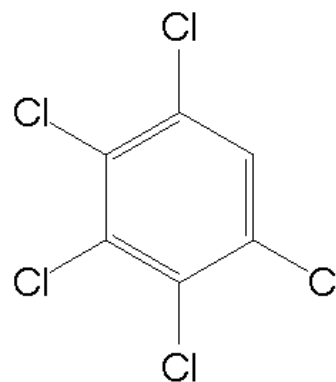
prisutne u životnoj sredini s obzirom da je pentahlorbenzen bio jedna od komponenti u smeši hloropesticida (King i sar., 2003; Carrizo i sar., 2008).

Pentahlorbenzen je kristalna, bela ili bezbojna supstanca slabo rastvorna u vodi (oko 6,80 mg/l) (Shen i Wania, 2005) dok se dobro rastvara u organskim rastvaračima (nerastvoran u etanolu, rastvoran u etrima, benzenu i hloroformu) (Carrizo i sar., 2008; Shen i Wania, 2005).

Proizvodnja pentahlorbenzena je zabranjena 2010. godine ali se pretpostavlja da se u današnje vreme na globalnom godišnjem nivou i dalje emituje oko 121 tone u životnu sredinu, uglavnom iz spaljivanja biomase i čvrstog otpada (Bailey i sar., 2009).

Pentahlorbenzen je visokotoksičan za pankreas (Gregoraszcuk i sar., 2012) i srednje toksičan za imunološki sistem (Schielen i sar., 1996).

Perzistentan je u životnoj sredini, bioakumulativan ali je ipak sklon biodegradaciji. Biodegradacija se uglavnom odvija u anaerobnim uslovima, dokazi biodegradacije pentahlorbenzena u aerobnim uslovima su vrlo ograničeni (Environmental Protection Agency 2010b). Biološka dehalinacija pentahlorbenzena je dokazana od strane mnogobrojnih autora (Brahushi i sar. 2004; Pavlostathis i Prytula 2000) ali je ona spora i pentahlorbenzen u nepromenjenom obliku može da se zadrži u zemljištu i sedimentu nekoliko godina. Hemijska dehalogenacija pentahlorbenzena je bazirana na uticaju atmosferskih hidroksilnih radikala (Atkinson, 1990), katalitičkoj redukciji sa kobaltom (Gach i sar. 2008), uticaju aktivnog uglja koji je modifikovan azotnom kiselinom na temperaturi od 350°C u reaktoru sa stacioniranim slojevima (Takaoka i sar., 2007) i na uticaju komercijalno dostupnih proizvoda kao što su dimni gas koji koristi $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ kao katalizator (Xu i sar., 2012).

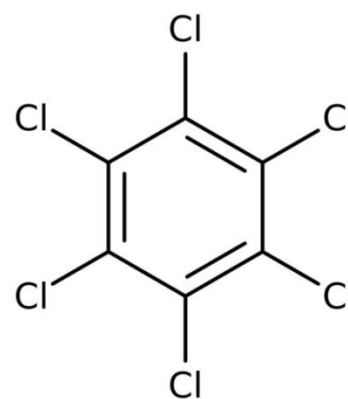


Slika 2.2. Struktura pentahlorbenzena

2.2.2.2. Heksahlorbenzen

Heksahlorobenzen je počeo da se koristi u Severnoj Americi 1945 godine a u Kanadi 1949 godine kao dodatak semenskim fungicidima u cilju prevencije gljivičnih oboljenja žitarica. Globalna proizvodnja ovog jedinjenja je sredinom 1970-ih dostigla 2000 tona dok je vrhunac proizvodnje postignut ranih 1980-ih kada je proizvodnja iznosila 10 000 tona godišnje (Barber, 2005).

Heksahlorbenzen je na tržištu bio poznat pod raznim imenima: Amatin, Anticarie, Bunt-cure, Bunt-no-more, Co-op hexa, Granox NM, HCB, Julin's carbon chloride, No Bunt, No Bunt 40, No Bunt 80, No Bunt liquid, Pentachlorophenyl chloride, perchlorobenzene, Sanocide and Snieciotox (Barber, 2005).



Slika 2.3. Struktura heksahlorbenzena

Veoma lako se transportuje kroz životnu sredinu i menja lokalitet pošto je mobilan i perzistentan (slika 2.3).

U vazduhu se sporo degradira procesima fotodegradacije a u zemljištu i sedimentu mikrobiološkom degradacijom (Barber 2005). Najviše se akumulira u zemljištu i sedimentu koje je bogato organskim ugljenikom. Song i saradnici (2012) su pokazali da je sorpcija heksahlorbenzena na biougalj 42 puta veća nego na zemljište bez biouglja i da je sorpciona izoterma linearna za povećanje koncentracije biouglja.

Heksahlorbenzen je prioritetna supstanca po Programu Ujedinjenih nacija za zaštitu životne sredine i Stokholmskoj konvenciji. Nalazi se na Listi I direktive Evropske Unije 76/46/EEC, nalazi se na Aneks 1A listi Treće konferencije zemalja Severnog mora, nalazi se na HELCOM prioritetnoj listi (eng. *Baltic Marine Environment Protection Commission*) i po EEC Direktivi 76/769 zabranjena je supstanca. Po Okvirnoj Direktivi Evropske Unije za vodu heksahlorbenzen je označen kao jedna od 11 prioritetnih štetnih materija.

Heksahlorbenzen je na sobnoj temperaturi bela kristalna materija potpuno nerastvorna u vodi ali rastvorna u etru, benzenu i hloroformu. Ima veliki bioakumulacioni potencijal zbog izrazito visoke lipofilnosti ($\log K_{ow}=5,73$) i dugačkog vremena poluraspada u živim organizmima (Niimi, 1987).

Heksahlorbenzen je bioakumulativan i detektovan je u bezkičmenjacima, ribama, gmizavcima, pticama i sisarima (uključujući i ljude), čak i na lokacijama koje su daleko od tačkastih izvora zagađenja, i to u masnim tkivima.

Heksahlorbenzen je toksična supstanca, kako za životnu sredinu tako i za ljude i predstavlja kancerogenu supstancu koja je toksična bilo kojim putem unosa u ljudski organizam (Ashraf, 2017). Prvo veliko trovanje heksahlorbenzenom se desilo u Turskoj između 1955 i 1959 godine gde je preko 500 ljudi umrlo od porfirije (*porphyria cutanea tarda*) a preko 4000 ljudi se razbolelo. Oboleli i umrli ljudi su konzumirali hleb napravljen od brašna koji je imao povišenu koncentraciju heksahlorbenzena. Uneta doza je bila između 0,70 i 2,90 mg/kg/dan (Cam i Nigogosyan, 1963). Pored toga, heksahlorbenzen najviše utiče na jetru gde izaziva simptome centrilobularne bazofilne hromatogeneze i nefroze i pelioze, uz povećanje hepatičnih limfocita i fibrozu (Arnold i sar., 1985). Kancerogenost se kod laboratorijskih životinja manifestovala povećanom incidentom prema hepatomima, hemangioteliomima jetre i alveolarnim adenomima štitne žlezde (Cabral i sar., 1977).

Iako je veoma perzistentan, vremenom se ipak sporo degradira u životnoj sredini. Model degradacije koji su predložili Mackay i saradnici (1992) uvodi vreme poluraspada heksahlorbenzena u vazduhu od 17000 sati (1,9 godina) i u vodi i zemljištu 55000 sati (6,3 godine). Po tom vremenu poluraspada, heksahlorbenzen se kategoriše kao nedegradirajuća zagađujuća supstanca. Prva detaljna istraživanja degradacije heksahlorbenzena u sedimentu je sprovedi su Beurskens i saradnici (1993) gde je zaključeno da je u sedimentu reke Rajne došlo do značajne mikrobiološke anaerobne dehlorinacije, gde je preko 80% heksahlorbenzena koji je deponovan u sediment tokom 1970.-ih dehlorisan do 1998. godine. Po tom istraživanju, vreme poluraspada heksahlorbenzena u sedimentu je sedam godina i heksahlorbenzen je transformisan u manje toksične a više mobilne 1,3,5-trihlorbenzen, 1,2-dihlorbenzen i 1,3-dihlorbenzen. Zhao i saradnici (2003) su takođe istraživali anaerobnu degradaciju heksahlorbenzena u sedimentu i zaključili su da je brzina degradacije 0,035/mesec (vreme poluraspada 1,7 godina), koje se smanjilo na 0,088/mesec (vreme poluraspada 0,7 godina) ukoliko je u sediment dodat organski ugljenik.

2.2.2.3. Trifluralin

Trifluralin pripada di-nitroanilinskoj grupi herbicida koji se koristi u borbi protiv korova, koja u svojoj osnovi ima anilinsku strukturu, i NO₂-funkcionalne grupe na 2. i 6. ili 3. i 5. poziciji benzenovog prstena. U dinitroanilinsku grupu herbicida spada, pored trifluralina, preko 10 vrsta herbicida od kojih su neki dinitramin, orizalin i pendimetalin (Deuber 1992).

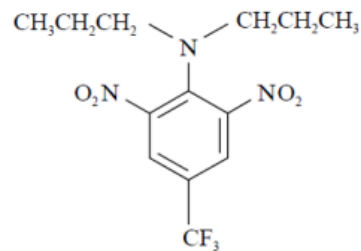
Trifluralin (slika 2.4) se u poljoprivredi koristi od 1963. godine, kada je odobren u SAD kao herbicid za borbu protiv korova u strnim žitima i kukuruzu (Wallace, 2014). U današnje vreme se koristi u zaštiti sledećih biljaka: *Glycine max*, citrusi, *Coffea arábica*, *Gossypium hirsutum*, *Arachis hypogaea*, *Phaseolus vulgaris*, *Allium sativum*, *Ricinus communis*, *Manihot esculenta*, *Helianthus annuus*, *Solanum melongena*, *Daucus carota*, *Abelmoschus esculentus*, *Brassica oleracea*, *Brassica oleracea capitata*, *Brassica oleracea botrytis*, *Capsicum annum*, *Lycopersicon esculentum* i u cvećarstvu i dalje je jedan od najprimenljivijih herbicida u Sjedinjenim Državama (Rodrigues i sar., 2005; Murschell i Farmer, 2019.). Po direktivi 2007/629/EC od 2007. godine upotreba, uvoz i promet trifluralina je zabranjena na teritoriji Evropske Unije.

Trifluralin je dostupan kao emulzifikovan koncentrat ili kao kristalna supstanca žuto-narandžaste boje. Slabo je rastvoran u vodi (rastvorljivost trifluralina na 25°C iznosi 0,30 do 0,60 mg/l) (Grover, 1997), srednje je isparljivosti (4,58x10⁻⁵ mmHg napon pare na 25°C), gustine 1,36 g/cm³ na 22°C, alkalna je i perzistentan u životnoj sredini (120-240 dana) (Deuber, 1992). Trifluralin ima izražen afinitet ka zemljištu i sedimentu (Sanders i sar., 1983) i relativno je statičan u životnoj sredini sa vremenom poluraspada 3 do 18 nedelja što zavisi od karakteristika lokacije medijuma u kom je prisutan (Calderon i sar., 1999).

U zemljištu i sedimentu, trifluralin se mnogo jače adsorbuje na koloide organske materije nego na glinu. U zemljištima i sedimentima koja su bogata organskom materijom, adsorpcija na organske koloide sprečava i umanjuje apsorpciju trifluralina na korenov sistem biljaka, što utiče na smanjenje delovanja trifluralina na korove (Rodrigues i Almeida, 2005). Jedna od glavnih karakteristika trifluralina u zemljištu je njegova perzistentnost koja je rezultat slabe pokretljivosti, što može da utiče na oštećenje useva u sledećoj sezoni u plodoredu (Calderon i sar., 1999).

U zemljištu se trifluralin raspada procesima mikrobne biodegradacije u aerobnim i anaerobnim uslovima. Aerobna degradacija je moguća ali je sporija u odnosu na anaerobnu degradaciju. Za isti vremenski period, procesom aerobne biodegradacije degradira se 25% trifluralina dok se procesom anaerobne biodegradacije degradira 98% trifluralina. Kulture koje su sposobne da vrše biodegradaciju trifluralina su *Sclero-tiumrolfsii*, *Aspergillusniger*, *Fusariumsp* i *Tricodermasp* (Rodrigues i Almeida, 2005).

Toksičnost trifluralina se ogleda u prisustvu više komponenti koje se dodaju u komercijalni trifluralin. Jedna od njih je kancerogeni nitrozodipropilamin (US EPA, 1987) koji je najpoznatiji po svom delovanju na 06-guaninski deo DNK gde utiče na povećanje incidence ka mutacijama (Cooper i Porter, 2000). Pored toga, genotoksičnost se ogleda i direktnim uticajem trifluralina na DNK ćelijskog jezgra gde utiče na inkorporaciju DNK tokom deobe ćelija, utiče na mitozu i mejozu što sve stvara nepravilne ćelijske deobe (Timbrell, 1999). Pored toga, genotoksični efekti



Slika 2.4. Struktura trifluralina

uključuju i kidanje lanaca DNK što utiče na gubitak genetskog materijala i vodi ka mutacijama i smrti ćelija (*Garriott i sar., 1991*). Kao deo mere predostrožnosti Agencija za zaštitu životne sredine je propisala da količina nitrozodipropilamina u komercijalnom trifluralinu ne sme da iznosi više od 0,5 ppm (*US EPA, 1987*).

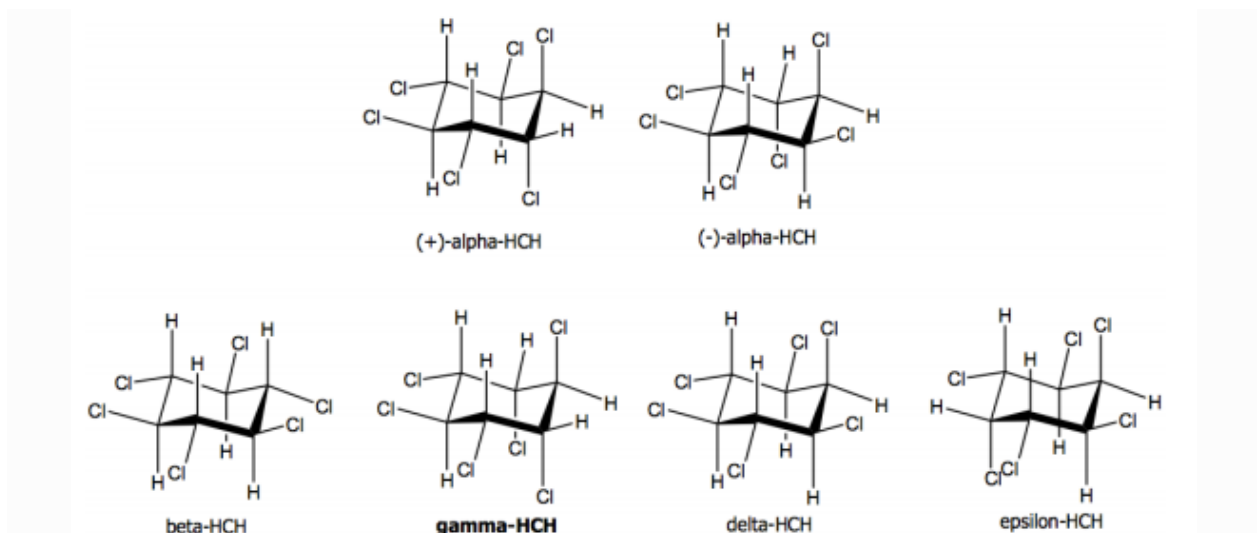
Istraživanje koje je sprovedla Svetska zdravstvena organizacija (*eng. World Health Organization 1992*) pokazuje da trifluralin utiče na oksidaciju hemoglobina formiranjem methemoglobina, utiče na smanjenje eritrocita, da je toksičan za jetru i bubrege i da je depresant centralnog nervnog sistema. Ovaj herbicid spada i u grupu neurotoksina i gastrointestinalnih iritanata i može da izazove smrt zbog izazivanja fibrilacija srčanih komora (*Worthing, 1991*),

2.2.2.4. Lindan

Lindan je opšte ime za gama (γ) izomer 1,2,3,4,5,6-heksahlorcikloheksana koji se intenzivno koristio kao insekticid. Molekulska struktura heksahlorcikloheksana se sastoji od ugljeničnog prstena sa šest atoma ugljenika, gde je za svaki atom ugljenika vezan atom hlora i atom vodonika. Tehnički heksahlorcikloheksan u sebi sadrži šest izomera koji se međusobno razlikuju samo po orijentaciji atoma hlora (aksijalna ili ekvatorijalna orijentacija) oko cikloheksanskog prstena (slika 2.5).

Smeša tehničkog heksahlorcikloheksana u sebi sadrži: α -heksahlorcikloheksan (53%-70%) u dva enantiomerna oblika ((+) α -heksahlorcikloheksan i (-) α -heksahlorcikloheksan), β -heksahlorcikloheksan (3%- 14%), γ -heksahlorcikloheksan (11%-18%), δ -heksahlorcikloheksan (6%- 10%) i ϵ -heksahlorcikloheksan (3%-5%). Od ovih izomera, jedino α -, β - i γ -HCH predstavljaju izražene prioritetne organske zagađujuće supstance, od kojih je lindan najznačajniji.

Pri normalnim uslovima, lindan je bela čvrsta materija, bezbojnih isparenja blagog mirisa na zemlju. Nije samozapaljiva ili goriva materija, veoma se slabo rastvara u vodi (0,0073 g/l) ali i u organskim rastvaračima (od 6,40 g/100 g etanola do 28,9 g/100 g benzena) (*Environmental Protection Agency 2010b*).



Slika 2.5. Strukturne konformacije heksahlorcikloheksana (*POPRC 2006*)

Potrošnja lindana u periodu od 1950. do 2000. godine je bila oko 600 000 tona, od čega je 450 000 tona iskorišćeno u poljoprivredi od čega 290 000 tona na teritoriji Evrope. Korišćen je kao insekticid koji se intenzivno koristio u proizvodnji žitarica (*Usman i sar., 2014*). Od 2007 je zabranjen u SAD a od 2009. na teritoriji Evropske Unije (*Lee i sar., 2010*).

Toksičnost lindana se ogleda u njegovom uticaju na imunološki i nervni sistem. Pored toga što utiče na smanjenje broja limfocita, leukopeniju, euzinofiliju i iniciranje onkogeneze, u slučaju akutnog trovanja izaziva mučninu, glavobolju i gubitak svesti. U koncentracijama od 7 µg/ml u krvi lindan se ponaša kao inicijator epileptičnog napada (*Croom i sar., 2015*).

Degradacija lindana je spor proces. Po istraživanjima Agencije za zaštitu životne sredine vreme poluraspada lindana je 11 godina u morskoj vodi, 42 godine u slatkoj vodi i 110 godina u polarnim vodama. Nova istraživanja se baziraju na primeni gvožđe (II) aktiviranog peroksi-mono-sulfata koji, u prisustvu UV zračenja stvara skoro pa savršene uslove za potpunu dekarbonizaciju i dehlorinaciju zbog snažne uloge SO_4^{2-} -radikala u blago kiseloj sredini (*Khan i sar., 2015*). Druge metode degradacije lindana uključuju fotodegradaciju foto-Fenton reakcijom čime se dekarbonizacija postiže za 2 sata (*Nitoi i sar., 2013*), dok druge metode uključuju biodegradacijske procese potpomognute oksidativnim gljivama (*Guillén-Jiménez i sar., 2012*) ili bakterijama koje koriste ugljenik iz lindana kao izvor energije (*Saez i sar., 2014*).

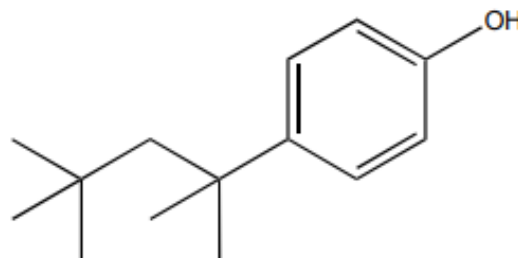
Ključna reakcija mikrobne degradacije je uklanjanje atoma halogena iz halogenatnih delova molekula. Tokom ove reakcije, halogeni atom, koji je uglavnom odgovoran za toksične i ksenobiotske karakteristike heksahlorcikloheksana biva zamenjen vodonikom ili hidroksilnom grupom. Ukoliko je ovaj proces aeroban, degradacija se događa kroz više među-koraka koji uključuju stvaranje penta- i tetra-hlorocikloheksena, tri- i di-hlorobenzena i može da završi i potpunom mineralizacijom izomera heksahlorcikloheksana. Ukoliko je proces degradacije anaerobni, krajnji rezultat degradacije heksahlorcikloheksana je uglavnom formiranje benzena i hlorobenzena (*Lal i sar., 2010*).

2.2.2.5. 4-oktilfenol

4-oktilfenol pripada klasi fenola gde se na para-poziciji fenola nalazi oktilna grupa. Oktilna grupa ($-\text{C}_8\text{H}_{17}$) može biti razgranata na razne načine ili može biti neprekidan lanac i može biti locirana na 2. 3. ili 4. ugljeniku benzenovog prstena. Od svih potencijalnih izomera, najvažniji je 4-terc oktilfenol (CAS No. 140-66-9 - 4-(1,1,3,3-tetrametilutil fenol). Ukoliko nije posebno napomenuto, termin 4-oktilfenol se u dokumentaciji uvek koristi za 4-terc-oktilfenol.

4-oktilfenol (slika 2.6) se komercijalno koristi kao intermedijarni proizvod fenolno/formaldehidnih novolak smola (98% upotrebe) i u proizvodnji 4-oktilfenol etoksilata (2% upotrebe). Smole i etoksilati se koriste u industriji guma, proizvodnji lakova i farbi, proizvodnji plastičnih i izolacionih masa, kao i u proizvodnji insekticida i fungicida. Industrijska proizvodnja je i glavni put kojim 4-oktilfenol dospeva u akvatičnu sredinu putem otpadnih voda.

Slabo je rastvoran u vodi (12 mg/l) (*IUCLID, 1996*) ali se izrazito dobro vežu za sediment, zemljište i otpadni mulj ($\log K_{ow}=5,50$).



Slika 2.6. Struktura 4-oktilfenola

Poseduje nekoliko toksičnih karakteristika od kojih su najpoznatije hormonalni i genetički uticaj. Hormonalni uticaj se ogleda u narušavanju ravnoteže polnih hormona estrogena i testosterona (*Nimrod i Benson, 1996*) i u smanjenju lučenja dehidroandrosterona, androstendiona i testosterona (*Jambor i sar., 2018*) dok se genetički efekat ogleda u aktivaciji kaptaze-3 i fosforilaciji BAD gena u TM4 ćelijama čime se direktno utiče na apoptoične efekte u mitohondrijama ćelija i na ubrzanje njihovog metabolizma i na bržu smrt ćelija (*Zhang i sar., 2018*).

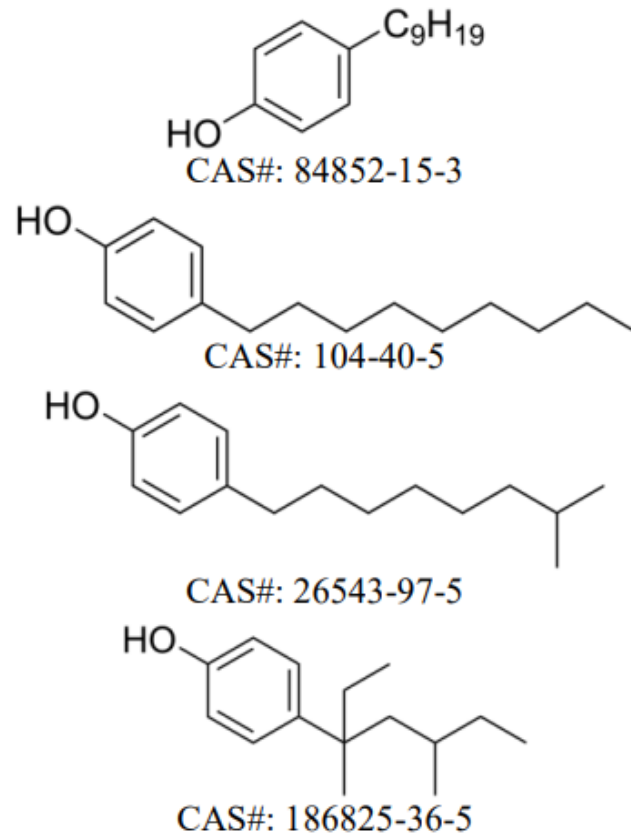
Najčešći način biodegradacije 4-oktilfenola kad dospe u životnu sredinu je primenom bakterija sojeva *Stenotrophomonas sp.* i *Sphingobium spp.* U aerobim uslovima ovi sojevi bakterija potpuno degradiraju 4-oktilfenol za pet dana, dok je u anaerobnim uslovima biodegradacija slaba (*Toyama i sar., 2011*).

2.2.2.6. 4-nonilfenol

4-nonilfenoli su izomeri nonilfenola koji postoje i u razgranatoj i u linearnoj formi (slika 2.7). Uredbom EU 2017/999 nonilfenoli se definišu kao supstance sa linearnom i/ili razgranatom alkil grupom koja sadrži 9 atoma ugljenika i koja je kovalentnom vezom vezana na poziciji 4 sa fenolom.

4-nonilfenol je biodegradacioni međuproizvod nonilfenol polietoksilatnih surfaktanata koji se ispuštaju u akvatičnu sredinu. Kontrola 4-nonilfenola je izuzetno važna zbog mimikrijskog delovanja 4-nonilfenola na endokrini sistem vodenih organizama, sisara i ptica (*Routledge i Sumpter, 1996*). Nonilfenol polietoksilatni surfaktanti se koriste na globalnom nivou kao emulzifikacioni, disperzioni, ovlažavajući i penivi agensi u velikom broju industrija i u domaćinstvima. Proizvodnja na globalnom nivou iznosi oko 500 000 tona godišnje, dok se samo u Kini proizvede oko 50 000 tona ovih surfaktanata (*Renner, 1997*). U Švajcarskoj je proizvodnja i distribucija 4-nonilfenola zabranjena od 2016. godine (*SFO, 2016*).

Toksičnost 4-nonilfenola je dokazana u više različitih *in vivo* i *in vitro* studija. Od *in vivo* eksperimenata, Tabata i saradnici (2001) su pokazali da povišena količina 4-nonilfenola utiče na pojačani nivo vitalogenina (prekurzorni protein proizvodnje ženskih jajnih ćelija) u muškim primercima japanske pirinčane ribe što izaziva feminizaciju muških jedinki. Lavado i saradnici (2004) su došli do zaključaka da povišena količina 4-nonilfenola utiče na histološke alternacije u polnim žlezdama šarana, dok su Balch i Metcalfe (2006) došli do zaključka da u populaciji japanske



Slika 2.7. Struktura različitih formi 4-nonilfenola

pirinčane ribe izložene povišenoj koncentraciji 4-nonilfenola dolazi do alteracije u odnosu polova u jat u korist ženskih jedinki.

Sa druge strane, *in vitro* istraživanja Gabriel i saradnika (2008) su dokazala da 4-nonilfenol utiče na aktivaciju receptora za estrogen u ćelijama raka dojke MCF-7 i u ćelijama kvasca *Sphingobium xenophagum* Bayram, dok je istraživanje Tollesfen i Nilsen (2008) pokazalo da 4-nonilfenol utiče na pojačanu ekspresiju vitalogeninske mRNK ili proteina u hepatocitima mužjaka kalifornijske pastrmke.

Toksikološki rezultati istraživanja 4-nonilfenola su bili dovoljni da Evropska Unija zabrani upotrebu 4-nonilfenola do 4. januara 2021. godine. Uredba Evropske Unije iz juna 2017. uključuje 4-nonilfenol na listu supstanci od izuzetno velikog značaja (*eng. substance of very high concern*) u okviru REACH regulative (EU 2017/999) čime je dat prelazni period do početka 2021 za izbacivanje 4-nonilfenola i njegovih izomera iz upotrebe. Nakon januara 2021, proizvodnja 4-nonilfenola će biti dozvoljena samo u specijalne prilike koje ECHA mora odobriti.

Mehanizmi degradacije 4-nonilfenola se zasnivaju na fotolitičkoj i OH-radikalso iniciranoj reakciji ili na biodegradaciji u vodi, zemljištu, sedimentu i otpadnom mulju postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Fotolitičkom reakcijom vreme poluraspada 4-nonilfenola je od 10-15 časova, dok je reakcijom sa OH-radikalima u atmosferi vreme poluraspada 2,48 časova (ECHA 2013).

Biodegradacijom u vodi 4-nonilfenol ima vreme poluraspada od 2,5 dana u slučaju da je omogućena volatilizacija ili 16 dana ako je volatilizacija onemogućena (Potter i sar., 1999). Biodegradacija u zemljištu ima vreme poluraspada od 4,5 do 16,7 dana, dok biodegradacija u sedimentu u aerobnim uslovima traje od 13-99 dana a u anaerobnim uslovima od 46 do 154 dana za poluraspad 4-nonilfenola (Yuan i sar., 2004).

2.3. Primena biodostupnosti za procenu rizika zagađenog sedimenta

Standard ISO 17402 definiše biodostupnost kao stepen do kog određena hemikalija može biti absorbovana ili metabolisana od strane ljudskih ili bioloških receptora ili je dostupna za interakciju sa biološkim sistemima (ISO, 2006). Drugu definiciju su dali Semple i saradnici (2004) koji biodostupnost definišu kao maksimalnu količinu zagađujuće supstance koja je dostupna za unos u bilo koji organizam u određenom vremenskom periodu.

Do nedavno je procena rizika u upravljanju zagađenim lokacijama uključivala ukupnu koncentraciju perzistentnih organskih zagađujućih supstanci (Harmsen i sar., 2007), što je rezultovalo u pogrešnoj, često preteranoj, proceni rizika, iako organizmi mogu da reaguju samo sa biodostupnom količinom perzistentnih organskih zagađujućih supstanci. Da bi se smanjila pogrešna procena rizika zagađenih lokacija, integracija biodostupnosti u procenu rizika u zadnjim godinama postaje sve važnija (Wang i sar., 2018a, 2018b, Zhou i sar., 2018). Određivanje biodostupnosti zagađujućih supstanci u sedimentu je od esencijalne važnosti za razumevanje rizika uzrokovanog zagađujućim supstancama i za određivanje potrebnih mera za uspešnu bioremedijaciju. Biodostupnost zagađujućih supstanci zavisi od fizičkih, hemijskih i bioloških interakcija povezanih za sedimentom.

Mehanički koncept biodostupnosti uključuje vezivanje, desorpciju, transport, apsorpciju kroz membranu i inkorporaciju u žive sisteme. Od ovih procesa, od posebne je važnosti desorpcija zagađujućih supstanci sa sedimenta pošto je ovaj proces limitirajući faktor biodostupnosti.

Mehaničke interakcije do kojih dolazi koji uključuju i procese raspodele zagađujuće supstance između različitih faza, utiču na njihovu biološku aktivnost i pokretljivost i imaju pozitivan ili negativan uticaj na biodostupnost. Uz sve to, biodostupnost ne zavisi isključivo od oblika u kom se javlja zagađujuće jedinjenja i od njegove raspodele između porne vode i sedimenta, već i od tipa fiziologije organizama koji su u interakciji sa njima, jer unošenje zagađujuće supstance kroz lanac ishrane uključuje složen proces transporta kroz biološku membranu i njihov kasniji metabolizam i eliminaciju (*Semple i sar., 2004*).

2.3.1. Uticaj sorpcije na biodostupnost organskih zagađujućih supstanci

Sposobnost hidrofobnih organskih zagađujućih supstanci da se desorbuju sa sedimenta i pređu u rastvorni oblik je povezana sa biodostupnošću pa iz tog razloga praćenje kinetike desorpcije zagađujućih supstanci sa sedimenta može dati bitne informacije za procenu biodostupnosti. Desorpcija sa sedimenta se odvija u tri faze: inicijalna, brzo-desorbujuća i sporo-desorbujuća faza čime se smatra da postoje najmanje dve frakcije zagađujućih supstanci koje mogu da se nazovu brzo- i sporo-desorbujućim frakcijama. Brzo-desorbujuća frakcija organskog jedinjenja je biodostupna frakcija, dok se sporo-desorbujuća frakcija smatra kao slabo biodostupna i ona se ne uzima u proračune biodostupnosti (*Pignatello i Xing, 1996*).

Dvofazna desorpcija zagađujućih supstanci sa sedimenta snažno zavisi od vremena kontakta između jedinjenja i čvrste faze, koje se može nazvati vreme starenja. Uzorci gde se vreme kontakta meri mesecima, godinama ili decenijama sadrže relativno veliki udeo sporo-desorbujuće frakcije što dovodi do toga da su zagađujuće supstance u uzorcima koji su u dužem kontaktu slabije biodostupne nego one u relativno sveže zagađenim uzorcima (*Pignatello i Xing, 1996; Alexander, 2000*). Veći udeo sporo-desorbujuće frakcije se ogleda u smanjenoj podložnosti biodegradaciji, smanjenoj dostupnosti životinjama i biljkama, smanjenoj toksičnosti i smanjenoj ekstraktibilnosti prema blagim ekstrakcionim sredstvima (*Chung i Alexander, 1998; Macleod i Semple, 2000; Morrison i sar., 2000; Alexander i Alexander, 2000*) što je posledica sekvestracije, to jest preraspodele organskog jedinjenja iz amorfnih u kondenzovane oblasti organske materije. Smanjenje biodostupnosti tokom starenja zavisi od koncentracije perzistentne organske zagađujuće supstance, uslova životne sredine i osobina čvrste faze: sekvestracija je mnogo izraženija pri niskim koncentracijama zagađujuće supstance (*Chung i Alexander, 1998*), ciklusi kvašenja i sušenja povećavaju stepen sekvestracije (*White i sar., 1999*), a brzina i stepen sekvestracije variraju značajno za različite uzorke sedimenata/zemljišta (*Chung i Alexander, 1998*).

2.3.2. Tehnike procene biodostupnosti

Intenzivna ekstrakcija organskim rastvaračima nije pogodna metoda za predviđanje biodostupnosti perzistentnih organskih zagađujućih supstanci u sedimentu (*Alexander, 2000*). Uopšteno, intenzivna ekstrakcija se koristi za određivanje ukupne koncentracije organskih zagađujućih supstanci u uzorcima sedimenta, pa je jasno da ozbiljno precenjuje biodostupnost organskih zagađujućih supstanci, a naročito u istorijski zagađenim uzorcima. Iz ovog razloga je razvoj novih metoda za predviđanje biodostupnosti organskih zagađujućih supstanci veoma značajno polje istraživanja u poslednjih petnaestak godina (*Harmsen i sar., 2007; Wang i sar., 2018a*).

Postojanje ovih metoda je značajno sa dva aspekta:

1. sa ekotoksikološkog stanovišta - za predviđanje toksičnosti zagađujućih supstanci.
2. sa aspekta remedijacije – procena remedijacionih troškova na osnovu ukupne prisutne koncentracije zagađujućih jedinjenja može voditi do prekomernog tretmana koji je po pravilu skuplji. A dodatno se metodama procene biodostupnosti procenjuje i bidegradacioni potencijal zagađujućih supstanci.

Tradicionalno metode za predviđanje biodegradacionog potencijala koriste mikrobiološke eksperimente koji su veoma pouzdani ali su i veoma dugotrajni i komplikovani (*Cachada i sar., 2014*). Iz tog razloga je razvoj jednostavnih hemijskih metoda za predviđanje biodostupnosti uzeo bitno mesto u istraživanjima u oblasti zaštite životne sredine (*Ehlers i Loibner, 2006; Gomez-Eiles i sar., 2011*).

Do sada je razvijeno nekoliko hemijskih metoda koje se zasnivaju na uklanjanju samo one frakcije hidrofobnih organskih jedinjenja koja se smatra za biodostupnu, pošto se nalazi u brzo-desorbujućoj frakciji organske materije:

- ekstrakcija u prisustvu čvrstog adsorbenta,
- ekstrakcija ciklodekstrinom,
- blaga ekstrakcija organskim rastvaračima,
- supekritična ekstrakcija ugljen-dioksidom,
- oksidacija persulfatom,
- ekstrakcija (super) zagrejanom vodom.

Od svih predstavljenih metoda za procenu biodostupnosti organskih zagađujućih jedinjenja, operativnim se smatraju metode ekstrakcije čvrstim adsorbentima i primenom ciklodekstrina i iz tog razloga će one biti opisane u daljem tekstu. Ostale metode zahtevaju dalju optimizaciju i validaciju.

2.3.2.1. Ekstrakcija u prisustvu čvrstog adsorbenta

Ova metoda se zasniva na ekstrakciji biodostupne frakcije organskih jedinjenja na čvrstom adsorbentu koji se nalazi u vodenom rastvoru sedimenta. Princip ove metode je da čvrsti hidrofobni adsorbent vezuje hidrofobna organska zagađujuća jedinjenja koja se nalaze rastvoreni u vodenoj fazi održavajući na taj način stalni koncentracioni gradijent između čestica sedimenta i vodene faze čime se prouzrokuje dalja desorpcija organskog jedinjenja sa čvrste materije sedimenta (*You i sar., 2011, Wang i sar 2018a*)

Ona frakcija hidrofobnog organskog jedinjenja koja ostane neekstrahovana se smatra za slabo biodostupna ili bionedostupna, ona frakcija koja se desorbovala u vodeni rastvor i nakon toga na čvrsti adsorbent je ona koja pri datim uslovima može biti potencijalno dostupna i akumulirana od strane biote. Uklanjanje biodostupne frakcije traje od nekoliko sati do nekoliko dana što ovu metodu čini mnogo bržom od bioloških određivanja biodostupnosti (*You i sar., 2011*).

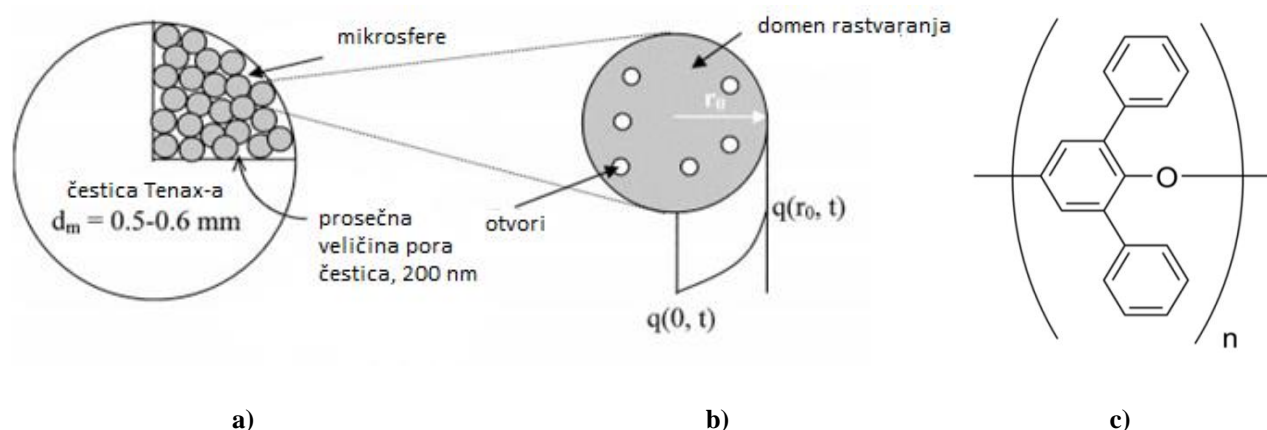
Od čvrstih adsorbentata, najčešće se koristi Tenaks (*Cornelissen i sar., 1998; Cornelissen i sar., 2001; ten Hulscher i sar., 2003*), dok su makroporozne jonoizmenjivačke smole (XAD-2, XAD-4) primenjivane mnogo ređe i na malom broju organskih zagađujućih supstanci (*Carroll i sar., 1994; Lei i sar., 2004; Tričković, 2009; Spasojević i sar., 2015, 2018; Rončević i sar., 2016*).

2.3.2.1.1. Čvrsti adsorbent Tenaks

Adsorbent Tenaks je polimer baziran na 2,6-difenil-p-fenilen oksidu koji se široko koristi za proučavanje brzo-desorbujuće frakcije organskih zagađujućih supstanci u zemljištu i sedimentu, kao i za proučavanje biodostupnosti (Cornelissen i sar., 1997).

Zbog niskog afiniteta, Tenaks je najčešće korišćen za prečišćavanje i sorpciju volatilnih i semivolatilnih organskih jedinjenja iz uzoraka sa velikim sadržajem vlage. Takođe se koristi za određivanje emisije hemijskih supstanci iz postrojenja, zemljišta i komercijalnih produkata.

Granulirani polimer ima visoku molekularnu masu ($0,5-1 \times 10^6$ g/mol), a karakterišu ga osobine prikazane u tabeli 2.1. Čestice Tenaksa su opisane kao skup poroznih mikrosfera sa procenjenim radijusom od 1 μm i sa prosečnom veličinom pora intračestica od 200 nm (slika 2.8). Takođe je ustanovljeno da površina pore unutar svake mikrosfere obično bude približno 20 nm^2 .



Slika 2.8. Dvodimenzionalna šematska ilustracija komponenata i konfiguracija aglomerisane Tenaks perle (Tričković, 2009)

(a) Tenaks perla koja je prikazana kao skup više mikrosfera

(b) individualna mikrosfera, svaka od njih je staklasti polimer koji je u skladu sa dualnim mehanizmom; $q(0, t)$ je koncentracija čvrste faze u centru; $q(r_0, t)$ je u ravnoteži sa C_{eq} , apsorpcija je na kraju; d_m je prečnik čestica

(c) struktura poli(2,6-difenil-p-fenilen oksid) Tenaks

Tenaks ima visok afinitet prema hidrofobnim organskim zagađujućim supstancama. Tenaks se naročito koristi za određivanje jedinjenja koja imaju visoku tačku ključanja kao što su alkoholi, fenoli, polietilen glikoli, monoamini i diamini, amidi, etanolamini, ketoni, aldehidi i hlorisani aromati (Xu i sar., 2008).

Tenaks perle su homogeni agregati koji imaju manju gustinu od vode što im omogućava da plutaju nakon centrifugiranja i da se lako izdvoje iz supernanta. Granulirani adsorbent se uglavnom koristi kao stacionarna faza u pakovanoj koloni gasne hromatografije i kao adsorpcioni materijal u standardnim metodama US EPA i UK HSE za praćenje kvaliteta vazduha i industrijskih emisija. Tenaks se koristi za sorpciju isparljivih jedinjenja iz postrojenja, u "purge and trap" GC sistemima, za sorpciju isparljivih jedinjenja iz

Tabela 2.1. Osobine granuliranog Tenaksa

Molekulska formula	$(C_{18}H_{12}O)_x$
Granična temperatura	350°C
Afinitet prema vodi	nizak
Specifična površina	35 m^2/g
Zapremina pora	2,4 cm^3/g
Prosečna veličina pora	200 nm
Gustina	0,25 g/cm^3
Veličina mreže	60/80 mreža

zemljišta (polihlorovanih bifenila, policikličnih aromatičnih ugljovodonika) i kao komercijalni proizvod. Zbog visoke cene Tenaks smole, mnogi naučnici naknadno iskorišćavaju materijale posle pranja rastvaračima (*Liu i sar., 2011; Cui i sar., 2013*).

2.3.2.1.2. Čvrsti adsorbent XAD-4 smola

Adsorpcija uz pomoć XAD-4 smola se koristi za organska jedinjenja relativno malih molekularnih masa koja se ekstrahuju iz polarnih rastvarača kao što je na primer voda. Struktura XAD-4 smole je prikazana na slici 2.9.

XAD-4 smola je hidrofobni polimer sa kapacitetom za adsorpciju organskih jedinjenja koji potiče iz prisustva pora i makroretikularne strukture, kao i iz njegove aromatične prirode i velikog površinskog kapaciteta. Adsorpcija perzistentnih organskih zagađujućih supstanci na smoli se vrši zahvaljujući formiranju van der Waals-ovih interakcija. Zahvaljujući porama koji čine strukturu XAD-4 smole, voda ili drugi polarni rastvarač brzo penetriraju unutar pora. Hidrofobni organski molekuli sa manjim afinitetom prema vodi ili drugom polarnom rastvaraču ostaće adsorbovani na adsorbent, dok će hidrofilniji molekuli da se orijentišu ka polarnoj fazi rastvarača koja ispunjava pore. Pravim izborom sredstva za ekstrakciju i ispravne tehnike, ekstrakcija sa XAD-4 smole se vrši brzo, zahvaljujući veoma brzom difuziji kroz pore smole (*Lei i sar., 2004*).

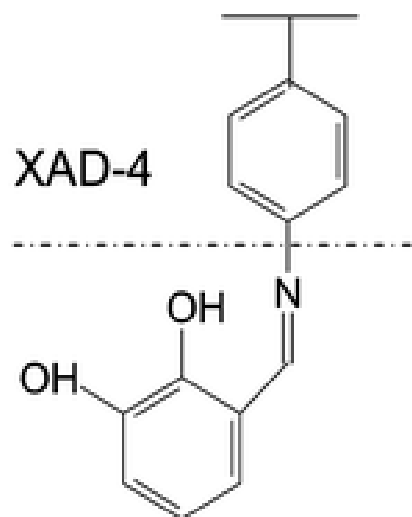
Obe metode ekstrakcije sa čvrstim adsorbentom su pokazale dobar potencijal za predviđanje biodostupnosti perzistentnih organskih zagađujućih supstanci, kada su upoređene sa bioakumulacionim i mikrobiološkim testovima, ali se sa operativnog stanovišta jedino metoda u prisustvu Tenaksa smatra operativnom jer je najviše proučena (*Cornelissen i sar., 2001; You i sar., 2011*).

2.3.2.2. Ekstrakcije ciklodekstrinom

Ciklodekstrini se uglavnom koriste za procenu biodostupnosti jedinjenja iz grupe policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Ciklodekstrini su ciklični polisaharidi koji mogu biti različitog stepena polimerizacije i u skladu sa tim se označavaju grčkim slovima: α , β i γ (sastoje se od 6, 7 i 8 glukopiranoznih jedinica respektivno). Ekstrakcija uz pomoć ciklodekstrina je slična ekstrakciji sa čvrstim adsorbentima, s tim da je jedina razlika ta što se kod ove metode ekstrakcije koriste rastvorni molekuli ciklodekstrina za ekstrakciju hidrofobnih organskih jedinjenja (*Hartnik i sar., 2008*).

Ciklodekstrini se uglavnom koriste za: stabilizaciju reaktivnih supstanci, povećanje rastvorljivosti hidrofobnih supstanci u vodi, promenu agregatnog stanja supstance iz tečnog u čvrsto, fiksiranje isparljivih supstanci, izradu mešavina nekompatibilnih supstanci, separaciju supstanci u obliku kompleksa i kontrolisano otpuštanje supstanci (*Voncina i Vivod, 2013*).

Zahvaljujući svojoj strukturi, ciklodekstrini mogu da grade inkluzione komplekse sa organskim i neorganskim molekulima, menjajući pri tome fizičko-hemijske osobine molekula



Slika 2.9. Struktura XAD-4 smole (*Tričković, 2009*)

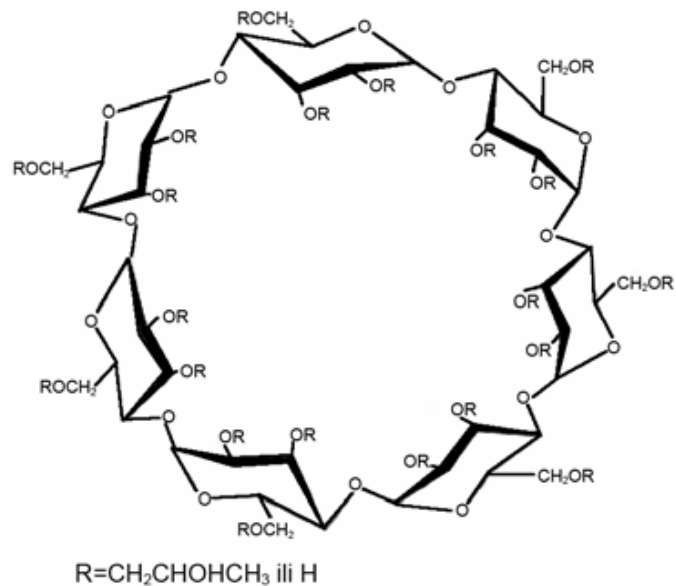
ugrađenih u unutrašnju šupljinu molekula ciklodekstrina (slika 2.10). Unutrašnja šupljina polimera sadrži glukozidne kiseonike i vodonikove atome. Iz tog razloga, šupljina ciklodekstrina ima hidrofobni karakter i zbog povećane elektronske gustine smatra se da je slaba Luisova baza. Ova svojstva šupljine su glavni preduslov za obrazovanje kompleksa molekula ciklodekstrina sa raznim molekulima. Struktura ciklodekstrina je prikazana na slici 2.15 (Wong i Bidleman, 2010; Liu i sar., 2013).

U čvrstom stanju ciklodekstrin je sitan kristalni prah, gde je oblik kristala karakterističan za svaki oblik ciklodekstrina. Kristali sadrže određenu količinu kristalne vode, čija je količina promenljiva. Dobro se rastvara u vodi i dimetilsulfoksidu, a ne rastvara se u ostalim organskim rastvaračima, s tim da postoji razlika i među polimerima - rastvorljivost β -ciklodekstrina je manja od rastvorljivosti α i γ -ciklodekstrina. Rastvorljivost se povećava sa povećanjem temperature i zavisna je od prisustva organskih rastvarača u sredini (u prisustvu organskih rastvarača smanjuje se rastvorljivost). Ciklodekstrini u vodenom rastvoru formiraju micelarne strukture hidrofилnog omotača i hidrofobne šupljine u koju može da se ugradi hidrofobna organska zagađujuća supstanca ili neki drugi molekul.

Ciklodekstrini u vodenoj suspenziji sedimenta ili zemljišta snižava koncentraciju organskih molekula u vodenoj fazi, čime se formira koncentracioni gradijent između vodene faze (rastvor vode, organskih molekula i ciklodekstrina) i čvrstog matriksa (mešavina sedimenta i organskih molekula) čime se nastavlja desorpcija biodostupne frakcije organskog jedinjenja. Kako bi došlo do potpune desorpcije biodostupne frakcije organskog jedinjenja, potrebno je osvežavati sistem svežim rastvorom ciklodekstrina. Kao što je slučaj kod ispitivanja biodostupnosti primenom čvrstih sorbenata, frakcija organskog jedinjenja koja ostane neekstrahovana u čvrstom matriksu primenom ciklodekstrina se smatra za slabo biodostupnom, to jest za nedostupnom (Liu i sar., 2013).

2.4. Tehnike remedijacije sedimenta

Zagađen sediment ima direktan negativan uticaj na faunu dna i predstavlja potencijalan dugotrajan izvor zagađujućih supstanci koji mogu nepovoljno da utiču na živi svet i ljude kroz lanac ishrane, putem vode ili direktnog kontakta. Takođe, zagađeni sediment može da utiče na kvalitet podzemnih voda što predstavlja poseban problem zbog njihove moguće upotrebe kao resursa vode za piće. Cilj remedijacionog procesa je da se spreči širenje zagađenja zbog prodiranja u podzemnu vodu, ulaženja opasnih i potencijalno opasnih materija u lanac ishrane i slično. Koja varijanta remedijacije će se primeniti zavisi od karakteristika lokaliteta, specifičnosti



Slika 2.10. Struktura ciklodekstrina
(Tričković, 2009)

projekta i specifičnosti kontaminiranog sedimenta (*Reis i sar., 2007*). Postoji više podela remedijacionih tehnika, ali osnovna podela je na *in situ* i *ex situ* tehnike.

2.4.1. *In situ* tehnike remedijacije sedimenta

In situ remedijacija omogućava tretman zagađenog sedimenta bez njegovog uklanjanja i uključuje tehnike kao što su monitoring prirodne degradacije zagađujućih jedinjenja, *in situ* tretman i tehniku izolacije zagađenog sedimenta prekrivanjem, pri čemu se izbegavaju troškovi iskopavanja i transporta koji čine bitnu finansijsku stavku prilikom projekta remedijacije nekog zagađenog lokaliteta. Cena postupka je niska i narušavanje životne sredine je najmanje (*Khan i sar., 2004*). Ove tehnike često podrazumevaju dodatak mikroorganizama i nutrijenata i njihovo mešanje sa zagađenim sedimentom. Primarna prednost takvog tretmana jeste da nije potrebno iskopavanje i izmuljivanje sedimenta i njegov transport na drugu lokaciju. Ove tehnike su takođe jednostavnije i zahtevaju manje finansijsko ulaganje u odnosu na *ex situ* tehnike, ali mogu biti limitirane raznim faktorima kao što su: dostupnost kiseonika, tip sedimenta, distribucija zagađujuće supstance i temperatura (*Reis i sar., 2007*).

In situ tehnike remedijacije se dele na:

- monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja,
- unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja,
- *in situ* prekrivanje i
- *in situ* tretman (*Jersak i sar., 2016*).

2.4.1.1. Monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja

Monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja podrazumeva smanjenje koncentracije zagađenja tokom vremena prirodnim procesima. Prirodno uklanjanje zagađenja može biti posledica destruktivnih (aerobna i anaerobna biodegradacija, abiotička oksidacija, hidroliza) i nedestruktivnih procesa (sorpcija, razblaženje (disperzija i infiltracija), volatilizacija) (*EPA 2005; Bullard i sar., 2015; Maletić i sar., 2019*) Za uklanjanje zagađenja aerobnom i anaerobnom biodegradacijom koriste se i termini prirodna bioremedijacija, pasivna i "spontana" bioremedijacija. Nekoliko istraživanja se fokusiralo isključivo na monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja i unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja, uključujući Magar i saradnike (2006; 2009) i istraživanje Međudržavnog saveta za tehnologiju i regulaciju (eng. *Interstate Technology and Regulatory Council*) (*ITRC 2014*).

Prirodna bioremedijacija se oslanja na prirodne sposobnosti prisutnih mikrobioloških zajednica i primenjuje se kada je prirodni stepen biodegradacije zagađenja brži od stepena migracije zagađenja. Ovaj relativni odnos zavisi od tipa i koncentracije zagađenja, mikrobiološke zajednice i karakteristika sedimenta i zasniva se na procesima imobilizacije, razblaženja zagađenja i volatilizacije (*Agarwal i sar., 2007*). Prednosti i mane tehnike monitoringa prirodnog uklanjanja zagađenja su date u tabeli 2.2 (*ITRC 2014*).

Efikasnost prirodne bioremedijacije mora biti dokazana terenskim monitoringom koji uključuje hemijske analize zagađenja, krajnjih elektron-donora i/ili drugih reaktanata ili produkata karakterističnih za biodegradacioni proces. Parametri na koje treba obratiti pažnju su: tip, količina i distribucija zagađenja, podložnost zagađenja biodegradaciji autohtonim mikroorganizmima, vremenski period migracije mrlje zagađenja i potencijalni receptori zagađenja.

Tabela 2.2. Prednosti i mane tehnike monitoringa prirodnog uklanjanja zagađenja

Prednosti monitoringa prirodnog uklanjanja zagađenja	Mane monitoringa prirodnog uklanjanja zagađenja
<ul style="list-style-type: none"> • neinvazivna i nedistraktivna prema akvatičnom i bentoznom ekosistemu • slabo kompleksna i najbrža za primenu • može da se koristi za remedijaciju većeg broja zagađujućih supstanci • nije potreban infrastruktura ili prostor za opremu i materijal • uglavnom je jeftinija u odnosu na ostale metode remedijacije 	<ul style="list-style-type: none"> • zagađenje u sedimentu ostaju dug vremenski period • potreban je duži vremenski period u odnosu na ostale tehnike remedijacije da se postigne zakonski dozvoljen nivo zagađenja u sedimentu • svako fizičko pomeranje sedimenta (bujice, propeleri brodova) dovode do smanjenja efekta monitoringa prirodnog uklanjanja zagađenja • troškovi monitoringa mogu da budu veliki • monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja ne može da se sprovodi u vodenim sredinama koje se koriste za brodsku navigaciju • potrebna je institucionalna kontrola ulaska ljudi u zagađano područje • nesigurnost krajnjih rezultata

Remedijacija tehnikom monitoringa prirodnog uklanjanja je moguća ukoliko i sediment i lokacija remedijacije ispunjavaju sledeće uslove:

- korišćenje zemljišta i vodotokova u kojima je potrebno sprovesti monitoring prirodnog uklanjanja je u saglasnosti sa procesima prirodnog oporavka sedimenta,
- prirodni procesi remedijacije poseduju dovoljan stepen sigurnosti da će proces remedijacije i degradacije zagađujuće supstance nastaviti dovoljno brzo da se smanji biodostupnost zagađujuće supstance u prihvatljivom vremenskom periodu,
- izlaganje ljudi zagađenom sedimentu je nisko i može se institucijski kontrolisati (zabrana pristupa lokalitetu),
- lokalitet je generalno depozicioni i poseduje nisku stopu korišćenja, to jest lokalitet prirodno deponuje sediment,
- sediment je stabilan i ne poseduje potencijal za prirodno kretanje (vrtloženje, bujično raznošenje...),
- sediment je otporan na resuspenziju u akvatičnu sredinu,
- koncentracije zagađujućih supstanci u bioti i u biološki aktivnoj zoni sedimenta već poseduju trend koji vodi ka ciljevima remedijacije,
- prisutne zagađujuće supstance poseduju mogućnost biodegradacije ili transformacije u nisko-toksičnu formu,
- koncentracija zagađujućih supstanci je relativno niska i pravilno raspoređena na većoj površini (ne postoje koncentrisane tačke) i
- zagađujuće supstance poseduju malu moć bioakumulacije (*Jersak i sar., 2016*).

Ukoliko su ispunjeni gore-pomenuti uslovi, monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja je prihvatljiva metoda za remedijaciju sedimenta. Iako sama metoda poseduje određenu dozu pasivnosti (zbog ne-narušavanja tela sedimenta tehnikama remedijacije), konstantan monitoring sedimenta iz velikog broja uzoraka u dugom vremenskom periodu utiču na to da je ova tehnika remedijacije itekako intenzivna (*Tomaszewski, i sar 2006.*).

2.4.1.2. Unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja

Unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja je veoma sličan metodi monitoringu prirodnog uklanjanja zagađenja sa jedinom razlikom da unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja uključuje postavljanje tankog sloja čistog sedimenta ili peska preko kontaminiranog sedimenta, čime se ubrzava hemijski, biološki i/ili fizički oporavak sedimenta. Nakon postavljanja tankog sloja sedimenta, nastavlja se sa standardnom tehnikom monitoringa prirodnog uklanjanja. Debljina sloja čistog sedimenta ili peska varira između 10 i 45 cm (Colton, 2010).

Sličnost postoji i između unapređenog monitoringa prirodnog uklanjanja zagađenja i *in situ* prekrivanja gde je jedina prava razlika u tome što unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja koristi konvencionalne ne-sorptivne materijale u mnogo tanjem sloju i bez korišćenja geotekstila.

Unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja može da se primenjuje na mnogo većem procentu zagađenih sedimenata nego monitoring prirodnog uklanjanja, zato što, za razliku od monitoringa prirodnog uklanjanja, unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja ne zahteva da zagađeni sediment poseduje karakteristiku konstantne depozicije novih slojeva sedimenta. Sa druge strane, s obzirom da je unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja veoma sličan tehnici *in situ* prekrivanja, sve prednosti i mane *in situ* prekrivanja važe i za unapređeni monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja (Samuelsson i sar., 2015; Zhu i sar., 2016).

2.4.1.3. *In situ* prekrivanje

U nekim oblastima gde je prisutna velika količina zagađenog sedimenta primenjuje se tehnika postavljanja sloja izolacionog materijala preko sedimenta sa ulogom da zadrži i stabilise zagađeni sediment. Uglavnom se za prekrivanje koristi granulirani materijal, kao što je čist sediment, pesak ili šljunak, ugljeni materijali (detaljniji opis je dat u poglavlju 2.5), uz primenu geotekstila, prekrivača i drugih propusnih ili nepropusnih elemenata u višeslojnom prekrivaču koji mogu da uključe dodatne materijale da bi se smanjio fluks zagađenja (Silvani i sar., 2017. Maletić i sar., 2019).

Geoteksitili i ostali prekrivači se koriste kao:

- fizička izolacija zagađenog sedimenta dovoljna da smanji mogućnost izlaganja zagađenju direktnim kontaktom i iznošenje zagađenja na površinu od strane organizama koji kopaju po sedimentu;
- stabilizacija zagađenog sedimenta i zaštita od vodene erozije sedimenta i prekrivača dovoljna da smanji resuspenziju i transport na druge lokalitete i/ili
- hemijska izolacija zagađenog sedimenta dovoljna da smanji mogućnost izlaganja rastvorenom i koloidno vezanom zagađenju transportovanom u vodu.

Remedijacija *in situ* tehnikom prekrivanja je moguća ukoliko sediment i lokacija remedijacije ispunjavaju sledeće uslove:

- na lokaciji ili u njoj blizini postoji dovoljna količina prekrivajućeg materijala zadovoljavajućeg kvaliteta i prihvatljive cene,
- postojeća infrastruktura neće biti ugrožena korišćenjem *in situ* prekrivanja (podvodni kablovi, obaloutvrde...),
- dubina vode nakon *in situ* prekrivanja ne ugrožava postojeću namenu vodotoka,

- područje *in situ* remedijacije poseduje mali rizik od mogućih incidenata prekidanja pokrivaćeg sloja ljudskim faktorima (sidrišta),
- dugotrajna redukcija rizika od zagađujućih supstanci donosi veću dobit od distrupcije sedimenta kao životnog staništa pokrivanjem,
- erozija nastala prirodnim ili ljudskim putem (tok reke, poplave, brodski propeleri) ne ugrožavaju *in situ* prekrivku i moguće je smanjiti erozivne uticaje određenim dimenzionisanjem projektne pokrivke,
- uticaj podzemne vode i mogućnost da podzemna voda ispira zagađenje kroz pokrivku su minimalni,
- pokriveni sediment poseduje dovoljnu čvrstoću da izdrži težinu projektovane pokrivke,
- zagađujuće supstance poseduju slabu transfernu moć kroz pokrivku,
- zagađen sediment se nalazi na većem području (*Jersak i sar., 2016*).

Postavljanje tankog sloja čistog materijala može se koristiti kada brzina prirodne sedimentacije nije dovoljna prilikom ubrzavanja prirodne remedijacije prekopavanjem zagađenog sedimenta i mešanjem sa čistim sedimentom. Postavljanje tankog sloja čistog materijala ponekad se koristi da bi se ponovo napunile izmuljene zone, jer se on meša sa sedimentom zaostalim nakon izmuljivanja zbog smanjenja rizika od zaostalog zagađenja (*Perelo, 2010*). Prednosti i mane *in situ* prekrivanja su date u tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Prednosti i mane *in-situ* prekrivanja

Prednosti <i>in situ</i> prekrivanja	Mane <i>in situ</i> prekrivanja
<ul style="list-style-type: none"> • metoda nije kompleksna i brža je od tehnika <i>ex situ</i> uklanjanja sedimenta • brzo uklanjanje rizika od izloženosti zagađujućim supstancama • mala uključenost rezidualnih zagađujućih supstanci u proces remedijacije • lako izvođenje procedure • koristi se za remedijaciju sedimenta koji je zagađen sa više zagađujućih supstanci • koristi se za remedijaciju u različitim akvatičnim sredinama (kanali, jezera, reke, luke...) • proces pokrivanja nije distruptivan prema ljudima i životnoj sredini • posle pokrivanja, remedijacija je mnogo mirnija nego procesi uklanjanja sedimenta • tipično je jeftinija od procesa uklanjanja sedimenta 	<ul style="list-style-type: none"> • većina zagađujućih supstanci ostaje u sedimentu duži vremenski period nego da se koriste metode <i>ex situ</i> • postoji mogućnost distrupcije pokrivke erozijom ili ljudskim delovanjem • potrebna je institucionalna kontrola nakon postavljanja pokrivke • postoji mogućnost probijanja podzemne vode kroz sediment i pokrivku • materijal koji se koristi za pokrivku može da bude neodgovarajući za prirodni habitat akvatične sredine sedimenta • <i>in situ</i> prekrivanje ne može da se koristi u područjima koja se redovno izmuljavaju zbog produbljivanja plovidbenih puteva • postoji mogućnost da težina pokrivke može da ošteti arheološka nalazišta koja se nalaze na dnu vodenih tela • postoje troškovi održavanja, monitoringa kvaliteta pokrivke i eventualne popravke

U današnje vreme su se razdvojile dve pod-grupe *in situ* prekrivanja i to izolaciono prekrivanje i tankoslojno prekrivanje. Ove dve strategije se uglavnom razlikuju u ciljevima koje prekrivajući sloj mora da ispuni pri remedijaciji sedimenta (*Samuelsson i sar., 2015; Jersak i sar., 2016; Zhu i sar., 2016; Maletić i sar., 2019*).

2.4.1.4. *In situ* tretman sedimenta

In situ tretman sedimenta najčešće podrazumeva tehničku bioremedijaciju gde se zagađen sediment tretira ili direktnim ubrizgavanjem aktivnih supstanci u sediment ili postavljanjem istih aktivnih supstanci preko sedimenta. Ciljevi *in situ* tretmana sedimenta su redukcija količine zagađujuće supstance i redukcija toksičnosti i biodostupnosti u biološki aktivnoj zoni (Jersak i sar., 2016).

Iako je u početku primene *in situ* tretmana sedimenta najčešća metoda remedijacije bila ubrizgavanje aktivnog uglja u sediment čime se smanjivala biodostupnost zagađujućih supstanci, u današnje vreme se najviše koristi *in situ* prekrivanje sa mešavinom čistog sedimenta i aktivnog uglja (Libralato i i sar., 2018). Pored aktivnog uglja, drugi agensi koji se aktivno koriste u *in situ* tretmanu sedimenta su biougalj (Rakowska i sar., 2012), aktivni ugalj baziran na bituminoznom uglju (Nybom i sar., 2016), glina i krečnjak (Samuelsson i sar., 2017), i boksit (Hurel i sar., 2017).

Pored korišćenja mineralnih dodataka pokrivci ili injektovanom materijalu, kao dodatak se može koristiti i biološka materija. U tom slučaju se primenjuje nekoliko tehnika kao što su *in situ* biostimulacija autohtone mikroflore (najčešće se primenjuje; mikroflora može da se izoluje iz sedimenta, razmnožava u bioreaktorima i zasejava u zagađenoj zoni), bioaugmentacija (dodatak adaptirane mikroflore ili genetski modifikovanih mikroorganizama) i druge. (Agnello i sar., 2016; Cai i sar., 2016; Vigliottai sar., 2016)

Uz to, moguće je vršiti isključivo aeraciju sedimenta kao *in situ* tretman sedimenta, što podrazumeva dodatak oksidacionih sredstava, nutrijenata i flokulanata u cilju poboljšavanja biohemijskih i fizičkih karakteristika sedimenta. To se postiže direktnim injektovanjem vazduha ili vode u sediment serijom pumpi, creva i raspršivača. Prednost aerobnog procesa je obrazovanje jedinjenja sa manje mirisa i brži proces degradacije. Tretman je ograničen na dubinu vode od 2-22 m, dok dubina sedimenta koji može da se tretira zavisi od karakteristika sedimenta, dubine zagađenja, snage motora i dr. Aeracija sedimenta može da se vrši i uz dodatak oksidanata, najčešće magnezijum-peroksida, a njihova primena predstavlja "tehniku postupnog oslobađanja elektron-akceptora". Prednosti i mane *in situ* tretmana sedimenta su date u tabeli 2.4: (Gillespie i Philp, 2013; Chen i sar., 2015)

Tabela 2.4. Prednosti i mane *in situ* tretmana sedimenta

Prednosti <i>in situ</i> tretmana sedimenta	Mane <i>in situ</i> tretmana sedimenta
<ul style="list-style-type: none"> • često je jeftinija od drugih potencijalnih tehnologija za remedijaciju sedimenta • može da eliminiše potrebu za uklanjanjem zagađujućih supstanci • koncept <i>in situ</i> tretmana sedimenta može biti atraktivan regulatornim telima • može da se koristi za remedijaciju velikog broja različitih zagađujućih supstanci, iako najčešće mora da se koristi veći broj aktivnih supstanci (ne samo aktivni ugalj) • može da smanji potrebu za dugotrajnim monitoringom, održavanjem i popravkama 	<ul style="list-style-type: none"> • najrazvijenija metoda <i>in situ</i> tretmana sedimenta je korišćenje aktivnog uglja, ostale metode nisu u čestoj upotrebi • otežana je efikasna i kontrolisana raspodela aktivnih supstanci u i po sedimentu • otežana primena tehnike u dubljim vodama • nije pogodna tehnologija za tretman sedimenta zagađenog nevodnim faznim tečnostima • ne može da se koristi u područjima koja se redovno izmuljavaju zbog produbljivanja plovidbenih puteva

In situ tretman sedimenta je moguć i drugim tehnologijama kao što su nanoremedijacija sa solidifikacijom i stabilizacijom, hemijska oksidacija, bioventilacija i ispiranje sedimenta, ali je većina tih *in situ* tehnika i dalje u fazi razvoja (Lofrano i sar., 2017).

2.4.2. *Ex situ* tehnike remedijacije sedimenta

Ex situ tehnike remedijacije su konvencionalne metode remedijacije sedimenta koje su poznate već nekoliko decenija. Uobičajeni koraci u *ex situ* remedijaciji uključuju:

1. fizičko uklanjanje zagađenog sedimenta iz akvatične životne sredine izmuljavanjem (ukoliko je prisutna površinska voda) i iskopavanje (ukoliko je prvobitno uklonjena površinska voda) uz uklanjanje porne vode iz zagađenog sedimenta

2. tretman sedimenta, transport i odlaganje tretiranog sedimenta (Jersak i sar., 2016).

Prednosti i nedostaci *ex situ* tehnika su date u tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Prednosti i mane *ex situ* tehnika (ITRC, 2014)

Prednosti <i>ex situ</i> tehnika	Mane <i>ex situ</i> tehnika
<ul style="list-style-type: none"> • zagađenje se uklanja iz akvatične sredine • tehnika može da se koristi za remedijaciju velikog broja zagađujućih supstanci i njihovih koncentracija, uključujući i ne-vodeno fazne tečnosti • ove tehnike mogu brzo da redukuju rizik izlaganja zagađujućim supstancama i sve prateće rizike • postoji velika sigurnost da su ove tehnike dugotrajno efektivne • nakon uklanjanja sedimenta tretirano područje nema skoro nikakve restrikcije za dalju upotrebu • postoji potencijal za ponovnu upotrebu tretiranog sedimenta 	<ul style="list-style-type: none"> • tehnike su kompleksne i ponekad spore • zagađujuće supstance ponekad nisu degradirane već su samo uklonjene sa jedne na drugu lokaciju • pogodne površine za tretman i odlaganje sedimenta često nisu dostupne u blizini lokacije sa koje treba da se tretira sediment • nije moguće ukloniti celokupnu količinu zagađenja iz sedimenta • proces izmuljivanja/iskopavanja je veoma distruptivan za ljude i okolnu sredinu • nakon izmuljivanja/iskopavanja potreban je dugačak vremenski period da se obnovi bentična i vodena sredina • uglavnom je proces skuplji od <i>in situ</i> tehnika remedijacije

Remedijacija *ex situ* tehnikom je moguća ukoliko sediment i lokacija remedijacije ispunjavaju sledeće uslove:

- u blizini lokacije gde treba da se tretira sediment postoji pogodna površina za tretiranje i odlaganje sedimenta,
- postojeća infrastruktura može da podnese pritisak izmuljivanja ili iskopavanja (ne postoje podzemni kablovi/gasovodi/naftovodi koji mogu biti oštećeni...),
- lokacija koja treba da se tretira *ex situ* remedijacijom je već u planu za izmuljivanje zbog produbljivanja navigacionog plovidbenog puta,
- dubina vode je adekvatna za pristup baržama za izmuljivanje ali nije preduboka da izmuljivanje bude ekonomski neizvodljivo,
- dugotrajna redukcija rizika od zagađenja je veća od potencijalnog kratkotrajnog ispuštanja zagađujućih supstanci prilikom izmuljivanja/iskopavanja,
- postoji mogućnost zaustavljanja vodotoka kako bi se sprečila disperzija i širenje zagađujućih supstanci,
- zagađen sediment je istaložen preko nezagađenog sedimenta, a ne obrnuto,

- sediment sadrži male količine velikih otpadnih materija ili je taj otpadni materijal lak za uklanjanje,
- visoke koncentracije zagađujućih supstanci se nalaze na maloj površini,
- koncentracije zagađujućih supstanci su u direktnoj korelaciji sa veličinom čestica sedimenta, čime se pravilnom separacijom sedimenta po veličini čestica smanjuju troškovi tretmana sedimenta (tretira se samo određena veličina čestica) (*USEPA 2005*).

2.4.2.1. Fizičko uklanjanje zagađenog sedimenta

Prvi korak *ex situ* remedijacije zagađenog sedimenta je njegovo uklanjanje iz akvatične sredine izmuljivanjem ili iskopavanjem. Izmuljivanje podrazumeva mehaničko mešanje sedimenta na dnu da bi nastala suspenzija sedimenta i vode uz istovremeno usisavanje suspenzije cevima u blizini površine sedimenta. Oprema za usisavanje zavisi od dubine vode i sedimenta, karakteristika sedimenta, količine izmuljenog materijala i mesta i metoda odlaganja (*USEPA, 2005; Perelo, 2010; Maletić i sar., 2019*).

Prednost ovog procesa je što dolazi do uklanjanja zagađene mase, tehnologija je proverena i jednostavna za primenu. Nedostaci su mogućnost resuspenzije tj. disperzije finih čestica sedimenta uz mogućnost oslobađanja vezanog zagađenja u okolinu jer se na finim česticama zadržavaju dioksini/furani, polihlorovani bifenili, pesticidi, organo-živa i drugi poluisparljivi toksini i metali (prema sprovedenim istraživanjima resuspenzija iznosi <1% uklonjene mase), zatim, rezidualni sediment (zaostaje količina od 10-25% zapremine izmuljenog sedimenta pri čemu povećanje broja prolaza mehanizacije nije efikasno), uklanjanje bentičkih organizama, moguće smanjenje koncentracije kiseonika u vodi zbog pomeranja anaerobnog sedimenta i nastajanje drugih toksičnih supstanci kao što su vodonik-sulfid i amonijak, troškovi odlaganja su veliki (*USEPA, 1994; Zarull, 1999; Bridges, 2010; Patmont, 2018; Maletić i sar., 2019*).

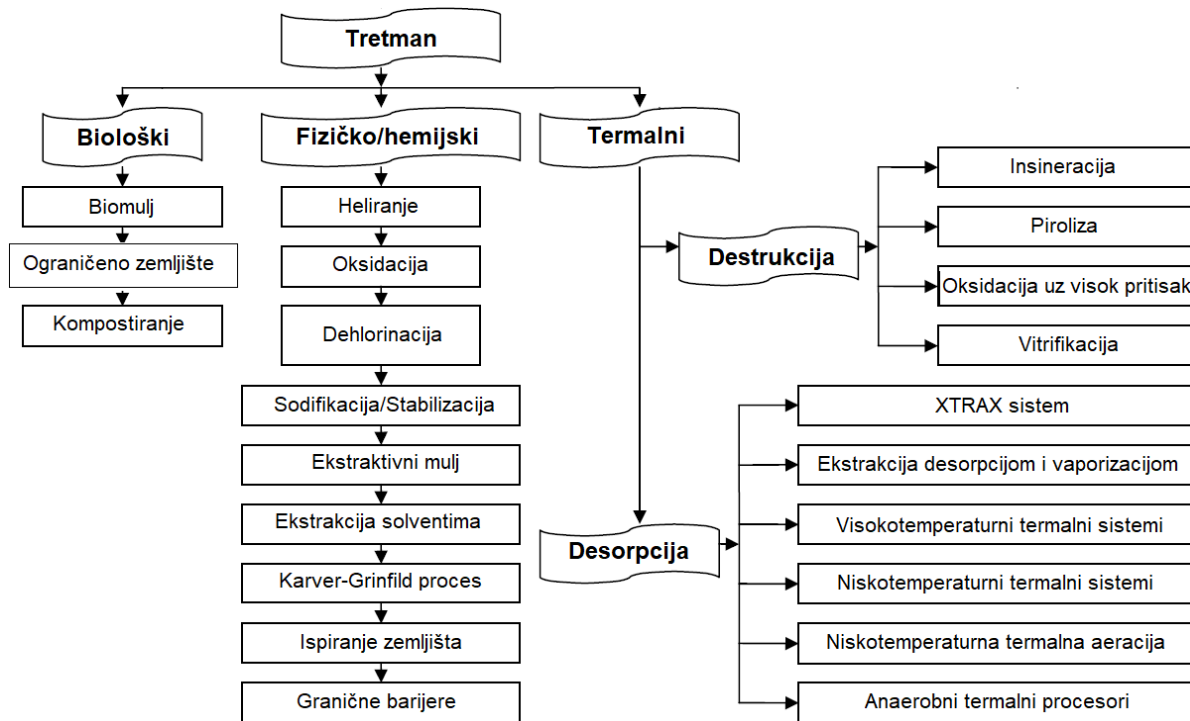
Kada je izvodljivo, iskopavanje ima prednost u odnosu na izmuljivanje iz sledećih razloga:

- prilikom iskopavanja je moguće mnogo bolje praćenje operacije uklanjanja,
- uklanjanje zagađenog sedimenta je skoro potpuno (zaostalo zagađenje je manje kada je sediment uklonjen posle obezvodnjavanja zone),
- mnogo manje zagađenja se oslobađa kada se zona iskopavanja obezvodni,
- stanje dna (pukotine) i karakteristike sedimenta (veličina čestica i specifična gustina) uobičajeno zahtevaju mnogo manje pažnje.

Nakon uklanjanja sediment se često transportuje do lokacije za obezvodnjavanje (ako je potrebno) i dalje procesuiranje, tretman ili konačno odlaganje. U mnogim slučajevima, zagađeni sediment se početno transportuje vodom. Izuzetak je kada se vrši suvo iskopavanje sedimenta. Privremeno čuvanje zagađenog sedimenta može, takođe, biti potrebno radi obezvodnjavanja. Zavisno od kvaliteta vode posle odvajanja od sedimenta može biti potreban tretman vode (*Reis i sar., 2007*).

2.4.2.2. Tretman sedimenta

Postoje tri načina za tretman sedimenta - biološki, fizičko/hemijski i termalni. Njihova podela je data na slici 2.11. (*Reis i sar., 2007*).



Slika 2.11. Podela tretmana sedimenta

2.4.2.2.1. Biološki tretman sedimenta

Mikrobiološka bioremedijacija - Mikroorganizmi se u bioremedijaciji koriste kao biodegradacioni agensi i njihova primena je u stalnom porastu zbog velikog biodiverziteta i širokog spektra kataboličkog potencijala. Degradacione sposobnosti mikroorganizama su uslovljene kataboličkim genima i enzimima (Khomenkov i sar., 2008). Pored toga, mikroorganizmi imaju raznovrsne mehanizme za adaptaciju na zagađujuće supstrate kao što su modifikacija ćelijske membrane i proizvodnja površinski aktivnih supstanci (Van Hamme, 2008).

Rodovi mikroorganizama koji se najčešće koriste za razgradnju zagađujućih jedinjenja su kod bakterija: *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Achromobacter*, *Rhodococcus*, *Alcaligenes*, *Mycobacterium* i *Bacillus*, kod kvasaca: *Rhodotorulla*, *Candida*, *Sporobolomyces* i *Aureobasidium*, a kod plesni: *Fusarium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium*, *Trichoderma* i *Phanerochaete* (Balba i sar., 1998, Cerniglia i sar., 2001, Kuhad i sar., 2009).

Mikroorganizmi koriste različite ugljovodonike kao izvore energije, azota, ugljenika i sumpora. Od ugljovodonika se najčešće koriste C₁-C₄₀ alkane, benzen, cikloalkani, toluen, ksilen, etilbenzen, policiklični aromatični ugljovodonici sa dva do šest prstenova, karbazol ili dibenzotiofen i mnogi drugi (Megharaj, 2011).

Mikrobiološku bioremedijaciju mogu da obavljaju autohtoni mikroorganizmi izolovani sa dotičnih kontaminiranih lokaliteta ili se postupkom bioaugmentacije dodaju egzogeni mikroorganizmi. Stimulisanje rasta autohtonih mikroorganizama se postiže obezbeđivanjem kiseonika, odgovarajuće temperature, i hranljivih materija. Ukoliko biološka aktivnost, koja je potrebna za degradaciju zagađujućih supstanci, nije ustanovljena od strane autohtone mikrobiološke kulture, kontaminiranim lokalitetima se dodaju egzogeni mikroorganizmi

(prethodno testirani na prisustvo različitih zagađujućih jedinjenja) izolovani sa drugih lokaliteta (*Wolicka i sar., 2009 Mitsch, 2010 Megharaj, 2011*).

Mikrobiološka bioremedijacija se može obavljati u aerobnim i anaerobnim uslovima.

U aerobnim uslovima mikroorganizmi koriste kiseonik i transformišu zagađujuće supstance do ugljen-dioksida i vode, stvarajući pri tome sopstvenu biomasu. Aerobnim vrstama mikroorganizama koji koriste enzim oksigenazu za iniciranje elektrofilnog napada na aromatične molekule je ozbiljno ugroženo delovanje prisustvom brojnih elektrofilnih supstituenata kao što su hloro-, nitro- i azo- grupe. Kometabolizam sa organizama im omogućava da katališu reakcije hidrolize. Važan faktor bioremedijacije je dostupnost zagađujuće supstance mikroorganizmima. Ova dostupnost je funkcija afiniteta adsorpcije organskog zagađujućeg jedinjenja na čestice sedimenta. Sadržaj vlage takođe igra značajnu ulogu prilikom aerobne degradacija pesticida. Dokazano je da sadržaj vlage od 50% daje dobar degradacioni nivo. Koncentracija pesticida u sedimentu takođe doprinosi brzini degradacije. Čest je slučaj, kada su specifična jedinjenja kao što su pesticidi prisutni u zemljištu, značajne populacije mikroba koje degradiraju ova jedinjenja nisu prisutne što govori o toksičnim osobinama pesticida. Tada se remedijacija ovih medijuma generalno obavlja pomoću bio-augmentacije, odnosno razvojem specifičnih kultura i inokulacijom ili tretmanom u kontrolisanim bioreaktorima. Za neke pesticide kao što su DDT, lindan i heptahlor, anaerobna degradacija je optimalnije rešenje nego aerobna degradacija. (*Tewari i Saini, 2012*).

U anaerobnim uslovima se, u zavisnosti od soja mikroorganizama i uslova, stvaraju različiti proizvodi razgradnje zagađujućih jedinjenja. Anaerobna degradacija je sporija od aerobne, ali je značajna u uslovima snižene koncentracije kiseonika i veoma često omogućava razgradnju kompleksnih jedinjenja tako da su neke studije pokazale uspešnu remedijaciju sedimenata kontaminiranih polihlorovanim bifenilima (*Van Hamme, 2003; Ward i sar., 2009*). U opštem slučaju, zagađujuće supstance se transformišu do gasovitog vodonika, metana i malih količina ugljen-dioksida. Pri sulfat-redukujućim uslovima nastaje elementarni sumpor, dok nitrat-redukujući uslovi favorizuju nastanak gasovitih oblika azota.

Pri anaerobnim uslovima, degradacija aromatičnih jedinjenja se obično inicira nukleofilnim napadom. Prema tome, prisustvo hloro- nitro- supstituenata ili supstituenata u formi azo prstena će pogodovati inicijalnom reduktivnom napadu na aromatično zagađujuće jedinjenje od strane anaerobnih bakterija. Postoje mnoge reakcije degradacije koje su specifične prilikom anaerobne degradacije, kao što su:

- 1) adicija hidroksilne grupe koja zamenjuje atom vodonika,
- 2) oksidacija sumpora u SO_2 je uobičajena reakcija koja rezultuje formiranjem epoksidne grupe koja može biti otporna na mikrobnu degradaciju i toksična za ćelije mikroorganizama,
- 3) adicija / uklanjanje metil grupe koja je običajena u metilaciji pesticida na bazi arsena,
- 4) uklanjanje hlora koje je uobičajeno među halogenovanim jedinjenjima. Prilikom ovog procesa atom vodonika ili hidroksilne grupe zamenjuju atom hlora,
- 5) migracija hlora koje opisuje pomeranje atoma hlora iz jednog položaja u drugi položaj na prstenu,
- 6) redukcija nitro (NO_2^-) grupa do amino grupe (NH_3),
- 7) zamena sumpora kiseonikom koje se može ostvariti ukoliko pesticid sadrži dvostruku vezu sumpor-fosfor,
- 8) odvajanje etra.

Prirodne mikrobiološke zajednice su složene grupe u kojima se nalaze različiti međuzavisni mikroorganizmi. Raspon degradacionih sposobnosti složene zajednice mnogih bakterija i gljiva je daleko širi od sposobnosti samo jedne prisutne kulture organizama. Produkti parcijalne degradacije zagađujućih supstanci jedne grupe organizama može poslužiti kao supstrat za drugu grupu organizama. Usaglašeno delovanje nekoliko različitih grupa organizama može dovesti do potpune mineralizacije zagađujućih supstanci. Mikrobiološka zajednica je otpornija na prisustvo toksičnih proizvoda biorazgradnje od samostalne kulture, jer je veća verovatnoća da će jedan od članova mikrobiološke zajednice uspeti da smanji ili eliminiše toksično dejstvo produkata biorazgradnje (*Tewari i Saini, 2012*).

Mikrobiološke interakcije u prirodnim zajednicama značajno utiču na biodegradaciju i biotransformaciju određene zagađujuće supstance. Tri ključna faktora utiču na to mikrobiološku razgradnju pesticida su:

1) komenzalizam i uzajamno delovanje, Komenzalizam je interaktivna veza između dve populacije različitih vrsta koje žive zajedno u kojoj jedna populacija ima koristi od zajednice dok ta zajednica nema nikakvog uticaja na drugu populaciju. Uzajamno delovanje (mutualizam) je simbioza odnosno interakcija u kojoj organizmi različitih vrsta žive u bliskoj fizičkoj asocijaciji zbog svojih obostranih koristi.

2) kometabolizam je sposobnost organizma da transformiše supstrat koji nije supstrat za rast (zagađujuća jedinjenja) dok je supstrat za rast ili neko drugo, usvojivo, jedinjenje takođe prisutno. Supstrat koji nije za rast je onaj koji ne može da služi kao jedini izvor ugljenika i energije za čistu kulturu bakterija. Neki od pesticida su pravi primeri takvih supstrata, ali i oni mogu biti degradirani procesima kometabolizma. Neke vezane mikrobiološke ćelije i ekstracelularni enzimi mogu da katalizuju raskidanje veze u molekulima pesticida, npr., kometabolizam monohloracetata i herbicida monohlorpropionata. Soj *Pseudomonas putida* ne može da metaboliše monohloracetat, ali dok metaboliše monohlorpropionat, organizmi katališu dehalogenaciju monohloracetata.

3) fenomen prioritetne biorazgradnje. se dešava kada je enzim sposoban da transformiše jedinjenje koje nije njegov prirodni supstrat. Ali transformacija tog supstrata zahteva njeno vezivanje za aktivno mesto enzima bez uticaja na njegovu katalitičku aktivnost. Postoji nekoliko vrsta bakterija i gljivica koje imaju izrazit metabolički potencijal i proizvode nekoliko enzima koji su sposobni da deluju na širok spektar molekula. (*Tewari i Saini, 2012*)

Biohemijski mehanizmi uključeni u mikrobiološku degradaciju pesticida uključuju:

1) transformacije oksidacijom koja je najučestalija transformacija u početnom stadijumu degradacije zagađujućih supstanci. Mnoge reakcije su posredovane pomoću oksidativnih enzima kao što je reakcija citohromom P450 koji je najvažniji enzim u prvoj fazi degradacije pesticida. Dodatno, pored citohroma P450 mikroorganizmi produkuju i širok spektar drugih enzima kao što su peroksidaze, fenooksidaze i srodne reduktaze (*Lamb i sar., 2001*)

2) hidrolitičke transformacije pomoću hidrolitičkih enzima koji raskidaju veze u zagađujućem jedinjenju i vrše adiciju H- ili OH- grupe iz vode na svaki proizvod supstrata (*Herve i sar., 2008*).

3) reakcije raskidanja veze ugljenik-fosfor kod organofosornih pesticida koje su promovisane enzimima C-P liazama.

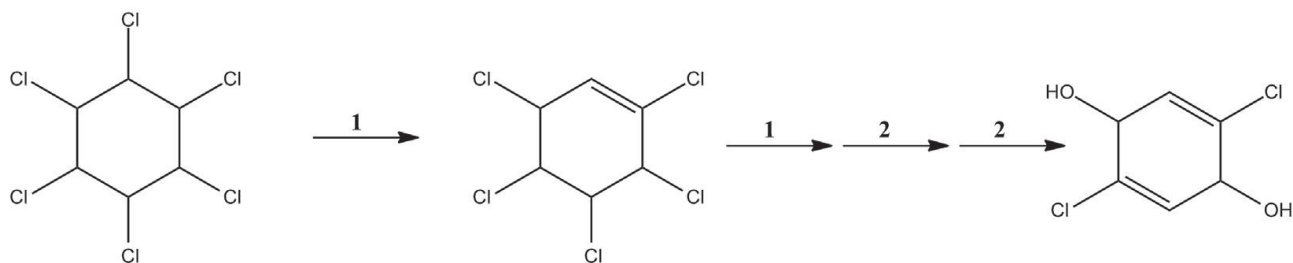
4) reakcije konjugacije pesticida - metabolički proces gde su egzogena ili endogena prirodna jedinjenja spojena sa pesticidom ili njegovim metabolitom ili metabolitima što olakšava dalju detoksikaciju, razdvajanje, sekvestraciju i / ili mineralizaciju. Reakcije konjugacije uključuju

intra- i ekstra- celularne reakcije ksilozilacije, alkilacije, acilacije i nitrozacije (*Ghattas i sar., 2017*).

5) formiranje vezanih reziduala pesticida – Vezanim rezidualom pesticida se uglavnom smatra ona frakcija koji se ne može ekstrahovati vodenim i organskim rastvaračima. Preciznija definicija je da je to onaj deo koji je povezan sa jednom ili više klasa endogenih makromolekula i od njih se ne može razdvojiti koristeći ekstrakciju ili digestiju koja narušava prirodu makromolekula na koji je povezan pesticid.

Za polihalogene ugljovodonike važan anaerobni mehanizam biorazgradnje je reduktivna dehalogenacija, (*van Eekert i Schraa, 2001; Futagami i sar., 2008*). Reduktivna dehalogenacija se često javlja ako ima više od dva halogena atoma (Cl, Br, I) prisutna na jednom strukturnom elementu i postaje sve značajnija sa većim brojem halogena, posebno ako je atom halogena povezan sa sistemom aromatičnog prstena (*Vogel i sar., 1987; Holliger i sar., 1992*). Predloženo je nekoliko mehanizama za dehalogenaciju hlorobenzena i pentahlorfenola. U serijskim eksperimentima sa zagađenim rečnim sedimentom pod sulfo redukujućim uslovima, Susarla i saradnici (*1998*) su naveli da su se susedni atomi hlora u u molekulu hlorobenzena preferencijalno uklanjali. Za hlorofenole, Susarla i saradnici (*1998*) i Takeuchi i saradnici (*2000*) su primetili preferencijalno uklanjanje orto-hlora u sulfo redukujućim i metanogenim uslovima, respektivno. Nasuprot tome, Haggbloom i Young (*1990*) i Haggbloom saradnici. (*1993*) su primetili preferencijalno uklanjanje para- i meta- hlora pod sulfo redukujućim i metanogenim uslovima. Ti očigledno kontradiktorni zaključci potencijalno označavaju visoku specifičnost mikroorganizama koji su primenjeni, što je dodatno primećeno prilikom dehalogenacije polibromovanih difeniletara (*He i sar., 2006*).

Najčešći mehanizmi dehalogenacije su: hidrogenoliza (*Hiraishi, 2008*), hidroliza (*Pries i sar., 1994*), koja se takođe može pojaviti u kombinaciji (slika 2.12) (*Miyauchi i sar., 1998*), dihaloeliminacija (*De Vildeman i Verstraete, 2003*), tiolitička dehalogenacija pomoću glutatyon S-transferaze (*Leisinger i Braus-Stromeier, 1995*) i dehalogenacija preko formiranje epoksida usled nukleofilnog pomeranja atoma halogena pomoću hidroksi- grupa u a-položaju (*Vandenvijngaard i sar., 1991*).



Slika 2.12 Anaerobna dehalogenacija heksahlorcikloheksana kombinacijom 1) hidrogenolize i 2) hidrolize

Biomulj - Tretman sedimenta tehnologijom biomulja uključuje korišćenje bioreaktora u šaržama. Suspenzija sedimenta i vode je održava u stanju kontinuiranog muljnog fluida u prisustvu mikroorganizama u kontrolisanim uslovima u aerobnom ili anaerobnom stanju. Najčešće se koristi aerobni šaržni tretman zagađenog sedimenta uz dodatak posebnih baterija koje vrše degradaciju zagađujućih jedinjenja. Šarže se u bioreaktoru obično tretiraju 2-12 nedelja (*Prasanna i sar., 2008; Venkata i sar., 2008; Chiavola i sar., 2010; Nozari i sar., 2014; Pino-Herrera i sar., 2017*).

Prednost korišćenja bioreaktora je mogućnost tretmana u aerobno/anaerobnim sekvencama uz kombinovanje sa ispiranjem sedimenta u sledećem reaktoru koji je serijski povezan sa bioreaktorom. Ukoliko zagađeni sediment poseduje zagađujuće supstance koji imaju tendenciju volatilizacije, bioreaktor može da poseduje i sistem za tretman gasova (*Prasanna i sar., 2008; Venkata i sar., 2008*).

Ovim tretmanom se uspešno vrši remedijacija sedimenta zagađenog pesticidima, kreozotima, polihlorovanim bifenilima, volatilnim i semivolatilnim organskim jedinjenjima. Tretman nije pogodan za uklanjanje teških metala pošto oni inhibiraju rast mikroorganizama (*Chiavola i sar., 2010; Pino-Herrera i sar., 2017*).

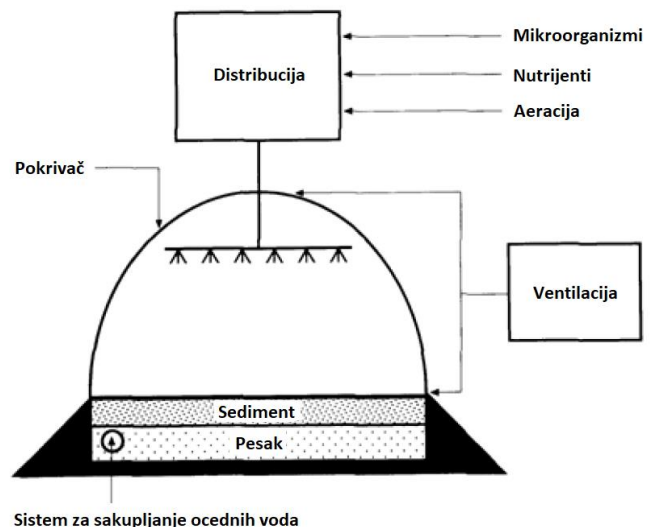
Kontrolisan sediment - Sistem sa kontrolisanim sedimentom zahteva postavljanje sloja kontaminiranog sedimenta na sloj peska ili drugog sitno-granuliranog materijala u ograničenom prostoru (plasteniku, prostoriji, tunelu...). Distributivni sistem koji se nalazi na vrhu sistema koristi prskalice koje sprovode kolonije mikroorganizama, nutrijente i vazduh do sedimenta. Mikroorganizmi izvode aerobnu biodegradaciju i produkti degradacije gravitacijom prolaze kroz porozni sloj granuliranog materijala u ocedni sistem.

Ovom tehnikom (slika 2.13) mogu se tretirati sedimenti zagađeni naftnim ugljovodonicima, volatilnim i semivolatilnim organskim jedinjenjima i pesticidima. Prednosti tehnologije su mogućnost ponovnog korišćenja sedimenta nakon remedijacije i primena zaštitnog materijala koji štiti tretman od atmosferskih uslova tokom procesa remedijacije. Mane ove tehnike su da zahteva veliku površinu (sloj sedimenta nije deblji od 15-20 cm) i održavanje sistema kontrolama aeracije i dodatka nutrijenta i mikroorganizama (*Reis i sar., 2007; Vidali, 2011; Tomei i Daugulis, 2013*).

Kompostiranje - Kompostiranje je tehnika koja uključuje kombinovanje zagađenih sedimenata sa neškodljivim organskim materijalom kao što je stajnjak ili poljoprivredni otpad (*Rulkens, 2005*). Zagađeni sediment se meša sa puniocima, kao što su slama, seno, piljevina, kukuruzna kumuša, đubrivo ili druge organske materije (i gips), radi lakšeg dopremanja vazduha, zadržavanja vode i povećanja sadržaja organskih materija. Prisustvo ovih organskih materijala omogućava razvoj bogate mikrobne populacije i povećanje termičkih karakteristika kompostiranja. Prilikom kompostiranja sedimenta kontrolišu se: biodegradabilnost zagađenja, sadržaj kiseonika, struktura materijala i aeracija, temperatura, odnos C/N, pH i dr. Kompostiranje se koristi u slučaju kada je sediment zagađen lako biodegradabilnim zagađujućim supstancama, mada može da se koristi i za biodegradaciju naftnih ugljovodonika i niskomolekularnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika (*Rulkens, 2005; Antizar-Ladislao i sar., 2005; Sayara i sar., 2010*).

Tri najčešća dizajna tehnologije kompostiranja su:

- kompostiranje u dugačkim gomilama (kompost se periodično meša traktorima),



Slika 2.13. Sistem sa kontrolisanim sedimentom

- kompostiranje u statičnim gomilama (kompost je u obliku gomile i aeriše se duvačima ili vakum pumpama) i
- mehaničko kompostiranje u reaktorima (gde se kompost meša i aeriše).

2.4.2.2.2. Fizičko hemijski i termalni tretmani sedimenta

Heliranje - Heliranje je proces formiranja stabilnog kompleksa (helata) između metalnog katjona i liganda (helirajućeg agenta). (*Reis i sar., 2007*). Proces heliranja se može smatrati kao imobilizacioni proces pošto vezivanje katjona metala sprečava njegovu dalju reakciju u hemijskim i biloškim sistemima. Prednosti ove metode su relativno niska cena i mogućnost uklanjanja metala iz ocedne vode sedimenta. Mana ove metode je da je potpuno neefikasna za uklanjanje organskih zagađujućih jedinjenja.

Oksidacija - Hemijska oksidacija kao proces remedijacije sedimenta uključuje primenu hemijskih oksidirajućih sredstava koji transformišu, degradiraju i imobilišu zagađujuće supstance. Najčešće korišćeni oksidirajući agensi su ozon, vodonik peroksid, kalijum permanganat, kalcijum nitrat i kiseonik. Svi ovi agensi mogu da se koriste u kombinaciji sa UV zračenjem koje pojačava njihov efekat (*Reis i sar., 2007; Hong i sar., 2008*).

Dehlorinacija - Proces dehlorinacije uključuje destrukciju ili transformaciju aromatičnih organskih zagađujućih jedinjenja primenom hemijskih reagenasa u alkalnoj sredini i pri povišenoj temperaturi (*Reis i sar., 2007*).

Solidifikacija/stabilizacija- Ova tehnologija uključuje mešanje vezivnih materijala sa kontaminiranim materijalom imobilise zagađujuće supstance. Vezivni materijal hemijski reaguje sa vodom iz materijala koji je tretiran, izazivajući promene u fizičkim i hemijskim osobinama i stabilise štetne konstituente sprečavajući njihov dalji transport u životnoj sredini (*Langton, 2001; Maio, 2001; Santanu i sar., 2006*).

Ekstrakcija mulja - Proces ekstrakcije iz mulja u baznoj sredini koristi tehnologiju ekstrakcije rastvaračem koji ima karakteristiku da je na sobnoj temperaturi i pri pH većem od 10 rastvoran i sa vodom i sa sedimentom i sa većinom zagađujućih supstanci.

Ekstrakcija rastvaračima - Tehnika ekstrakcije rastvaračima se zasniva na mešanju zagađenog sedimenta sa rastvaračima u reaktoru koji može biti kontinuirani ili u šaržama. Rastvarači rastvaraju zagađujuće supstance prisutne u sedimentu i oslobađaju ih u tečnu fazu. Čvrsta faza se odvaja gravitacijom ili se tečna faza prevodi u gasnu fazu a potom se višestepeno destiluje.

Karver-Grinfild proces - Karver-Grinfild proces kombinuje ekstrakciju organskih zagađujućih supstanci iz sedimenta uljem temperature ključanja od 204°C. Zagađen sediment se meša sa uljem u reaktoru gde dolazi do procesa ekstrakcije zagađujućih jedinjenja i njihovo prevođenje iz sedimenta u ulje. Ulje se odvaja od smeše centrifugom i ekstrakcijom toplim azotnim gasom. Nakon toga se zagađujuće supstance iz ulja uklanjaju destilacijom a ulje se reciklira nazad u proces.

Ispiranje - Proces je baziran na činjenici da je veći deo zagađujućih supstanci vezan za najsitnije čestice sedimenta (pesak ili glinu) tako da se iz sedimenta ispiraju pesak/glina koji se kasnije tretiraju, dok se ostatak sedimenta vodi kao prečišćena frakcija (*Dermont i sar., 2008*).

Granične barijere - Granične barijere su komercijalno dostupna tehnologija koja se prevashodno koristi kao preventivna mera za zaštitu okolnih područja od kontaminiranog sedimenta koji se izmuljava ili iskopava.

Insineracija - Insineracija, spaljivanje, ili termalna oksidacija su različiti termini koji se koriste za tretiranje kontaminiranog sedimenta visokim temperaturama (750-1200°C). Proces insineracije može da se sprovede na različite načine - infracrveni gorionici, kontinuirani gorionici, kružni gorionici i rotirajući cilindri (Pavel i Gavrilescu, 2008; FRTR, 2012; Kuppusamy i sar., 2016).

Piroliza - Za razliku od insineracije, piroliza je termalni proces remedijacije sedimenta koji se odvija bez kiseonika. Tehnologija koristi lučnu plazmu koja utiče na hemijsku dekompoziciju zagađujućih jedinjenja na operativnoj temperaturi od oko 430°C pod visokim pritiskom (Mohan i sar., 2006; Arvanitoyannis i sar., 2007; Venderbosch i sar., 2010; Kuppusamy i sar., 2016).

Oksidacija uz visok pritisak - Proces tretmana sedimenta oksidacijom uz visok pritisak uključuje dve tehnologije koje se koriste istovremeno - superkritična oksidacija sa vodom i oksidacija sa vazduhom (Reis i sar., 2007).

Vitrifikacija - Proces vitrifikacije predstavlja termalnu imobilizaciju gde se sediment zagreva do temperature koja topi i imobilise neorganske i degradira organske zagađujuće supstance. Krajnji proizvod vitrifikacije je čvrst, inertan materijal koji izgleda kao staklo a koji nastaje zbog primene temperature od oko 1600°C (Rulkens, 2005, Reis i sar., 2007; Wu, 2008).

X TRAX sistem - X TRAX sistem je proces fizičkog razdvajanja sedimenta i zagađujuće supstance primenom temperature u vodenoj sredini. Ovom metodom remedijacije se ne degradiraju zagađujuće supstance već se one samo prevode iz sedimenta u vodenu fazu. Zagrevanjem smeše dolazi do ispravljanja vode i zagađujuće supstance koji se uklanjaju iz sistema i bivaju tretirani skruberima dok ostaje prečišćeni sediment (Reis i sar., 2007).

Ekstrakcija desorpcijom i evaporacijom - Ekstrakcija desorpcijom i evaporacijom je jedna od „connect-and-go” tehnologija. koja uklanja zagađujuće supstance iz zagađanog sedimenta kontaktom sa vrelim vazduhom (Reis i sar., 2007).

Visokotemperaturni termalni sistemi - Ovi sistemi koriste reaktor - u kom se sediment zagreva do temperature od 320-560°C. Visokotemperaturni termalni sistemi se često koriste kao prvi stepen u drugim metodama tretmana sedimenta (insineracija, solidifikacija/stabilizacija...).

Niskotemperaturni termalni sistemi - Niskotemperaturni termalni sistemi takođe koriste reaktor - kao i visokotemperaturni termalni sistemi ali je temperatura sušenja niža - iznosi između 90-320°C.

Niskotemperaturna termalna aeracija - Niskotemperaturna termalna aeracija je termalni sistem tretiranja kontaminiranog sedimenta korišćenjem zagrejanog vazduha koji vrši desorpciju zagađujućih jedinjenja iz sedimenta u kontinuiranom konvertorskom reaktoru. Tokom tretmana, smeša vodene pare i gasova se uklanja iz sistema i tretira skruberima i aktivnim ugljem dok iz reaktora kontinuirano izlazi prečišćeni sediment.

Anaerobni termalni sistemi - Anaerobni termalni sistemi su višestepeni procesi separacije sedimenta i zagađujuće supstance u rotirajućem reaktoru gde se vrši desorpcija, ekstrakcija i rekondenzacija organskih zagađujućih jedinjenja iz sedimenta. Proces se sastoji od četiri izdvojene termalne zone:

1. predgrevanje - materijal koji se tretira ulazi u prvu zonu reaktora gde se zagreva na temperaturu od 200-340°C. Ova temperatura dozvoljava isparavanje vode i lakih organskih zagađujućih jedinjenja koji se ekstrahuju iz sistema i prečišćavaju,

2. dogrevanje - zagrejani materijal (oslobođen vode i lakih organskih zagađujućih materija) prelazi u drugi sektor reaktora, gde se zagreva na temperaturu između 480-620°C čime dolazi do isparavanja težih organskih zagađujućih jedinjenja (koji se takođe uklanjaju iz sistema i prečišćavaju) i termičke degradacije ugljovodonika,

3. spaljivanje - čvrste materije i degradirani ugljovodonici prelaze u komoru za spaljivanje gde su tretirani temperaturom od 650-790°C,

4. hlađenje - termalna zona hlađenja gde se otpadni gasovi procesa spaljivanja hlade (*Reis i sar., 2007*).

2.5. Primena ugljeničnih sorpcionih agenasa u tretmanu kontaminiranog sedimenta

Primena ugljeničnih agenasa u svrhu remedijacije je tehnologija koja je poznata i ispitana od strane raznih istraživačkih grupa. Prednosti ugljeničnih sorpcionih materijala se ogleda u tome da oni mogu da se primene *in situ* i *ex situ*. Jedan od mogućih načina za tretman kontaminiranih sedimenata i vode predstavlja dodatak čvrstih ugljeničnih agenasa koji vrše sorpciju zagađujućih jedinjenja. Bitno je napomenuti na samom početku da se ovom metodom zagađujuća jedinjenja ne uklanjaju već se samo prevode u bio-nedostupnu formu. Ovaj način tretmana zagađenih sedimenata pokazuje potencijal kao jedan od najefikasnijih načina za tretman organskih zagađujućih supstanci (*Janssen i Beckingham, 2013; Choi i sar., 2016*).

Opšte je poznato da prirodne organske materije prisutne u sedimentu utiču na smanjenje biodostupne frakcije organskih zagađujućih supstanci, tj., utiču na sekvestraciju/stabilizaciju ovih jedinjenja u sedimentu. Ova prirodna sekvestracija zagađujućih materija u sedimentu se u značajnoj meri može povećati dodatkom produkovanih ugljenikom bogatim sorpcionim agensima, koji dovode do lokalne promene geohemijskih osobina sedimenta u cilju i smanjenja biodostupnosti i mobilnosti zagađujućih materija, prvenstveno mehanizmima sorpcije kroz niz procesa prenosa mase (*Zimmerman i sar., 2004; McLeod i sar., 2004; Zimmerman i sar., 2005; Janssen i sar., 2010; Wang i sar., 2010; Janssen i Beckingham, 2013; Choi i sar., 2014; Choi i sar., 2016; Abel i sar., 2017*). Ispitivan je i širok spektar novih ugljeničnih materijala, uključujući i održivije low-cost materijale kao što su biougalj, hidrogalj, humus koji se dobijaju od otpadne biomase. Na ovaj način se ekonomičnom proizvodnjom sorpcionih agenasa iz rezidualne otpadne biomase simultano rešava i dodatni problem u životnoj sredini kao što je upravljanje poljoprivrednom otpadom (*Ahluwalia i Goyal, 2006; Ahmady-Asbchin i sar., 2008; Rashed, 2013; Fang i sar., 2017*). Uprkos potencijalu tehnike dodatka sorbenata da zameni ili dopuni konvencionalne opcije za tretiranje sedimenata, ona se i dalje retko primenjuje u punoj meri. Jedna od prepreka za primenu sorbenata na terenu je ograničeno poznavanje efikasnosti tehnike u primenjenim uslovima (*Cho i sar., 2007*). Ovo se naročito odnosi na činjenicu da se efikasnost tretmana razlikuje za različita jedinjenja i stanja na terenu (*Beckingham i Ghosh, 2011; Cho i sar., 2009; Cornelissen i sar., 2011*). Za većinu prioriternih organohalogenih jedinjenja postoji realtivno ograničen broj istraživanja u ovom polju. Takođe, evidentan je i nedostatak podataka o uticaju vremena i starenja na ove tretmane kako bi se procenila dugoročna efikasnost tretmana što predstavlja izazov (*Barajas i sar., 2008*).

Adsorpcija ima prednost u odnosu na druge metode zbog jednostavnog dizajna i niske investicije u smislu početnih troškova. Utvrđeno je da performanse adsorbenata zavise od njihovih teksturnih svojstava kao što su poroznost i površina. Uprkos potencijalu tehnike dodatka sorbenata da zameni ili dopuni konvencionalne opcije za tretiranje sedimenata, kao što su izmuljivanje i prekrivanje, ona se i dalje retko primenjuje u punoj meri. Jedna od prepreka za primenu sorbenata na terenu je ograničeno poznavanje efikasnosti tehnike u primenjenim uslovima (*Cho i sar., 2007*). Trenutno, postoji nekoliko lokacija gde je *in situ* dodatak aktivnog uglja implementiran u punoj meri. Na ovim lokacijama, aktivni ugalj je bio primenjen u tankom

sloju umesto mehaničkog mešanja sa sedimentom (*Patmont i sar., 2015*). Dodatno, utvrđeno je da se efikasnost tretmana razlikuje za različita jedinjenja i stanja na terenu (*Cho i sar., 2009, Beckingham i Ghosh, 2011; Cornelissen i sar., 2011*). Zbog nedostatka podataka monitoringa sa terena za duže vremenske periode određivanje dugoročne efikasnosti tretmana predstavlja izazov (*Barajas i sar., 2008; Choi i sar., 2016*).

Najčešće korišćen ugljenični sorbent je aktivni ugalj koji je identifikovan kao veoma pogodan materijal za tretman zagađenog sedimenta (*Hua i sar., 2017; Kah i sar., 2017; Morillo i Villaverde, 2017*), dok se eksperimentiše sa komercijalnom primenom nekoliko drugih ugljeničnih materijala kao što su ugljenične nanocevi, biougalj, hidrougalj, humus i kompost (*Fang i sar., 2017; Kah i sar., 2017*).

2.5.1. Primena aktivnog uglja u tretmanu kontaminiranog sedimenta

Aktivni ugalj je materijal koji se proizvodi iz ugljeničnih materijala procesima fizičke modifikacije i termalne dekompozicije u pećima u kontrolisanoj atmosferi i pri određenoj temperaturi (*Ye, 2016*). Ugalj, koks, lignit, drvo, ljuska kokosa i nusproizvodi poljoprivrede mogu da se koriste kao komercijalne sirovine za proizvodnju aktivnog uglja (*Anisuzzaman i sar., 2015*). Ugalj je najčešće korišćeni i najjeftiniji material za proizvodnju aktivnog uglja ali se pored uglja, aktivan ugalj može proizvoditi i iz bilo kog materijala koji sadrži visok procenat ugljenika (*Dabrowski i sar., 2005; Ye, 2016*). Koja će se sirovina koristiti za proizvodnju aktivnog uglja zavisi od dostupnosti sirovine na mestu proizvodnje, niske koncentracije neorganske materije, lakog procesa aktivacije, niske stope degradacije proizvedenog aktivnog uglja nakon proizvodnje i cene (*Dabrowski i sar., 2005*).

Aktivan ugalj nastaje procesima fizičke i hemijske aktivacije početne ugljenične sirovine (*Kumar i Jena, 2016*). Fizička aktivacija uključuje procese karbonizacije sirovine u inertnoj atmosferi i aktivacije proizvodnje ćumura aktivacionim agensima kao što su para, ugljen dioksid ili vazduh. Hemijska aktivacija uključuje mešanje sirovine sa aktivirajućim agensima kao što su cink-hlorid ili fosforna kiselina (*Dabrowski i sar., 2005; Kumar i Jena, 2016*). Procesi aktivacije utiču na pretvaranje početne sirovine u visoko-porozni sorpcioni materijal koji se i naziva aktivan ugalj.

Aktivan ugalj ima veoma veliku površinu po jedinici težine zahvaljujući mikroporoznoj strukturi od 500 do 3000 m²/g (*Nyboom, 2015*). Broj mikro, mezo i makro pora u krajnjem uzorku aktivnog uglja zavisi od prirode sirovine i različitim metodama fizičke i hemijske aktivacije, kao i od primenjene temperature (*Dabrowski i sar., 2005*). Aktivni ugljevi se koriste kao sorpcioni agensi pošto poseduju i do 100 puta jače sorpcione sposobnosti u odnosu na organski ugljenik u sedimentu (*USEPA, 2014*) i mogu da se koriste za sorpciju polihlorovanih bifenila, policikličnih aromatičnih ugljovodonika, dioksina i furana, pesticida, metala i metaloida.

Postoje dva osnovna tipa aktivnog uglja - granulirani i praškasti. Ukoliko su čestice aktivnog uglja veće od 180 μm, onda se smatra za granulirani a ukoliko su čestice manje od 180 μm onda se taj aktivan ugalj smatra za praškasti (*Rakowska i sar., 2012*). Granulirani aktivan ugalj se dalje deli u dve podgrupe - mikroporozni koji poseduje veliki adsorbacioni kapacitet i makroporozni koji poseduje manju adsorbacioni kapacitet i prevashodno se koristi pri tretmanu pijaaće vode (*Gauden i sar., 2006*).

Kao što je već navedeno, aktivni ugljevi se ne koriste kao remedijaciono sredstvo *per se* u *in situ* metodama tretmana kontaminiranog sedimenta, već se koristi kao sredstvo koje smanjuje biodostupnost zagađujućih jedinjenja njihovom sorpcijom na veliku površinu aktivnog uglja.

Korišćenje aktivnog uglja u *in situ* tretmanu sedimenta je preporučena i istražena od strane velikog broja autora kao alternativa tradicionalnim metodama iskopavanja i izmuljivanja sedimenta (Cho i sar., 2009). Proučavano je dodavanje aktivnog uglja u kontaminiran sediment i potvrđeno je da je aktivan ugalj pogodan za remedijaciju kontaminiranih područja koja su zagađena kao organskim, tako i neorganskim zagađujućim supstancama (Hilber i Bucheli, 2010; Ghosh i sar., 2011; Rakowska i sar., 2012; Janssen i Beckingham, 2013; Kupryianchyk i sar., 2015). Po rezultatima Ghosh i saradnika (2011); Gilmour i saradnika (2003) i Kupryianchyk i saradnika (2015) tretman kontaminiranog sedimenta sa aktivnim ugljem je efikasnija metoda remedijacije od korišćenja tradicionalnih metoda.

Aktivan ugalj je inertni materijal i pod normalnim uslovima je izrazivo stabilan u životnoj sredini. Prema rezultatima istraživanja Norveškog istraživačkog veća (*eng Norwegian Research Council*) organske materije su veoma snažno adsorbovane na aktivan ugalj i ne otpuštaju se u životnu sredinu tokom vremena u značajnijim koncentracijama (NRC, 2011). Uz to, prednost korišćenja aktivnog uglja je njegova mogućnost sa sorpciju zagađujućih supstanci i iz vodene faze koja je iznad sedimenta kao i mala mogućnost translokacije aktivnog uglja nakon inkorporacije u kontaminirani sediment (Hilber i Bucheli 2010; Ghosh i sar., 2011; Rakowska i sar., 2012; Kupryianchyk i sar., 2015).

Tretman sedimenta korišćenjem aktivnog uglja se izvodi na dva načina - pokrivanjem sedimenta tankim slojem aktivnog uglja (Ghosh i sar., 2011; Rakowska i sar., 2012) ili njegovim mešanjem sa gornjih 30 cm biološki aktivnog sloja sedimenta (Rakowska i sar., 2012). Pokrivanje sedimenta tankim slojem je brža i jednostavnija metoda aplikacije u poređenju sa mešanjem sa sedimentom. Pokrivanje sedimenta zahteva upotrebu veće količine aktivnog uglja zbog potrebe stvaranja fizičke barijere između sedimenta i akvatične sredine (Abel i sar., 2017). Nakon pokrivanja sedimenta, očekuju se povećani gubici primenjenog aktivnog uglja usled pomeranja vodenog sloja i ispiranja aktivnog uglja sa sedimenta, ali se ti gubici vremenom stabilišu.

Dodati aktivan ugalj se vremenom pomera u dublje slojeve sedimenta pomeranjem sedimenta i stvaranjem novog čistog sedimenta preko tretiranog sloja (Ghosh i sar., 2011).

Sa druge strane, mešanjem aktivnog uglja sa sedimentom smanjuju se gubici aktivnog uglja. Ukoliko se meša sa glinenim sedimentom, potencijal za kasnije uklanjanje aktivnog uglja iz smeše je i do 60%. Ukoliko se meša sa peskovitim sedimentom ili se koristi kao pokrivka, potencijal za kasnije uklanjanje aktivnog uglja je samo 30%. Uz to, smeša glinenog sedimenta i aktivnog uglja ima najmanji uticaj na biološki svet sedimenta i biodiverzitet, iako su Cornelissen i saradnici (2011) dokazali da upotreba aktivnog uglja, bilo u svojstvu pokrivke ili u svojstvu mešanja sa sedimentom negativno utiče na kompoziciju bentične makrofaune i biodiverzitet.

2.5.2. Primena biougla i humusa u tretmanu zagađenog sedimenta

Tretman zagađenog sedimenta sorpcijom sa aktivnim ugljem je obično skuplja procedura obrade i to je promovisalo rastuću potragu za pripremom ekonomičnog aktivnog uglja. Brojne vrste biomase biljaka su prirodni obnovljivi izvori koji mogu biti pretvoreni u aktivni ugalj fizičkom ili hemijskom aktivacijom. Prednost korišćenja poljoprivrednih nusproizvoda kao sirovine za proizvodnju aktivnog uglja je da su ove sirovine potencijalno jeftinije za proizvodnju, neke od tih proizvoda su biougalj i hidrougalj (Rashed, 2013; Ahmady-Asbchin i sar., 2008; Ahluwalia i Goyal, 2006, Fang i sar., 2017).

Biougalj je ugljenični material koji se dobija pirolizom biomase i poljoprivrednih otpadaka (*Carrier i sar., 2012, Ahmad i sar., 2014, Doumer i sar., 2016*). Proizvodnja i primena biouglja se smatra za bitnu tehnologiju u borbi sa klimatskim promenama (*Fraser 2010*), unapređenju kvaliteta medijuma u koji se primenjuje (zemljište i sediment) (*Hale i sar., 2011; Cornelissen i sar., 2013; Smebye i sar., 2016*), proizvodnji energije (*Roberts i sar., 2009*), upravljanju otpadom (*Lehmann i Joseph 2015*) i borbi sa emisijama zagađujućih supstanci (*Lehmann i Joseph 2015, van Zwieten i sar., 2009*). Struktura matrice biouglja je slična strukturi aktivnog uglja što se tiče poroznosti i površine, iako aktivan ugalj uglavnom ima veću površinu po jedinici mase u odnosu na biougalj (*Doumer i sar., 2016*).

Nakon procesa pirolize, površina biouglja je oko 11 m²/g i iz tog razloga površina biouglja se mora uvećati metodama aktivacije. Koltowski i saradnici (*2017*) su pokazali da se korišćenjem mikrotalasa površina biouglja uvećava na 443 m²/g, korišćenjem ugljen dioksida uvećava na 512 m²/g dok je najbolje rezultate pokazalo korišćenje superzagrejane pare gde je krajnja površina biouglja iznosila 841 m²/g. Dodatak aktiviranog biouglja u sediment je uticalo na skoro 100%-nu redukciju biodostupnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u sedimentu (*Koltowski i sar., 2017*).

Zbog izrazite analogije sa aktivnim ugljem, biougalj se u zadnje vreme koristi kao alternativa skupljem aktivnom uglju u uklanjanju metalnih (*Doumer i sar., 2016, Xu i sar., 2016*) i organskih zagađujućih komponenti (*Silvani i sar., 2017*) iz vodene sredine, sedmenta i zemljišta (*Hale i sar., 2015; Mayer i sar., 2016*).

Biougalj takođe pokazuje i bolje sposobnosti za sorpciju određenih zagađujućih jedinjenja u odnosu na aktivan ugalj ili organoglinu. Silvani i saradnici (*2017*) su pokazali da je koncentracija antracena u pornoj vodi u gornjem centimetru pokrivke bila smanjena (nakon 1 meseca primene pokrivke) za 69%, 56% i 99% respektivno za aktivan ugalj, organoglinu i biougalj kao pokrivke. Isti eksperiment je pokazao smanjenje koncentracije pirena za 54%, 62% i 95% respektivno za aktivan ugalj, organoglinu i biougalj kao pokrivke nakon jednog meseca primene. Uz bolje sorpcione karakteristike i niže troškove proizvodnje, biougalj je bolja opcija za tretman kontaminiranog sedimenta za određene zagađujuće supstance (*Silvani i sar., 2017*). Uz to, primena biougalj u tretmanu sedimenta stimuliše aktivnost određenih mikroorganizama, podstiče abiotičke redukcionne reakcije (*Oh i Chiu, 2009*), ubrzava redukciju organskih supstrata redoks reakcijama (*Oh i sar., 2012*) i katališe biogeoheimijske i redoks reakcije perzistentnih organskih zagađujućih materija (*Klüpfel i sar., 2014*).

Istraživanje Hallin i saradnika (*2017*) je pokazalo da dodatak više od 25% biouglja u sediment koji je kontaminiran oktadekanom ili oktadekanskom kiselinom vrši 100%-nu sorpciju jedinjenja i utiče da su ispitivana jedinjenja potpuno bio-nedostupna, dok su Mandal i saradnici (*2017*) pokazali redukciju biodostupnog atrazina i imidokloprida za do 89,8% i 89,5%, respektivno za oba zagađujuća jedinjenja uz dodatak biouglja u sediment.

Ovakvo ponašanje biouglja je posebno obećavajuće u dugotrajnijoj primeni biouglja u *in situ* pokrivnim metodama tretmana zagađenog sedimenta gde se međusobno pomažu fizička sorpcija zagađujućeg jedinjenja i njegova bioremedijacija redoks potencijalom biouglja.

Prednosti biouglja su ekonomska efikasnost jer se dobija iz poljoprivrednog otpada i visoka adsorptivnost. Može se koristiti umesto aktivnog uglja, jer imaju slične adsorpcione osobine. Zbog toga biougalj, pored aktivnog uglja, predstavlja obećavajuće rešenje u remedijaciji sedimenta (*Major i sar., 2010; Park i sar., 2011; Ren i sar., 2011*).

Jedna od mnogih definicija humusa glasi da je humus složena i prilično otporna mešavina smeđe ili tamno-smeđe boje koja potiče od amorfnih i koloidnih organskih jedinjenja koja

nastaju prilikom mikrobiološke razgradnje većih molekula, ali i prilikom mikrobioloških sinteza. Ova mešavina ima veoma značajnih uticaja na hemijske i fizičke osobine zemljišta i organizme koji tu žive

Humus predstavlja proizvod raspadanja raznih površinskih otpadnih materija, ali i proizvoda razlaganja korenja. Kod prosečnog zemljišta humus sadrži oko 4 do 6% organske supstance koja je sastavljena od mrtve materije (oko 85% od organske supstance), živog korenja i korenčića (oko 8,5%) i živih organizama (oko 6,5%). Humus se sastoji od 52-60% ugljenika, 32-38% kiseonika, 3-4% vodonika, 4-5% azota, 0,4-0,6% fosfora i 0,4-0,6% sumpora. Karakteristike humusa su da ima veliku aktivnu površinu, visok kapacitet adsorpcije katjona, visok vodni kapacitet i nisku plastičnost (*Loffredo i Senesi, 2009; Mehta i sar., 2014*).

Huminske supstance obuhvataju kompleksnu, amorfnu smešu visoko heterogenih, hemijski reaktivnih, otpornih molekula koji su stvoreni tokom rane diagenoze (procesu stvrdnjavanja sedimenata) u toku raspadanja biološkog materijala u životnoj sredini u procesima kao što su hemijske reakcije raznih vrsta i hemijskim promenama prekursorskih molekula (*Ghabbour i Davies, 2001*).

Zavisno od jonske jačine i pH vode, molekuli huminskih supstanci mogu da menjaju konformaciju gradeći hidrofobne šupljine u koje se mogu inkorporirati hidrofobna organska jedinjenja.

Huminske supstance se mogu podeliti u tri grupe organskih jedinjenja:

1. Humin je stabilna frakcija huminskog materijala koja je nerastvorna na bilo kojoj pH vrednosti. Obično čini najdominantniji organski materijal u najvećem broju zemljišta i sedimenata. Organski ugljenik humina predstavlja više od 50% od ukupnog organskog ugljenika zemljišta. Značajan broj organskih zagađivača (npr. pesticida, herbicida, polihlorovanih bifenila) se brzo vezuju, najčešće ireverzibilno za humin (*Mirsal, 2008*).

2. Fulvinske kiseline predstavljaju frakciju huminskih supstanci koje ostaju u rastvoru nakon zakišeljavanja alkalnog rastvora (huminske kiseline se talože na pH vrednostima manjim od 2. To su smeđe obojene kisele supstance. Po nekim autorima se preporučuje model fulvo kiselina koji sadrži aromatične i alifatične strukture sa velikim brojem COOH- i OH-funkcionalnih grupa.

3. Huminske kiseline su supstance smeđe ili sivo-crne boje i iz zemljišta se mogu ekstrahovati baznim rastvaračima. Huminske supstance imaju veliki broj karboksilnih grupa i sadrže slabo kisele fenolne grupe. Ove grupe doprinose i sposobnosti građenja kompleksa i jonoizmenjivačkim osobinama huminskog materijala. Huminske supstance su takođe poznate kao redoks aktivni materijal, a ova osobina je igra važnu ulogu u geohemijskim i procesima važnim za životnu sredinu. Osim toga, reč je o supstancama koje sadrže slobodne radikale i mogu da vezuju male molekule vodoničnim vezama i nepolarnim interakcijama (*Ghabbour i Davies, 2001; Rochfort i sar., 2015*).

Jedna od najvažnijih karakteristika huminskih i fulvo kiselina je njihova naglašena hemijska reaktivnost. Procenat humusa koji se nalazi u različitim huminskim frakcijama znatno varira u zavisnosti od zemljišta. Humus u šumskom zemljištu uopšteno ima manji odnos huminskih/fulvo kiselina u odnosu na humus treseta i zemljišta livada (*Ghabbour i Davies, 2001; Stevenson, 1994*).

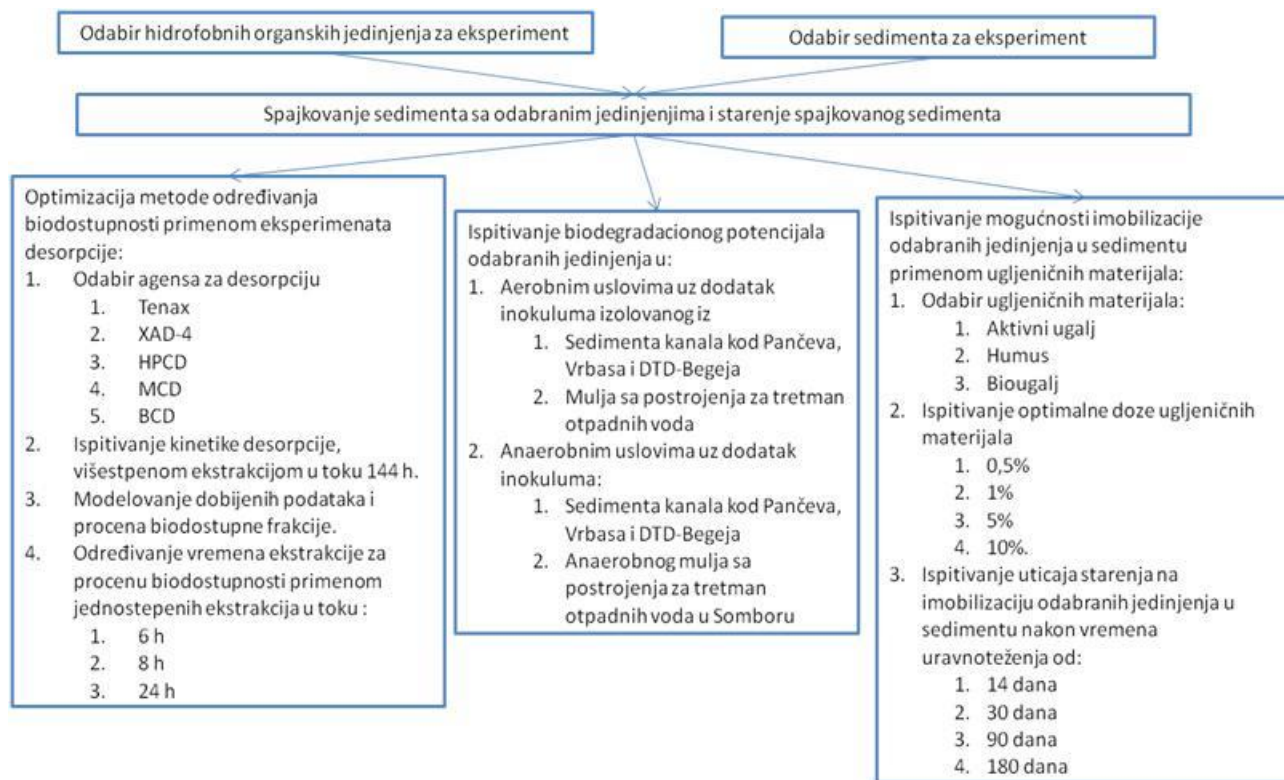
Uloga humusa u zemljištu je da povećava vodni kapacitet, povećava otpornost tla prema eroziji, povećava kapacitet adsorpcije katjona, izvor energije za makro- i mikro-organizme, povećava mikrobiološki diverzitet i dr (*Guo i sar., 2016; Volikov i sar., 2016; Guo i sar. 2019*). Humus takođe može da posluži kao prirodnim pesticid, jer oni može da inhibira različite

fitopatogene i može da minimizira toksičnost hemijskih jedinjenja koje su prisutne u medijumima (*Loffredo i Senesi, 2009; Mehta i sar., 2014*). Ove beneficije se pripisuju različitim funkcionalnim grupama huminskih supstanci, uključujući karboksilne, fenolne, hidroksilne, i hinonilne grupe (*Guo i sar., 2016*). Dosadašnja istraživanja iz oblasti primene humusa u cilju remedijacije sedimenata su veoma oskudni te je primena humusa u cilju imobilizacije perzistentnih zagađujućih supstanci bila deo ispitivanja u ovoj tezi.

3. Eksperimentalni deo

U ovom delu dat je opis eksperimentalnih procedura korišćenih u cilju:

4. Optimizacije i odabira hemijskih testova koji daju brz odgovor na pitanje da li je neka organska zagađujuća supstanca biodostupna i u kojoj meri. U okviru ovoga ispitane su metode procene potencijalne biodostupnosti odabranih prioriternih organskih zagađujućih supstanci (pentahlorbenzena, heksahlorbenzena, lindana, trifluralina, 4-oktilfenola i 4-nonilfenola) testovima desorpcije primenom različitih čvrstih sorbenata (smola XAD-4 i Tenaks) kao i rastvora ciklodekstrina (2-hidroksipropil- β -ciklodekstrin, β - ciklodekstrin i metil- β -ciklodekstrin).
5. Procene biodegradacionog potencijala odabranih prioriternih organskih zagađujućih materija u sedimentu za svrhu ispitivanja mogućnosti primene tretmana sedimenta tehnikom bioremedijacije kao jedne od najzelenijih i ekonomski najprijvatljivijih tehnika. U cilju određivanja optimalnih uslova bioremedijacije, biodegradacija organskih zagađujućih materija u sedimentu je ispitana u različitim aerobnim i anaerobnim uslovima uz optimizaciju uslova putem biostimulacije i bioaugmentacije.
6. Ispitivanja potencijala primene agenasa bogatih ugljenikom, u cilju lokalne promene geohemijskih osobina sedimenta za svrhu imobilizacije i sekvestracije odabranih organskih zagađujućih materija u sedimentu. Potencijal remedijacije sedimenta dodatkom ugljeničnih materijala je ispitivan sa aspekta odabira ugljeničnih sorpcionih agenasa (aktivni ugalj, biougalj i humus); određivanja optimalne količine materijala; ispitivanja dugoročnih i kratkoročnih efekata dodatka ovih agenasa na biodostupnost organskih zagađujućih materija kako bi se ispitao efekat starenja i toksičnosti dobijenih smeša, (slika 3.1.)



Slika 3.1. Generalna šema eksperimenta

3.1. Odabir ispitivanih jedinjenja

U svrhu ispitivanja u ovoj tezi odabrano je šest različitih jedinjenja: pentahlorbenzen, heksahlorbenzen, trifluralin, lindan, 4-oktilfenol i 4-nonilfenol. Prilikom odabira jedinjenja korišćeni su sledeći kriterijumi:

1. Fizičko-hemijske osobine navedenih jedinjenja sa aspekta njihovog ponašanja i raspodele u akvatičnom ekosistemu. Osnovni kriterijumi za izbor jedinjenja, koja su značajna u pogledu njihove distribucije u sedimentu, jesu njihova fizičko-hemijska svojstva, prvenstveno njihova hidrofobnost i rastvorljivost u vodi koja diktira njihov afinitet ka sorpciji za sediment. Naravno, hidrofobnija jedinjenja su manje rastvorljiva u vodi, samim tim imaju veći afinitet vezivanja za čvrstu fazu sedimenta. Kao merilo hidrofobnosti jedinjenja najčešće se koristi koeficijent raspodele oktanol-voda (K_{ow}), prema kome je postavljen kriterijum za procenu da li neko jedinjenje treba pratiti u sedimentu ili vodi (Tričković, 2009). Prema ovom kriterijumu, jedinjenja koja imaju $\log K_{ow} > 5$, se predominantno nalaze u sedimentu, a ona sa $\log K_{ow} < 3$ se predominantno nalaze u vodi. Dok jedinjenja sa $\log K_{ow} 3 - 5$ se opciono raspodeljuju u sedimentu i vodi u zavisnosti od stepena zagađenja. Sva odabrana ispitivana jedinjenja imaju vrednost $\log K_{ow}$ iznad 5, osim lindana čiji je $\log K_{ow}$ nešto niži, što je indikator da ispitivana jedinjenja imaju značajan afinitet akumulacije u sedimentu (tabela 3.1). U strukturnom pogledu odabrano je 5 aromatičnih jedinjenja i jedan cikloalkan (lindan-heksahlorcikloheksan). Dva para strukturno i fizičko-hemijski sličnih jedinjenja:

1) planarni organohalogeni molekuli - pentahlorbenzen naspram heksahlorbenzena ima jedan hlorov atom manje, samim tim i manju molekulsku masu i $\log K_{ow}$;

2) 4-oktilfenol naspram 4-nonilfenola ima $-CH_2$ grupu manje samim tim i manju molekulsku masu i $\log K_{ow}$.

S druge strane lindan je strukturno sličan heksahlorbenzenu ali ima potpuno drugačije fizičko-hemijske osobine. Lindan za razliku od heksahlorbenzena nije planaran molekul, ima niži $\log K_{ow}$ i veću rastvorljivost u vodi. Trifluralin jedinjenje koje je strukturno i fizičko-hemijski različito od ostalih 5 jedinjenja, koje u svojoj strukturi pored halogenih u osnovi ima anilinsku strukturu, i NO_2 - funkcionalne grupe. Takođe, pored slične $\log K_{ow}$ vrednosti sa drugih 5 jedinjenja njegova rastvorljivost u vodi je značajno veća.

2. Značaj sa ekotoksikološkog i zakonodavnog stanovišta. Svih šest odabranih jedinjenja se nalaze na listi prioriternih supstanci prema Uredbi o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS br. 24/2014), kao i prema Direktivi 2013/39/EU i USEPA (<https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/web/html/priority.html>). Pentahlorbenzen, heksahlorbenzen i lindan spadaju u grupu perzistentnih organskih zagađujućih materija prema Pravilniku o listi perzistentnih organskih zagađujućih materija, načinu i postupku za upravljanje otpadom i graničnim vrednostima koncentracija perzistentnih organskih zagađujućih materija koje se odnose na odlaganje otpada koji sadrži ili je kontaminiran perzistentnim organskim zagađujućim materijama (Sl. glasnik RS, br. 65/2011) i prema Stokholmskoj konvenciji o perzistentnim organskim zagađujućim materijama. Dodatno, lindan se nalazi na listi graničnih vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta Uredbe o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. Glasnik 50/2012).

Sva odabrana jedinjenja su dokazani kancerogeni i/ili teratogeni i/ili mutageni i predstavljaju značajan rizik za živi svet u vodenoj sredini, a posredno i van nje (Cabral i sar., 1977; Cooper i

Porter, 2000; Tabata i sar., 2001; Gregoraszczyk i sar., 2012; Croom i sar., 2015; Jambor i sar., 2018).

Tabela 3.1. Fizičko-hemijske osobine odabranih jedinjenja (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

Jedinjenje	M (g/mol)	Napon pare (mm Hg na 25°C)	T _t (°C)	T _k (°C)	S (mg/l)	log K _{ow}
Pentahlorbenzen	250	0,002	85-86	277	0,680	5,18
Heksahlorbenzen	285	1,72x10 ⁻⁵	227-231	323-326	0,340	5,73
Lindan	291	4,50x10 ⁻⁵	112-113	323	4,04	4,26
Trifluralin	335	4,58x10 ⁻⁵	49,0	369	24,0	5,34
4-oktilfenol	206	4,80x10 ⁻⁴	44-45	158	3,11	5,50
4-nonilfenol	220	8,18x10 ⁻⁴	43-46	293-297	6,00	5,76

M - molekulska masa,
 T_t - temperatura topljenja,
 T_k - temperatura ključanja,
 S - rastvorljivost u vodi,
 log K_{ow}-koeficijent raspodele oktanol-voda

3.2. Odabir sedimenta

Sediment odabran za eksperiment je uzorkovan sa lokaliteta Jegričke. Za svrhu ovog eksperimenta uzeti su uzorci sedimenta sa tri lokaliteta na vodotoku Jegričke (slika 3.2), od prikupljenih uzoraka napravljen je jedan kompozitni, koji je dalje korišćen u eksperimentu.



Slika 3.2. Deo toka Jegričke sa mestom uzimanja uzorka sedimenta

Jegrička je vodotok dugačak 64 km. Vodom se snabdeva iz nekoliko depresija južno od mesta Despotovo, gde se i nalazi njen prirodni početak, na 37. kilometru kod Žablja uliva se u Tisu. Prema poslednjoj regulaciji Jegrička je uključena u veliki Hidrosistem Dunav-Tisa-Dunav i izgubila je osobine prirodnog toka, tako da je danas najvećim delom kanalisana, u sklopu pomenutog sistema. Regulacijom su na ovoj reci izgrađeni sledeći objekti: vodozahvatna ustava Despotovo, prelivni prag kod Zmajeva za regulisanje nivoa vode, ustava Žabalj i crpna stanica na samom ulivu Jegričke u Tisu. Sediment sa lokaliteta Jegričke je odabran na osnovu njegovih geohemijskih osobina i mogućeg potencijala sorpcije odabranih organskih jedinjenja. Naime,

prethodnim istraživanjima pokazano je da sediment sa ovog lokaliteta ima povišen sadržaj u pogledu količine organskog ugljenika (~2%), sadržaj gline (~30%) i organske materije (~15%). Pored toga prethodna istraživanja su takođe pokazala da odabrani sediment nema istoriju zagađenja odabranim jedinjenjima, što je od značaja za odabrana ispitivanja zbog mogućih inetrakcija odabranih jedinjenja sa sedimentom. Na ovaj način nakon spajkovanja sedimenta odabranim jedinjenjima efekat starenja tj. vreme kontakta i interakcije sa sedimentom je isto za sva ispitivana jedinjenja.

3.3. Priprema i karakterizacija sedimenta za eksperiment

Vlažan sediment je sušen na vazduhu u mraku. Zatim je homogenizovan i prosejan kroz sito promera 2 mm. Spajkovan je metanolnom smešom odabranih jedinjenja a zatim je ostavljen dve nedelje na vazduhu. Tačne koncentracije spajkovanih jedinjenja su određene naknadno, nakon dve nedelje starenja spajkovanog sedimenta i prikazane su u delu Rezultati i diskusija. Fizičko-hemijska karakterizacija sedimenta izvršena je i na sledeće parametre:

Sadržaj vlage je određen sušenjem 5-10 grama vlažnog homogenizovanog sedimenta na 105°C do konstantne mase. Razlika između odmerene i suve mase sedimenta predstavlja sadržaj vlage (SRPS EN 12880:2007).

Sadržaj organske materije je određivan žarenjem 5-10 g prethodno osušenog sedimenta na 550°C do konstantne mase. Razlika između mase suvog sedimenta i mase nakon žarenja predstavlja sadržaj organske materije (SRPS EN 12879:2007).

Elektroprovodljivost je izmerena u filtratu koji je dobijen nakon mućkanja 20 g sedimenta sa 100 ml dejonizovane vode pri temperaturi od 20°C +/- 1°C 30 minuta, a zatim filtracijom dobijene suspenzije (SRPS ISO 11265:2007).

pH vrednost sedimenta je određena na sledeći način - odmeri se oko 0,50 g suve materije sedimenta i prenese u normalni sud (100 ml), koji se potom dopuni dejonizovanom vodom do ukupne mase do oko 100 +/-1 g i mućka oko 15 min na mućkalici. Nakon mućkanja se izmeri pH vrednost uzorka (SRPS EN 12176:2005).

Ukupan organski ugljenik (eng. *Total organic carbon*) je određen u homogenizovanom i osušenom (na 105°C) uzorku sedimenta na TOC/TN analizatoru LIQUITOC II (Elementar). Uzorak je odmeren u kvarcnu kivetu i u njenu je dodavan cHCl do prestanka izdvajanja mehurića gasa, nakon čega se uzorak u kivetu suši još 4-5 sati na 105°C, a zatim analizira na LIQUITOC II analizatoru.

Granulometrijski sastav. Određivanje raspodele čestica prema veličini u sedimentu vršeno je prema pipet metodi opisanoj u standardnoj metodi ISO 11277:2009. Ukratko, odmeri se oko 30 g sedimenta, koji se proseje kroz sito od 2 mm i izmeri masa frakcije koja je prošla kroz sito. Uklanjanje organske materije u frakciji sedimenta koja je manja od 2 mm vrši se kuvanjem sa 30 ml vodonik-peroksida sve dok se izdvajaju mehurići od dekompozicije vodonik peroksida. Ukoliko još postoji organske materije ohladiti uzorak i postupak ponoviti, za uzorke koji sadrže mnogo organske materije potrebno je i do tri ovakva tretmana. Nakon destrukcije organske materije uzorak centrifugirati kako bi se dobio bistar supernatant. Sedimentu se nakon centrifugiranja dodaje dejonizovana voda i centrifugiranje se ponavlja sve dok u supernatantu elektroprovodljivost ne bude manja od 0,4 dS/m. Uzorak sedimenta se zatim kvantitativno prenosi u plastičnu bocu od oko 300 ml i dodaje se 150-200 ml vode i 25 ml Na₄P₂O₇. Uzorak se mućka 18 h, nakon čega se prenosi u cilindar gde se dopuni vodom do 1000 ml. Uzorak se dobro izmeša okretanjem cilindra. Odpipetira se 25 ml uzorka u roku od oko 10 sekundi u vremenskim

intervalima definisanim za određivane veličine čestica i temperaturu okoline. Od pipetirani uzorci se prenose u prethodno izmeren lončić za žarenje, uparavaju do suva i suše u sušnici na 105-110°C do konstantne mase. Iz razlike masa pre i nakon sušenja dobija se masa odgovarajuće frakcije.

Sadržaj policikličnih aromatičnih ugljovodonika i organski profil. Policiklični aromatični ugljovodonici su ekstrahovani iz 3 g sedimenta trostrukom ultrazvučnom ekstrakcijom u trajanju od 15 minuta sa smešom rastvarača aceton/heksan (1:1) (*EPA 3550B*). Dobijeni ekstrakt je osušen filtracijom preko anhidrovanog natrijum-sulfata, a zatim blago uparen u struji azota do suva. Nakon uparavanja vršeno je frakcionisanje dobijenog ekstrakta hromatografijom na koloni silika-gela na koju je na vrhu dodato 2 g aktiviranog bakra za uklanjanje elementarnog sumpora iz ekstrakta (*EPA 3660B*). Ekstrakt se na kolonu prenosi sa 2 ml cikloheksana, zatim se ekstrakt ispusti do 2 mm iznad sloja silika gela i vrši eluiranje po metodi *EPA 3630C*: I frakcija: 5 ml pentan (alifatični ugljovodonici); II frakcija: 25 ml pentan/metilen-hlorid (1:1,5) (policiklični aromatični ugljovodonici); III frakcija: 5 ml metilen-hlorid/metanol (polarna organska jedinjenja). Nakon frakcionisanja ekstrakti su upareni do suva i rekonstituisani dodatkom internog standarda fenantrena d-10 u smeši metilen-hlorid/heksan (1:1). Analiza dobijenih ekstrakata vršena je po metodi *EPA 8270D* na gasnom hromatografu Hewlett Packard 5890 GC Series II na HP-5MS koloni (J&W Scientific), sa masenim detektorom 5971 MSD. Uslovi hromatografisanja su bili sledeći: korišćen je pulsed splitless mod injektiranja sa split odnosom od 50:1, temperatura inleta je iznosila 300°C, protok kroz kolonu 34,5 ml/min, početna temperatura pećnice iznosi 55°C koja je zadržana 1 minut nakon injektovanja, nakon toga brzinom od 25°C/min raste do 300°C koju sistem zadržava 3 minuta. Koncentracija policikličnih aromatičnih ugljovodonika je izračunata pomoću metode internog standarda (za proračun su korišćene karakteristične površine target jona). Isti ekstrakt je analiziran na istom aparatu u cilju određivanja organskog profila. Kvalitativna analiza uzorka (GC/MS scan analysis) je sprovedena skeniranjem masenog opsega od 35 do 550 amu. Evaluacija rezultata je izvršena pomoću Deconvolution Reporting softvera (DRS) koji kombinuje rezultate Agilent GC/MS Chemstation sa NIST bibliotekom masenih spektara i automatskim sistemom za rastavljanje i identifikaciju masenih spektara (*eng, Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System*) (AMDIS).

Sadržaj organohlornih pesticida i polihlorovanih bifenila. Odabrana jedinjenja su ekstrahovana iz 3 g sedimenta trostrukom ultrazvučnom ekstrakcijom u trajanju od 15 minuta sa smešom rastvarača aceton/heksan (1:1) (*EPA 3550B*). Dobijeni ekstrakt je osušen filtracijom preko anhidrovanog natrijum-sulfata, a zatim blago uparen u struji azota do suva. Nakon uparavanja vršeno je frakcionisanje dobijenog ekstrakta hromatografijom na koloni florisilom na koju je na vrhu dodato 2 g aktiviranog bakra za uklanjanje elementarnog sumpora iz ekstrakta (*EPA 3660B*). Ekstrakt se na kolonu prenosi sa heksanom, zatim se ekstrakt ispusti do 2 mm iznad sloja florisila i vrši eluiranje po metodi *EPA 3620B*: I frakcija: 20 ml heksana; II frakcija: 20 ml smeše metilen-hlorid/heksan (26:74); III frakcija: 20 ml smeše aceton/heksan (1:1). Izolovane frakcije su uparene u blagoj struji azota do suva, i rekonstituisane u 1 ml rastvora TCMX u heksanu (100 ng/ml). Analiza se vrši primenom gasne hromatografije sa detektorom sa zahvatom elektrona, na aparatu Agilent Technologies 6890N po metodi *EPA 8081A*.

Sadržaj ispitivanih organohalogenih jedinjenja i alkilfenola. Ispitivana jedinjenja su ekstrahovana iz 3 g sedimenta prema metodi *EPA 3550B*. Dobijeni ekstrakt je osušen filtracijom preko anhidrovanog natrijum-sulfata, a zatim blago uparen u struji azota do suva. Nakon uparavanja vršeno je frakcionisanje dobijenog ekstrakta hromatografijom na koloni silika-gela na

koju je na vrhu dodato 2 g aktiviranog bakra za uklanjanje elementarnog sumpora iz ekstrakta (*EPA 3660B*). Ekstrakt se na kolonu prenosi sa 2 ml cikloheksana, zatim se ekstrakt ispusti do 2 mm iznad sloja silika gela i vrši eluiranje po metodi *EPA 3630C*. Nakon frakcionisanja ekstrakti su upareni do suva i rekonstituisani sa 1 ml heksana. Analiza dobijenih ekstrakata vršena je na gasnom hromatografu Hewlett Packard 5890 GC Series II na HP-5MS koloni (J&W Scientific), sa masenim detektorom 5971 MSD. Uslovi hromatografisanja su bili sledeći: primenjen je splitless mod injektovanja, temperatura inleta je bila 250°C, protok kroz kolonu je iznosio 1,4014 ml/min, početna temperatura pećnice je iznosila 70°C koja održavana 2 minuta nakon injektiranja ekstrakta, nakon toga je brzinom od 25°C/min rasla do 150°C, nakon toga je brzinom od 3°C/min rasla do 200°C da bi nakon toga brzinom od 8°C/min rasla do 280°C koja je zadržana narednih 10 min. Koncentracije ispitivanih jedinjenja i alkilfenola su izračunate na osnovu površina target jona. U tabeli 3.2 su prikazani target joni kao i detekcioni limit (*eng Method detection limit*) i praktična granica kvantitacije (*eng Practical quantitation limit*) primenjene metode.

Tabela 3.2. Target joni, MDL i PQL za ispitivana jedinjenja

Jedinjenje	Target jon	MDL (µg/kg)	PQL (µg/kg)
Pentahlorbenzen	254	0,200	0,500
Heksahlorbenzen	284	0,200	0,500
Lindan	180	3,07	7,68
Trifluralin	306	10,0	25,0
4-oktilfenol	107	10,0	25,0
4-nonilfenol	107	10,0	25,0

Specifična površina i veličina pora je određena prema BET metodi na gasno-sorpcionom analizeru Quantachrome Autosorb IQ. Zapremine mezopora su izvedene iz izotermi desorpcije koristeći BJH (Barrette-Joinere-Halenda) model. Zapremine mikropora su izračunate t-testom i HK (Horvath-Kavazoe) metodom.

SEM analiza (skenirajući elektronski mikroskop) je odrađena na SEM mikroskopu, (Hitachi TM3030) sa energetske-disperzivnim spektrometrom (EDS, Bruker Kvantak 70 X-ray detector system).

3.4. Odabir hemijskih agenasa za procenu biodostupnosti odabranih jedinjenja)

Za svrhu optimizacije metode procene biodostupnosti odabranih jedinjenja u sedimentu primenom parcijalnih metoda ekstrakcije odabrani su sledeći agensi: dve smole (Tenaks i XAD-4) i tri ciklodekstrina (2-hidroksipropil β-ciklodekstrin (HPCD), β-ciklodekstrin (BCD) i metil β-ciklodekstrin (MCD)) čije osobine su date u tabeli 3.3. Tenaks je jedan od najčešće korišćenih agenasa za procenu biodostupne frakcije organskih jedinjenja, u velikoj meri je korišćen za procenu biodostupnosti policikličnih aromatičnih ugljovodonika u zemljištima i sedimentima (*Cui i sar., 2013; Lydy i sar., 2014*). Metodologija za određivanje biodostupnosti ovih jedinjenja je relativno dobro uspostavljena i poznata (*Cornelissen i sar., 2001; Bernhardt i sar., 2013*), dok za odabrana jedinjenja postoji relativno ograničen broj podataka. Grupa ciklodekstrina je takođe u velikoj meri dobro ispitana u literaturi za jedinjenja kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (*Hartnik i sar., 2008; Wong i Bidleman, 2010; Liu i sar., 2013; Spasojević i sar., 2015*). Njihova glavna prednost u odnosu na smole je jednostavnost metode, kao i činjenica da su

ciklodekstrini netoksični za životnu sredinu. Takođe, postoji relativno ograničen broj podataka za primenu ciklodekstrina za procenu biodostupnosti odabranih jedinjenja. S druge strane broj objavljenih podataka vezanih za primenu XAD-4 smole za procenu biodostupnosti jedinjenja je generalno mali, svega nekoliko radova (*Patterson i sar., 2004; Tričković, 2009; Spasojević i sar., 2015; Rončević i sar., 2016*). Ovo je uglavnom posledica otežanog odvajanja smole od sedimenta/zemljišta, što je prema metodologiji predložene od strane Tričković (2009) prevaziđeno dodatkom K_2CO_3 kako bi se povećala gustina vodene faze i smola isplivala na površinu. Prednost XAD-4 smole može se ogledati u potencijalno većoj efikasnosti desorpcije odabranih jedinjenja, s obzirom na veću specifičnu površinu u odnosu na Tenaks, a takođe dodatna prednost se ogleda i u njenoj znatno nižoj ceni što je bitno sa ekonomskog aspekta primene ove metode.

Tabela 3.3. Fizičko hemijske osobine odabranih hemijskih agenasa

	Veličina čestica	Gustina (g/cm^3)	V pora (ml/g)	Veličina pore (nm)	Površina (m^2/g)
XAD-4	20-60 mesh	1,02	0,980	10	750
Tenaks	60-80 mesh	0,25	2,40	200	35
	n^1	R = H ili	Subst.¹	M² (Da)	Rastvorljivost u vodi (mg/l)³
BCD	1	-H	0	1135	18,5
MCD	1	-CH ₃	1,80	1312	> 500
HPCD	1	-CH ₂ CHOHCH ₃	0,650	1400	> 600

1 - prosečan broj supstituenata po jedinici ponavljanja glukoznih jedinica

2 - molekulska masa

3 - rastvorljivost na 25°C.

3.5. Optimizacija parcijalnih metoda ekstrakcije u cilju procene biodostupnosti odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja

U cilju razvoja metoda za određivanje biodostupnosti odabranih organskih polutanata ispitivane su i optimizovane metode parcijalne ekstrakcije primenom navedenih hemijskih agenasa: Tenaks smole, XAD-4 smole i rastvora ciklodekstrina (BCD, MCD i HPCD). Optimizacija metode obuhvatila je:

1. Ispitivanje kinetike desorpcije odabranih jedinjenja sa sedimenta primenom višestepene ekstrakcije sa navedenim hemijskim agenasa u toku 144 sata.

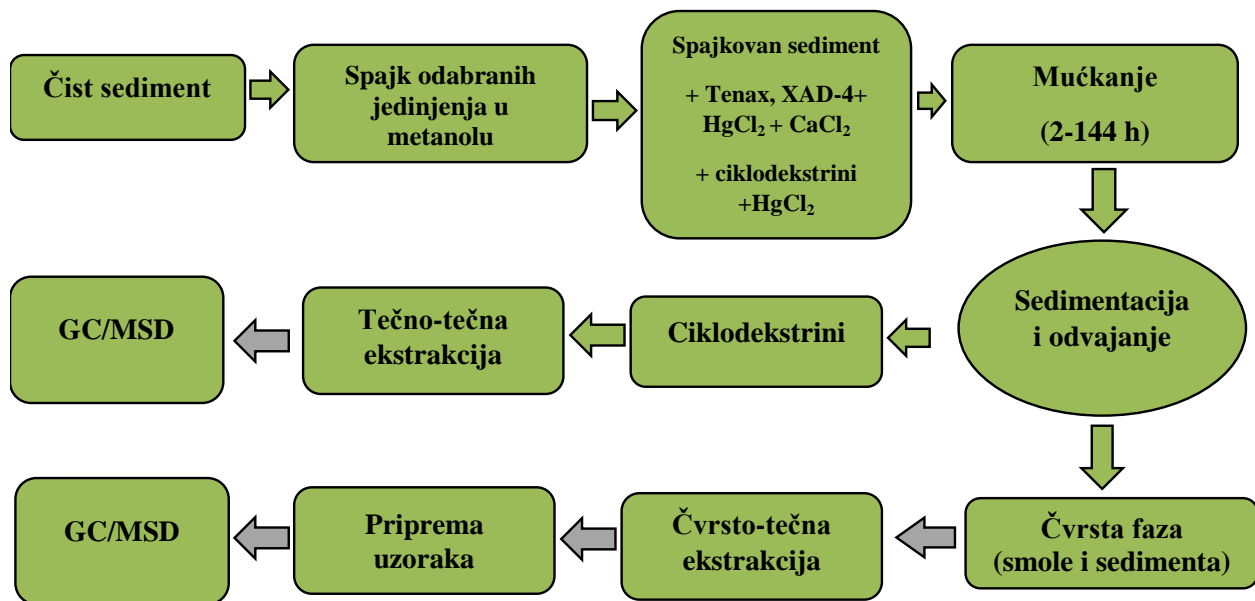
2. Eksperimente jednostepenih ekstrakcija na dva koncentraciona opsega, višem i nižem u cilju poređenja dobijenih rezultata sa podacima ispitivanja kinetike desorpcije.

Generalna šema eksperimenta višestepene/jednostepene ekstrakcije data je na slici 3.3.

Procedura višestepene ekstrakcije detaljno je opisana od strane Spasojević i saradnika (2015). Ukratko:

1. *Tenaks i XAD-4*. Na 1 g sedimenta, odmereno je 20 ml 5 mM $CaCl_2$, 1 ml $HgCl_2$ (300 mg/l) i 0,2 g Tenaks ili XAD-4 smole. Probe su mućkane na 150 o/min $25 \pm 2^\circ C$ u toku 144 h. Nakon 2 h, 4 h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h i 144 h probe su ostavljane, na tamno mesto, u cilju bistrenja tečne faze, smola je odvajana iz supernatanta filtracijom, a na sediment je dodata

sveža količina smole. U slučaju XAD-4 smole u uzorke je pre filtriranja dodavano oko 1,5 g K_2CO_3 kako bi se povećala gustina vodene faze i smola isplivala na površinu. Sadržaj ispitivanih jedinjenja je određivan u smolama nakon svakog odvajanja trostepenom ekstrakcijom prema proceduri koja je opisana u poglavlju 3.3, a nakon 144 h, određena je i rezidualna koncentracija jedinjenja u sedimentu. Istovremeno je rađena i slepa proba, bez dodatka sorbenta. Za svrhe ovog eksperimenta XAD-4 smola je prečišćena sukcesivnim šestočasovnim Sokslet ekstrakcijama sa nekoliko rastvarača: vodom, metanolom, smešom heksan-aceton (1:1), metanolom i na kraju vodom.



Slika 3.3. Šematski prikaz određivanja biodostupnosti (ciklodekstrini, Tenaks, XAD-4)

2. *Ciklodekstrini.* Na 1 g sedimenta je odmereno 1 ml rastvora $HgCl_2$ (300 mg/l) i 25 ml ciklodekstrina (koncentracije svih ispitivanih ciklodekstrina su bile 50 mM). Nakon 2 h, 4h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h i 144 h probe su ostavljane na tamno mesto radi bistrenja tečne faze, tečna faza je odvajana od sedimenta, a na sediment je nakon odvajanja tečne faze dodata nova količina ciklodekstrina i $HgCl_2$ i probe su postavljane na mešalicu. Tečna faza je podvrgnuta sonikaciji sa 10 ml metanola 1 h na ultrazvučnom kupatilu, a zatim je vršena tečno-tečna ekstrakcija sa 3 ml heksana, dobijeni ekstrakt je zatim analiziran na gasnom hromatografu sa masenim detektorom. Istovremeno je rađena i slepa proba, bez dodatka ciklodekstrina a nakon 144 h, analizirana je i rezidualna koncentracija jedinjenja u sedimentu.

Modelovanje desorpcije. U cilju određivanja potencijalno biodostupne frakcije odabranih jedinjenja u sedimentu dobijeni podaci višestepene parcijalne ekstrakcije su modelovani primenom dvočlanog i tročlanog kinetičkog modela predloženog od strane Cornelissen i saradnika (1997):

$$\frac{S_t}{S_o} = F_{brzi} \cdot e^{-k_{brzi} \cdot t} + F_{spori+veoma\ spori} \cdot e^{-k_{spori+veoma\ spori} \cdot t} \quad 1)$$

$$\frac{S_t}{S_o} = F_{brzi} \cdot e^{-k_{brzi} \cdot t} + F_{spori} \cdot e^{-k_{spori} \cdot t} + F_{veoma\ spori} \cdot e^{-k_{veoma\ spori} \cdot t} \quad 2)$$

gde su:

- S_t i S_o količina organskog jedinjenja koja je sorbovana u početnom trenutku ($t=0$) i vremenu t ,
- k_{brzi} , k_{spori} i $k_{veoma\ spori}$ predstavljaju konstante brzina prvog reda za brzu, sporu i veoma sporu fazu desorpcije,
- F_{brzi} , F_{spori} i $F_{veoma\ spori}$ predstavljaju brzo-, sporo- i veoma sporo-desorbujuće frakcije (Cornelissen i sar., 1997; Cornelissen i sar., 2001).

Pri čemu se biodostupnom frakcijom jedinjenja smatra frakcija koja se nalazi u domenu brzo-desorbujuće frakcije organske materije.

Procedura jednostepene ekstrakcije detaljno je opisana od strane Spasojević i saradnika (2015). Ukratko: na 1 g spajkovanog suvog sedimenta (na višem i nižem koncentracionom nivou) odmereno je

1. 20 ml 5 mM CaCl_2 , 1 ml rastvora HgCl_2 (300 mg/l) i 1 g Tenaks ili XAD-4 smole,
2. 1 ml rastvora HgCl_2 (300 mg/l) i 25 ml rastvora ciklodekstrina (koncentracije ciklodekstrina su iznosile 7,16 mM BCD, 42,7 mM MCD i 50 mM HPCD respektivno).

Ovako pripremljene probe su obložene aluminijumskom folijom i postavljane na mešanje. Prvih deset vijala je uklonjeno sa mešalice nakon 6 h, zatim sledeći nakon 8 h i nakon 24 h. Probe su ostavljane na tamno mesto radi bistrenja tečne faze. Nakon taloženja odvojena je tečna faza a sediment je ostavljen da se osuši na vazduhu u mraku. Tečno-tečna ekstrakcija vršena je za ciklodekstrine nakon 60 minuta sonikacije sa 10 ml metanola i slepe probe. Trostepena čvrsto-tečna ekstrakcija smešom aceton/heksan (1:1) vršena za Tenaks i XAD-4 smole nakon odvajanja filtracijom i za sediment nakon sušenja. Uporedo sa opisanim eksperimentom postavljene su slepe probe koje su predstavljale takođe eksperiment desorpcije sa i 20 ml 5 mM rastvora CaCl_2 i 2 ml rastvora HgCl_2 , bez dodatka ciklodekstrina i smola.

3.6. Biodegradacioni potencijal odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u sedimentu

Procena biodegradacionog potencijala odabranih prioritetnih organskih zagađujućih materija u sedimentu za svrhu ispitivanja mogućnosti primene tretmana sedimenta tehnikom bioremedijacije kao jedne od najzelenijih i ekonomski najprijateljivijih tehnika je ispitana u različitim aerobnim i anaerobnim uslovima uz optimizaciju uslova putem biostimulacije i bioaugmentacije.

Ispitivanje aerobnog potencijala degradacije odabranih organskih jedinjenja u sedimentu.

Za potrebe ispitivanja aerobnih uslova za degradaciju u vijale od 40 ml odmeravano je po 3 g suvog spajkovanog sedimenta. U sve serije je nakon odmeravanja dodavano po 3 ml inokuluma (Subotica, Pančevo, DDT Begej i Vrbas) i po 0,1 ml mineralnog medijuma ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4,25 g/l, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 g/l, NH_4Cl g/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,2 g/l, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,012 g/l, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,003 g/l, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,003 g/l, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,001 g/l, i kvašičev ekstrakt 0,1g/l). U cilju aeracije vijali su svakodnevno otvarani i aerisani u istom vremenskom periodu po tri minuta. Nakon aeracije vijali su zatvarani, vraćani u termostatiranu mućkalicu (30°C i 20 o/min). Potencijal aerobne degradacije praćen je u toku tri nedelje. Nakon isteka odgovarajućeg vremenskog perioda sve probe su uklanjane sa mućkalice, sušene su anhidrovanim natrijum-sulfatom i pristupilo se određivanju odabranih jedinjenja u sedimentima

po ranije navedenom postupku. Dodatno, u cilju procene abiotičkog gubitka postavljena je i slepa proba u koju nije dodat inokulum već inhibitor biološke degradacije (HgCl_2).

Izolacija konzorcijuma bakterija degradera izvršena je metodom selektivnog obogaćenja u mineralnom medijumu sa pentahlorobenzenom (MM-PeCB). Medijum je pripremljen prema proceduri koju su predložili Yuan i saradnici (2001) sa modifikacijom dodatka ekstrakta kvasca u koncentraciji 0,1 g/l. Pentahlorobenzen je dodat u medijum u finalnoj koncentraciji od 100 mg/l. Uzorci prirodno zagađenih uzoraka su dodavani u MM-PeCB u odnosu 1:100 (1g uzorka na 100ml medijuma), nakon čega je vršena inkubacija 3-4 dana na 26°C na 150 rpm. Ukoliko se javio rast mikroorganizama (zamućenje podloge), vršeno je presejavanje na novi MM-PeCB. Transfer je ponavljan 4 puta. Time su dobijeni obogaćeni konzorcijumi mikroorganizama degradera pentahlorobenzena iz 4 različita uzorka. Konzorcijumi su sačuvani kao glicerol štokovi na -70°C. Priprema konzorcijuma za eksperiment: 0,2 ml glicerol štoka konzorcijuma je presejano u 20 ml Lysogeny broth podloge i inkubirano 24 h na 26°C i 150 rpm.

Ispitivanje anaerobnog potencijala degradacije odabranih organskih jedinjenja u sedimentu. Za potrebe ispitivanja anaerobnih uslova za degradaciju u vijale od 40 ml odmeravano je po 3 g suvog spajkovanog sedimenta. Oznake i poreklo inokuluma korišćenih za eksperimente ispitivanje biodegradacionog potencijala odabranih jedinjenja u sedimentu date su u tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Oznake i poreklo inokuluma za aerobnu i anaerobnu biodegradaciju

Oznaka konzorcijuma	Poreklo
Subotica	Predfinalni mulj prečistača otpadnih voda grada Subotice
Pančevo	Sediment iz kanala koji prima otpadne vode pančevačke industrije („Azotarin kanal“)
DTD-Begej	Sediment DTD Begej
Vrbas	Sediment VBK Vrbas
Sombor	Mulj iz iz anaerobnog digestora sa postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda Sombora

U tri serije je nakon odmeravanja odmereno po 3 ml sedimenta (Pančevo, DDT Begej i Vrbas, tabela 3.4) i 3 ml stabilisanog mulja iz anaerobnog digestora sa postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda Sombora. U sve probe je zatim dodato po 0,1 ml mineralnog medijuma ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4,25 g/l, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 g/l, NH_4Cl g/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,2 g/l, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,012 g/l, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,003 g/l, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,003 g/l, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,001 g/l, kvašćev ekstrakt 0,1g/l). U cilju uklanjanja kiseonika iz slobodne zapremine vijala, vijali su prodivavani blagom strujom azota po tri minuta. Nakon prodivavanja azotom vijali su zatvarani, parafilmisani i postavljeni u termostatiranu mućkalicu (30°C i 20 o/min). Potencijal anaerobne degradacije praćen je u toku 10 nedelja. Nakon isteka odgovarajućeg vremenskog perioda sve probe su uklanjane sa mućkalice, sušene su anhidrovanim natrijum-sulfatom i pristupilo se određivanju odabranih jedinjenja u sedimentima po ranije navedenom postupku. Dodatno, u cilju procene abiotičkog gubitka postavljena je i slepa proba u koju nije dodat inokulum već inhibitor biološke degradacije (HgCl_2).

3.7. Imobilizacija hidrofobnih organskih jedinjenja u sedimentu primenom ugljeniĉnih agenasa

U cilju stabilizacije sedimenta kontaminiranog sa prioriternim organskim polutantima u sedimentu su aplikovana tri razliĉita ugljeniĉna agensa (aktivan ugalj, biougalj i humus). Takoĉe je praćen uticaj starenja sedimenta sa ugljeniĉnim agensima gde se odreĉivala efikasnost tretmana nakon isteka razliĉitih vremenskih perioda od postavke eksperimenta. Nulto stanje na samom poĉetku eksperimenta bez dodatka sorpcionih agenasa, nakon 14 dana i nakon 30 dana, 90 dana i 180 dana od dodatka sorpcionih agenasa (tabela 3.5). Da bi se odredila masa humusa koja treba da se odmeri, grubo je odreĉen sadržaj organske materije humusa kao gubitak žarenjem metodom *SRPS EN 12879:2007*. Ovom metodom je dobijeno da je grubi sadržaj organske materije iznosio 25,5% i na osnovu ovog podatka su se odreĉivale mase suvog humusa koje su se odmeravale na uzorak sedimenta.

Tabela 3.5. Odmerene mase aktivnog uglja, biouglja i humusa

Vreme	Naziv uzorka	m _{AC} (g)	Naziv uzorka	m _{BU} (g)	Naziv uzorka	m _{HM} (g)
0 dana	1_0	/	2_0	/	3_0	/
14 dana	A_05_SP	/	B_05_SP	/	H_05_SP	/
	A_05_5	0,005	B_05_5	0,005	H_05_5	0,0196
	A_05_10	0,01	B_05_10	0,01	H_05_10	0,0392
	A_05_50	0,05	B_05_50	0,05	H_05_50	0,196
	A_05_100	0,1	B_05_100	0,1	H_05_100	0,392
30 dana	A_1_SP	/	B_1_SP	/	H_1_SP	/
	A_1_5	0,005	B_1_5	0,005	H_1_5	0,0196
	A_1_10	0,01	B_1_10	0,01	H_1_10	0,0392
	A_1_50	0,05	B_1_50	0,05	H_1_50	0,196
	A_1_100	0,1	B_1_100	0,1	H_1_100	0,392
90 dana	A_3_SP	/	B_3_SP	/	H_3_SP	/
	A_3_5	0,005	B_3_5	0,005	H_3_5	0,0196
	A_3_10	0,01	B_3_10	0,01	H_3_10	0,0392
	A_3_50	0,05	B_3_50	0,05	H_3_50	0,196
	A_3_100	0,1	B_3_100	0,1	H_3_100	0,392
180 dana	A_6_SP	/	B_6_SP	/	H_6_SP	/
	A_6_5	0,005	B_6_5	0,005	H_6_5	0,0196
	A_6_10	0,01	B_6_10	0,01	H_6_10	0,0392
	A_6_50	0,05	B_6_50	0,05	H_6_50	0,196
	A_6_100	0,1	B_6_100	0,1	H_6_100	0,392

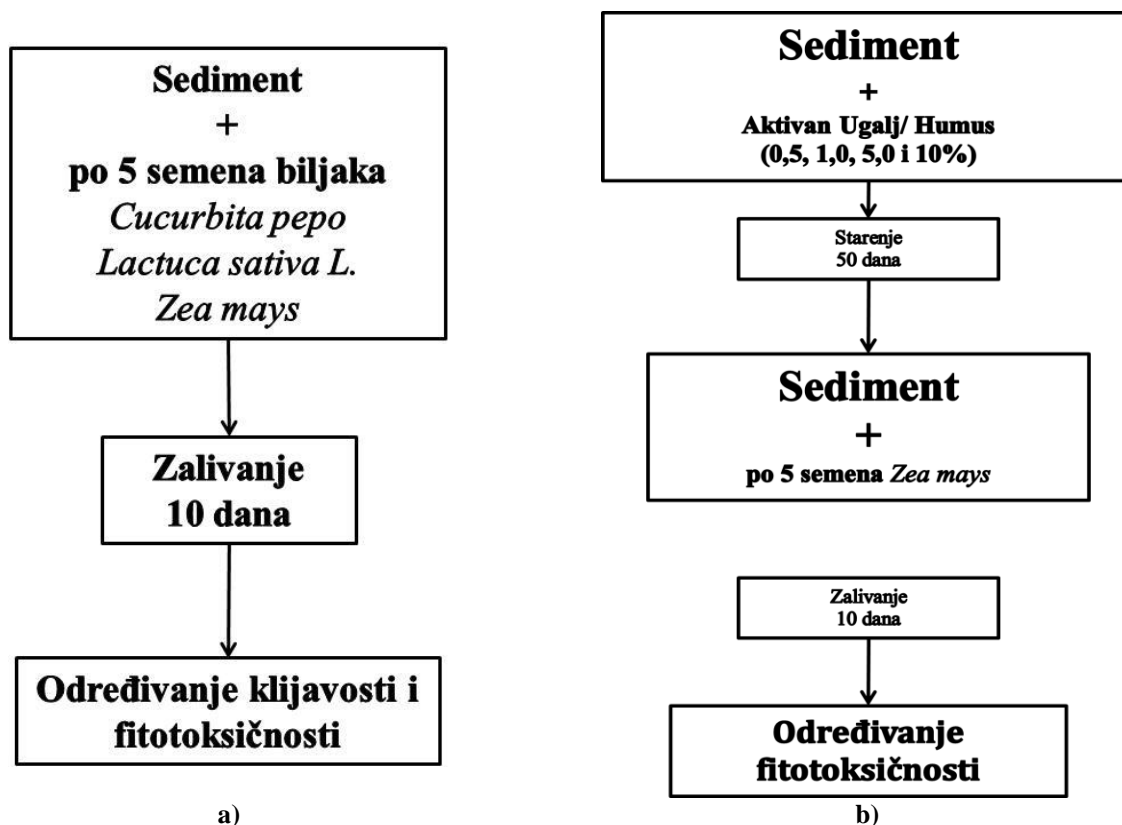
U staklene vijale od 40 ml odmereno je po 1 g spajkovanog suvog sedimenta, odmereni su agensi u odreĉenom odnosu i dodato je po 20 ml rastvora HgCl₂ koncentracije 300 mg/l. Ovako pripremljene probe su ostavljene definisan vremenski period (14, 30, 90 i 180 dana) u mraku uz svakodnevno mešanje. Nakon isteka definisanog vremenskog perioda (14, 30, 90 i 180 dana) uticaj ugljeniĉnih agenasa u pogledu njihove doze i uticaja starenja su procenjeni na osnovu testa biodostupnosti (višestepenom desorpcijom sa XAD-4 smolom), testa klijavosti, fitotoksiĉnosti i toksiĉnosti na *Vibrio fischeri*.

Procena biodostupnosti. Nakon isteka definisanog vremenskog perioda (14, 30, 90 i 180 dana) u vijale je odmeravana odreĉena masa ĉvrstog CaCl₂ i 0,2 g XAD-4 makroporozne smole.

Ovako pripremljene probe su postavljane na mešanje. Dalja procedura testa je opisana u poglavlju 3.5.

Test klijavosti i fitotoksičnosti odabranih polutanata u netretiranom sedimentu (bez dodataka ugljeničnih aganasa) određena je u prisustvu četiri vrste biljaka: dve vrste bundeve (*Cucurbita pepo*), zelene salate (*Lactuca sativa L.*) i kukuruza (*Zea mays*) prema metodologiji opisanoj od strane Coulon i saradnika (2010). Navedene biljke su ranije intenzivno korišćene u studijama fitoremedijacije i testova klijavosti (Molina-Barahona i sar., 2005; Ghanem, 2010). U sud od 100 ml, je odmeravano 15 g suvog sedimenta i po 5 semena ispitivane biljke. Probe su ostavljene na dnevnoj svetlosti, na 25°C da prokljaju (10 dana). Sve probe su redovno zalivane. Nakon 10 dana određen je broj prokljalih semena za svaku vrstu posebno, kao i prinos biomase. Istovremeno je postavljen i kontrolni sediment bez dodatka semena, kako bi se procenio eventualni abiotički gubitak ispitivanih jedinjenja. Rezidualna koncentracija u sedimentu, kao i usvojena količina organskih jedinjenja u semenu biljke, određena je prema metodologiji opisanoj za sediment u poglavlju 3.3.

Uporedo sa postavljanjem testa klijavosti u isti sediment je odmerena određena količina ugljenikom bogatih sorbenata (aktivni ugalj i humus) u različitim odnosima. Nakon odmeravanja aktivnog uglja i humusa na sediment probe su ostavljene 50 dana. Po isteku odgovarajućeg vremenskog perioda odrađen je test klijavosti i fitotoksičnosti sa semenom biljke kukuruza (*Zea mays*) za koje je prethodnim ispitivanjima u netretiranom zagađenom sedimentu pokazano da ne dolazi do negativnih efekata u pogledu klijavosti i prinosa biomase. Na slici 3.4. a) i b) šematski je prikazan eksperiment klijavosti i fitotoksičnosti.



Slika 3.4. Šematski prikaz određivanja klijavosti, fitotoksičnosti i fitoekstrakcije u a) netretiranom sedimentu i b) u tretiranom sedimentu

Test inhibicije luminescencije *Vibrio fischeri* je izveden prema ISO 21338: 2010 (*ISO 11348-3: 2010*). Test se sastoji od dva replikata. Luminescentne bakterije koje su korišćene su *V. fischeri* (NRRL-B-11177). Pomešano je 0,5 g uzorka sedimenta sa 50 ml 2% rastvora NaCl. pH vrednost emulzije je podešena u opsegu od 6,5 do 8,0 korišćenjem 1M HCl ili NaOH, a koncentracija rastvorenog kiseonika je bila je iznad 3 mg O₂/l. Osušene luminescentne bakterije su reaktivirane i 0,5 ml reaktiviranog bakterijskog rastvora je pomešano sa 0,5 ml uzorka za ispitivanje u staklenim kivetama pre inkubacije u inkubatoru. Testiranje se zasniva na merenju luminescencije nakon kontaktnog vremena od 30 min, uzimajući u obzir korekcionni faktor, koji predstavlja meru promene intenziteta kontrole uzoraka tokom vremena izlaganja. Merenja su izvršena na instrumentu LUMISTox.

3.8. Hemikalije i materijali

Za eksperimente u ovoj tezi korišćene su sledeće hemikalije i reagensi: amberlite XAD-4 smola (Fluka, Francuska), silika gel (Fluka, Švajcarska), kalcijum-hlorid (Sigma, Nemačka), kalijum-karbonat (Merck, Nemačka) i živa (II) hlorid (Centrochem, Srbija). Organski rastvarači: aceton (Honeywell, Nemačka), heksan (Panreac, Nemačka), pentan i dihlorometan (Prochem, Nemačka) čistoće za gasnu hromatografiju. Standardi zagađujućih supstanci korišćenih u eksperimentu (pentahlorbenzen, heksahlorbenzen, lindan, trifluralin, 4-oktilfenol i 4-nonilfenol) su bili analitičke čistoće (Sigma, Nemačka) Ugljenikom bogati sorpcioni agensi: aktivni ugalj (Norit, USA), biougalj (Maxigrill, Srbija) i humus (Savacoop, Srbija).

4. Rezultati i diskusija

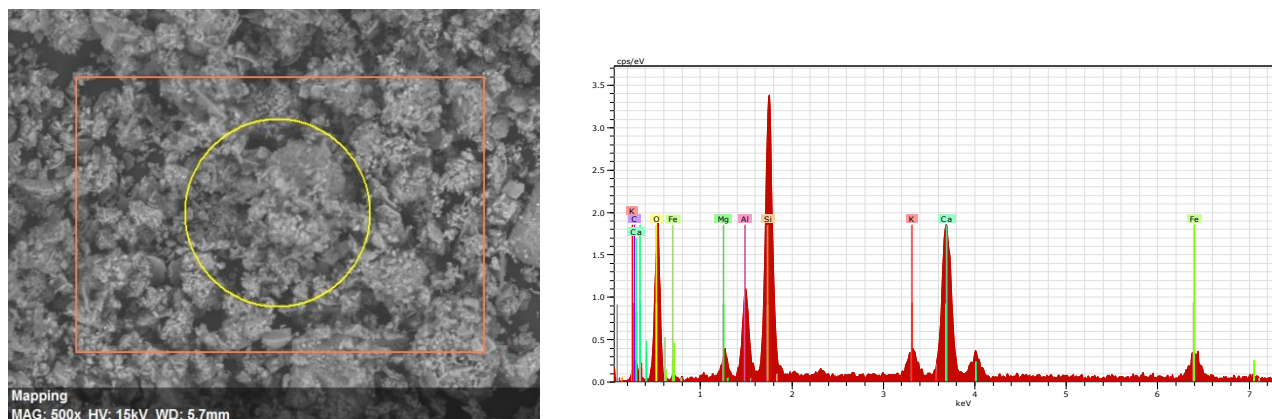
4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija sedimenta

Fizičko-hemijska karakterizacija sedimenta korišćenog za ispitivanje data je u tabeli 4.1. Sadržaj organske materije, izražen kao gubitak žarenjem, iznosio je 16,0%, dok je sadržaj gline iznosio 31,6%. Relativno visok sadržaj organske materije u sedimentu ukazuje na visok potencijal sedimenta za kompleksiranje dok relativno visok sadržaj gline ukazuje na potencijal sorbovanja zagađujućih materija koje dospevaju u sediment. Posledica toga je smanjenje (bio)dostupne frakcije zagađujućih materija (*Spasojević i sar., 2015; 2018*). Neophodno je istaći da 83,0% sedimenta predstavljaju frakcije manje od 63 μm koje imaju veliki afinitet za sorpciju različitih zagađujućih materija. Poređenjem dobijenih vrednosti za granulometrijski sastav sa teksturnim trouglom za zemljište, sediment na kom je rađena ova teza je okarakterisan kao srednje fina praškasto glinovita ilovača. pH vrednost sedimenta je neutralna, dok elektroprovodljivost ukazuje na umeren sadržaj neorganskih i organskih jona u sedimentu.

Tabela 4.1. Početna karakterizacija sedimenta

Ispitivani parametri	Jedinica mere	Izmerena vrednost	Standardna devijacija
Gubitak žarenjem	%	16,0	0,23
TOC	%	2,9	0,1
pH	/	7,26	0,07
Elektroprovodljivost	$\mu\text{S/cm}$	1050	31,8
Strukturne i površinske karakteristike sedimenta			
pesak (>0,063 mm)	%	17,0	0,01
grub nanos (0,020-0,063 mm)	%	23,9	0,89
srednji nanos (0,006-0,020 mm)	%	15,6	0,31
fin nanos (0,002-0,006 mm)	%	11,9	0,21
glina (<0,002 mm)	%	31,6	0,21
BET	m^2g^{-1}	20,3	/
BJH zapremina pora	cm^3g^{-1}	0,077	/
Zapremina mikropora t-test	cm^3g^{-1}	0	/
Zapremina mikropora HK metod	cm^3g^{-1}	0,013	/
Ukupna zapremina pora	cm^3g^{-1}	0,01	/
Prosečan prečnik pora	nm	11,4	/

Ukupna površina sedimenta kao i njegova poroznost je relativno niska. Na osnovu t-testa pokazano je da sediment ne sadrži mikropore, dok je na osnovu dodatnih ispitivanja HK metodom pokazano prisustvo relativno malog sadržaja mikropora. Generalno, na osnovu prikazanih karakteristika sediment se uglavnom sastoji od mezopora. Dodatne informacije o karakteristikama površine sedimenta dobijene su SEM i EDS analizom (slika 4.1). Dobijeni i normalizovani rezultati pokazali su da uzorak sedimenta sadrži 39,7% kiseonika, 20,5% silicijuma, 17,6% kalcijuma, 7,8% ugljenika, 5,8% aluminijuma, 5,2% gvožđa, 2,4% kalcijuma i 1,6% maglezijuma.



Slika 4.1. SEM slike sedimenta (uvećanje 500x)

U tabeli 4.2 su prikazani rezultati sadržaja organohlorovanih pesticida, polihlorovanih bifenila i policikličnih aromatičnih ugljovodonika u uzorku sedimenta.

Tabela 4.2. Sadržaj odabranih organskih zagađujućih supstanci u sedimentu

OCP (µg/kg)		Klasa sedimenta	PAH (µg/kg)		Klasa sedimenta
Alfa-BHC	<4,04	0	Naftalen	<2,00	0
Beta-BHC	<4,21	0	Acenaften	<2,07	0
Gama-BHC	<3,07	0	Fluoren	<1,23	0
Delta-BHC	<2,61	0	Fenantren	35,1	1
Heptahlor	<2,61	0	Antracen	37,2	1
Heptahlor-epoksid	<3,69	0	Fluoranten	<9,80	0
Aldrin	<3,36	0	Piren	<3,97	0
Dieldrin	<3,17	0	Krizen	<9,88	0
Endrin	<2,9	0	Benzo(a)antracen	<11,1	0
Endrinaldehid	<4,16	0	Benzo(b)fluoranten + Benzo(k)fluoranten	50,1	1
Endosulfansulfat	<3,95	0	Benzo(a)piren	64,1	1
Endosulfan I	<2,11	0	Dibenzo(a,h)antracen + Indeno(1,2,3-cd)piren	30,5	0
Endosulfan II	<3,64	0	Benzo(g,h,i)perilen	<11,9	0
4,4'-DDT	<0,50	0	PRIORITETNI (µg/kg)	Klasa sedimenta	
4,4'-DDD	<1,51	0	Pentahlorbenzen	<0,50	0
4,4'-DDE	<3,83	0	Trifluralin	<25,0	0
PCB (µg/kg)	Klasa sedimenta		Heksahlorbenzen	<0,50	0
PCB 28	<2,10	0	Simazin	<10,0	0
PCB 52	<3,10	0	Atrazin	<20,0	0
PCB 138	<1,12	0	4-oktilfenol	<25,0	0
PCB 153	<2,92	0	4-nonilfenol	<10,0	0
PCB 180	<0,83	0	Alahlor	<25,0	0
			Hlorpirifos	<25,0	0
Konačna klasifikacija (Sl. glasnik. br. 50/2012)					1

Kao što se primećuje u tabeli, sediment korišćen u ovom eksperimentu nije sadržao organohlorne pesticide i polihlorovane bifenile. Detektovano je ukupno sedam jedinjenja iz grupe policikličnih aromatičnih ugljovodonika (fenantren, antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen i indeno(1,2,3-cd)piren). Korigovanjem dobijenih vrednosti za policiklične aromatične ugljovodonike na sadržaj organske materije i poređenjem sa Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (*Sl. glasnik. br. 50/2012*) ispitivan sediment spada u prvu klasu, odnosno, neznatno zagađen sediment. Koncentracije jedinjenja odabranih za eksperimente (pentahlorbenzen, heksahlorbenzen, trifluralin, lindan, 4-oktilfenol i 4-nonilfenol) su bile ispod granice detekcije metoda, što ukazuje da ne postoji istorijsko zagađenje sedimenta ovim zagađujućim supstancama.

Kvalitativnom GC/MS analizom uzoraka sedimenta identifikovan je veliki broj organskih jedinjenja različitih klasa (41-46), što je prikazano u tabeli 4.3. Ovom analizom, je pokazano da od klasa jedinjenja u najvećoj meri ima alifatičnih ugljovodonika, aldehida, ketona, fenola i policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Od drugih jedinjenja, za koje je poznata industrijska upotreba, identifikovani su organoazotna jedinjenja, ftalati, masne kiseline, aldehidi, ketoni i fenoli. Upotreba ovih jedinjenja je najčešće kao aditiva u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Poznato je da su ftalati prisutni u visokim koncentracijama u svim segmentima životne sredine pa su i u ispitivanom uzorku sedimenta detektovana po četiri jedinjenja iz grupe ftalata (dietil ftalat, dibutil ftalat, diizopropil ftalat i bis(2-etilheksil) ftalat). Takođe, u jednom replikatu sedimenta identifikovan je mentol, zatim i vanilin, koji su sastojci kozmetičkih proizvoda i mirisa, mada mogu biti prirodnog porekla kao nusproizvod biorazgradnje drveta. Postoji verovatnoća da širok spektar detektovanih jedinjenja može učestvovati u procesu određivanja biodostupnosti. Ova jedinjenja mogu ili trošiti reagens koji se koristi za desorpciju, ili mogu stupati u interakcije sa ispitivanim jedinjenjima i na taj način smanjivati njihovu biodostupnost.

Tabela 4.3. Organski profil sedimenta

Jedinjenje	I replikat	II replikat	Jedinjenje	I replikat	II replikat
Ugljovodonici			Ftalati		
4-metil-dekan	+	+	Bis(2-etilheksil)-ftalat	+	+
Dodekan	+	+	Dietil-ftalat	+	+
Tridekan	+	+	Dibutil-ftalat	+	+
Tetradekan	+	+	Diizopropil ftalat	+	+
2,6,10,14-tetrametil-pentadekan	+	+	Ukupno	4	4
Pentadekan	+	+	Supstituisani benzeni i derivati benzena		
Heksadekan	+	+	Terc-butil-benzen	+	+
Heptadekan	+	+	Vanilin	+	-
Oktadekan	+	+	Ukupno	2	1
1-tridecen	+	+	Organske kiseline, estri i soli organskih kiselina		
1-heksadecen	+	+	3-metil-2-propenska kiselina	+	-
Eikosan	+	+	Nonanska kiselina	-	+
Trikosan	+	-	Ukupno	1	1
Heneikosan	-	+	PAH		
Tetrakosan	+	+	Acenaften	+	-
Heptakosan	+	+	2-metil-naftalen	+	-
Skvalen	+	+	Fenantren	+	+
Triakontan	+	+	Antracen	+	+
Dekahidro-4,8,8-trimetil-9-metilen-1,4-metanoazulen	+	+	Piren	+	+
Ukupno	18	18	Benzo(a)piren	-	+
Alkoholi i etri			Fluoren	+	-
Benzil alkohol	+	-	Ukupno	6	4
1-dodekanol	+	+	Organoazotna jedinjenja		
1-tetradekanol	+	+	Trimetilamin	+	-
1-undekanol	+	+	3-(1-metil-2-pirolidinil)-piridin	-	+
1-heksadekanol	+	+	Benzotiazol	+	+
Ukupno	5	4	2,6-dimetil-kvinolin	+	+
Aldehidi, ketoni, fenoli			Alahlor	-	+
Benzofenon	+	+	Ukupno	3	4
Benzaldehid	+	-	Terpeni		
4-hidroksi-benzaldehid	+	-	Mentol	+	-
Bis-2,4-(1,1-dimetilen)-fenol	-	+	Ukupno	1	0
m-terc-butyl-fenol	-	+	Steroidi		
4-hloro-3-metil-fenol	-	+	Holesterol	+	+
2-heptanon	+	-	Ukupno	1	1
2-tridekanon	+	-	Ukupno	46	41
Ukupno	5	4	identifikovano		

4.2. Optimizacija parcijalnih metoda ekstrakcije u cilju procene biodostupnosti odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja

Hidrofobni organski polutanti prisutni u sedimentu su od izuzetnog značaja za ekosistem i ljudsko zdravlje zbog njihove toksičnosti, perzistentnosti i bioakumulacionog potencijala (*Cui i sar., 2013*). Distribucija ovih jedinjenja u sistemu voda-sediment zavisi od osobina hidrofobnih jedinjenja, osobina sedimenta i kontaktnog vremena. Opšte je poznato da se hidrofobna organska jedinjenja nakon dospevanja u sediment mogu relocirati u mikropore ili ireverzibilno vezati za čestice sedimenta. Prema tome, biodostupnost ovih jedinjenja će se smanjivati tokom vremena, dok ukupna koncentracija u sedimentu ostaje ista (*Wong i Bidleman, 2010*). Ovo ukazuje na činjenicu da potencijal ispoljavanja toksičnosti ovih jedinjenja, kao i potencijal uklanjanja ovih jedinjenja putem bioremedijacije nije direktno vezan za ukupnu koncentraciju ovih jedinjenja u sedimentu. Zbog toga je procena biodostupne frakcije ovih jedinjenja ključni korak u proceni rizika sedimenta zagađenih ovakvim jedinjenjima (*Cornelissen i sar., 1997; 2001; Reid i sar., 2000*). Kao što je napomenuto u teorijskom delu, za procenu biodostupne frakcije često se koriste biološki eksperimenti koji podrazumevaju merenje usvojene količine datog jedinjenja iz sedimenta. Međutim, dva velika nedostatka ove metode je da su vremenski zahtevne i da je usvojena količina jedinjenja specifična za svaki organizam (*Reid i sar., 2000; 2003*). Kako bi se prevazišli ovi nedostaci u poslednje vreme je intenzivno rađeno na razvoju metoda koje mere frakciju zagađujućih supstanci koja je lako dostupna za usvajanje bez obzira na vrstu organizma, koje se zasnivaju na metodama parcijalne ekstrakcije primenom različitih agenasa (smola, ciklodekstrina i sl.) (*Reid i sar., 2003*). U cilju razvoja metoda za određivanje biodostupnosti odabranih organskih polutanata ispitivane su i optimizovane metode parcijalne ekstrakcije primenom sledećih hemijskih agenasa: Tenaks smole, XAD-4 smole i rastvora ciklodekstrina (2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina, β -ciklodekstrina i metil- β -ciklodekstrina). Navedene metode parcijalne ekstrakcije mere frakciju hidrofobnih organskih jedinjenja koja je slabo tj., reverzibilno sorbovana za čestice sedimenta i može se brzo desorbovati u tečnu fazu. Optimizacija metode obuhvatila je:

1. ispitivanje kinetika desorpcije odabranih jedinjenja sa sedimenta primenom navedenih hemijskih agenasa u toku 144 sata, i modelovanje dobijenih podataka primenom dvočlanog i tročlanog kinetičkog modela (jednačine 1 i 2).
2. eksperimente jednostepenih ekstrakcija na dva koncentraciona opsega, višem i nižem u cilju poređenja dobijenih rezultata sa podacima ispitivanja kinetike desorpcije.

Koncentracije ispitivanih jedinjenja korišćenih za eksperiment višestepenih i jednostepenih ekstrakcija su prikazane u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Koncentracije jedinjenja u eksperimentu parcijalnih ekstrakcija

Jedinjenje	Viši opseg, ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Niži opseg, ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Pentahlorbenzen	3340	461
Heksahlorbenzen	1466	442
Lindan	3850	202
Trifluralin	3780	1330
4-oktilfenol	1110	78,1
4-nonilfenol	1230	83,5

4.2.1. Ispitivanje kinetike desorpcije odabranih jedinjenja parcijalnim ekstrakcionim metodama

Ukupna količina desorbovanih ispitivanih jedinjenja sa sedimenta primenom parcijalnih metoda ekstrakcije nakon 144 h je prikazana tabeli 4.4, dok je na slici 4.2 i u prilogu 1 prikazana desorpcija ispitivanih jedinjenja nakon svakog odabranog vremena uravnoteženja. Primećuje se širok raspon desorbovanih ispitivanih jedinjenja primenom različitih agenasa, pri čemu su se vrednosti kretale od 30,0% do čak 99,8% desorbovanih jedinjenja.

Tabela 4.4. Ukupno desorbovane količine odabranih organskih jedinjenja sa sedimenta primenom parcijalnih ekstrakcija sa smolama i ciklodekstrinima

Jedinjenje	Tenaks		XAD-4		HPCD		MBCD		BCD	
	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%
Pentahlorbenzen	2873	86,0	3330	99,8	2130	63,8	2220	66,3	2100	62,9
Heksahlorbenzen	1263	86,2	1420	97,1	641	43,7	439	29,9	834	56,9
Trifluralin	2738	72,5	3630	96,1	1130	30,0	2240	59,4	1470	38,9
Lindan	3294	85,6	3770	97,8	3760	97,6	3725	96,8	3410	88,6
4-oktilfenol	895	80,3	1090	97,8	770	69,1	550	49,4	534	48,0
4-nonilfenol	1074	87,6	1200	98,0	905	73,9	854	69,7	618	50,4

Na osnovu prikazanih rezultata može se videti da je najveća količina svih ispitivanih jedinjenja desorbovana primenom XAD-4 smole (96,1% - 99,8%). Ovi rezultati indikuju da se i nakon dve godine starenja sa sedimenta može desorbovati skoro celokupna količina prisutnih ispitivanih jedinjenja primenom XAD-4 smole. Primenjeni ekstrakcioni agensi održavaju koncentracioni gradijent između vodene faze i čvrstog matriksa smola ili šupljina ciklodekstrina, čime se obezbeđuje desorpcija ispitivanih jedinjenja sa sedimenta (*Hua i sar., 2017*). U slučaju XAD-4 kao posledica velike specifične površine granula smole (750 m²/g) i njihovog velikog sorpcionog kapaciteta prema hidrofobnim organskim jedinjenjima desorbovana količina odabranih jedinjenja je skoro 100%. S druge strane ostali primenjeni ekstrakcioni agensi su desorbovali značajno manje odabranih jedinjenja sa sedimenta. Tenaks je jedno od najčešće korišćenih agenasa za procenu biodostupne frakcije jedinjenja kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (*Cui i sar., 2013; Lydy i sar., 2014*). U slučaju odabranih jedinjenja desorbovao je manje količine u poređenju sa XAD-4, što može biti posledica nedovoljnog afiniteta prema odabranim jedinjenjima i značajno manje specifične površine (35 m²/g).

Primenjeni ciklodekstrini su desorbovali značajno manje odabranih jedinjenja sa sedimenta u odnosu na smole, osim u slučaju lindana koji je ekstrahovan sa sličnom efikasnošću primenom svih ekstrakcionih agenasa. Međutim, generalno posmatrano između tri različita primenjena ciklodekstrina nije uočena značajna razlika u desorpciji odabranih jedinjenja. Prema Hartnik i saradnicima (2008) količina jedinjenja koja može da se ekstrahuje ciklodekstrinima zavisi od ravnotežnog stanja sediment-voda-ciklodekstrin. Ciklodekstrini će izekstrahovati slabo vezanu frakciju ako njihov ekstrakcioni kapacitet prevaziđe sorpcioni kapacitet sedimenta. U suprotnom, sistem dostiže ravnotežno stanje i ciklodekstrini neće izekstrahovati švu slabo vezanu frakciju jedinjenja. Efikasnost ekstrakcije ciklodekstrinima procenjena je izračunavanjem maksimalne ekstraktivne frakcije (MEF) na osnovu metodologije date od strane Wong i Bidleman, (2010):

$$MEF = \frac{EC}{EC + SC}$$

gde je:

EC – ekstrakcioni kapacitet ciklodekstrina ($EC=M_{CD}*K_{CD}$),

SC - sorpcioni kapacitet sedimenta ($SC=M_{sed}*f_{oc}*K_{oc}$),

M_{CD} i M_{sed} – masa ciklodekstrina i sedimenta,

K_{CD} – koeficijent raspodele između ciklodekstrina i vode,

K_{oc} – koeficijent raspodele između organskog ugljenika u sedimentu i vode,

f_{oc} – frakcija organskog ugljenika u sedimentu.

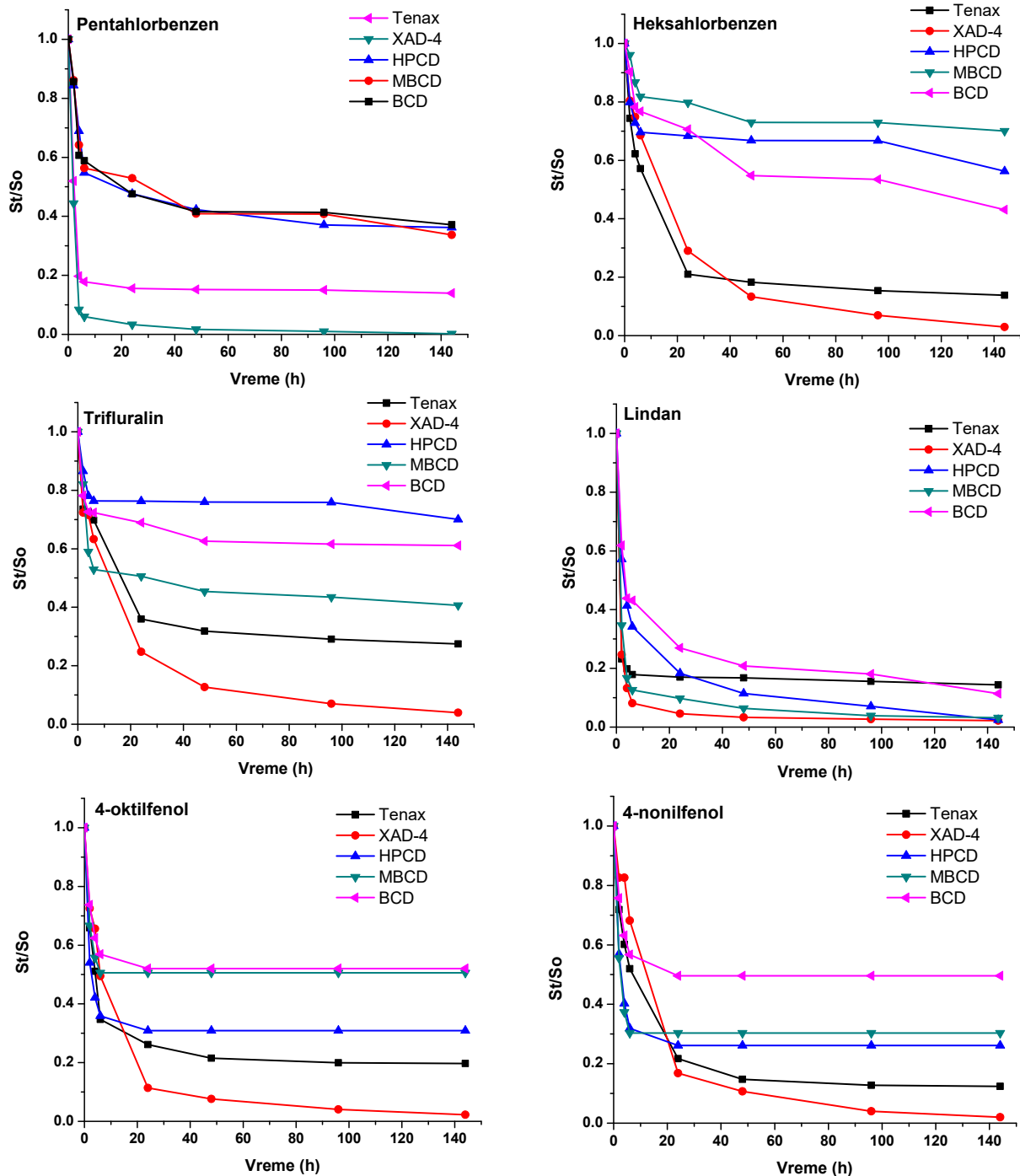
K_{CD} je izračunat na osnovu linearne korelacije predložene od strane Wang i Brusseau, (1993), $\log K_{CD}=0,62*\log K_{ow}+0,34$, uz napomenu da je ova jednačina izvedena za eksperimente u kojima je korišćen 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrin.

Tabela 4.5 Maksimalni ekstrakcioni kapacitet ciklodekstrina

Jedinjenje	log K_{ow}	log K_{oc}	log K_{CD}	MEF _{BCD}	MEF _{MCD}	MEF _{HPCD}
Pentahlorbenzen	5,18	4,32 – 5,18	3,55	14,0 – 54,5	52,9 – 89,2	58,4 – 91,2
Heksahlorbenzen	5,73	4,86 – 5,73	3,89	8,3 – 42,9	38,6 – 83,8	44,0 – 86,6
Lindan	4,26	3,41 – 4,26	2,98	30,2 – 72,4	74,9 – 94,8	78,8 – 95,8
Trifluralin	5,34	4,48 – 5,34	3,65	12,1 – 51,1	48,7 – 87,8	54,3 – 90,0
4-oktilfenol	5,5	4,64 – 5,50	3,75	10,4 – 47,7	44,5 – 86,3	50,0 – 88,7
4-nonilfenol	5,76	4,89 – 5,76	3,91	8,1 – 42,2	37,8 – 83,4	43,2 – 86,3

K_{oc} je izračunat prema Seth i saradnicima (1999), $K_{oc}=0,35*K_{ow}$ uz faktor varijacije od 2,5 u oba pravca. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.5. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je MEF vrednost u slučaju 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina i metil- β -ciklodekstrina bliska ili veća od eksperimentalno dobijenih vrednosti ukazujući na činjenicu da je koncentracija ekstrakcionih agenasa bila dovoljna za oslobađanje slabo vezane frakcije organskih jedinjenja. S druge strane u slučaju β -ciklodekstrina, za donji opseg MEF (kada je $K_{oc}=0,35*K_{ow}*2,5$) dobijene su značajno niže vrednosti od eksperimentalno dobijenih, indikujući mogućnost nedovoljne količine agensa za ekstrakciju slabo vezane frakcije organskih jedinjenja. Ovo je posledica male rastvorljivosti β -ciklodekstrina, zbog čega se u praksi najčešće primenjuju njegovi rastvorljiviji derivati kao što su 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrin i metil- β -ciklodekstrin (Wong i Bidleman, 2010; Liu i sar., 2013). Međutim, svakako je bitno napomenuti i da su kako izračunati, tako i eksperimentalno dobijeni ekstrakcioni kapaciteti značajno niži od onih dobijenih primenom smola. Manja ekstraktabilnost primenom ciklodekstrina može biti posledica:

1. Veličine i strukture molekula. Primena ciklodekstrina kao agensa za parcijalnu ekstrakciju hidrofobnih organskih jedinjenja i procenu biodostupne frakcije zasniva se na formiranju inkluzionih kompleksa hidrofobnih jedinjenja i ciklodekstrina. U cilju nastajanja internih kompleksa potrebno je da molekul odabranog jedinjenja sa sternog aspekta, bude makar delimično, komplementaran sa šupljinom ciklodekstrina, što će zavisiti od veličine i oblika molekula datog jedinjenja i od dimenzija šupljina koje formiraju molekuli ciklodekstrina (Voncina i Vivod, 2013).
2. Visoke hidrofobnosti i jačeg afiniteta sorpcije odabranih organskih jedinjenja u organskoj materiji sedimenta od afiniteta prema formiranju inkluzionih kompleksa (Wong i Bidleman, 2010).
3. Adsorpcije ciklodekstrina i inkluzionih kompleksa ciklodekstrina na česticama sedimenta, čime se pospešuje sekvestracija hidrofobnih jedinjenja u sedimentu (Liu i sar., 2013).



Slika 4.2 Desorpcija odabranih jedinjenja sa sedimenta primenom smola i ciklodekstrina u toku različitog vremena uravnoteženja

Desorpciona kinetika je generalno bifazna sa inicijalnom fazom brze desorpcije odabranih jedinjenja, koja je praćena dužom sporom fazom desorpcije preostale količine jedinjenja, reflektujući na ovaj način frakcije odabranih jedinjenja sorbovanih na sediment različitim jačinom (Cornelissen i sar., 2001; Schwab i Brack, 2007; Spasojević i sar., 2015).

Desorpciona kinetika je ograničena sa dva faktora:

- (1) oslobađanja sorbata (odabranog jedinjenja) sa sorpcionih mesta sorbenta (sedimenta) i
- (2) difuzije sorbata kroz sorbent do vode.

Oslobađanje sa sorbenta zavisi od karakteristika sorbata i sorbenta. Glavne karakteristike sedimenta koje mogu uticati na desorpciju polutanata su sadržaj organske materije i gline. S druge strane, fizičko-hemijske osobine odabranih jedinjenja (kao što je vodorastvorljivost i sl.) mogu takođe ograničiti njihovu desorpciju sa sedimenta (*Cornelissen i sar., 1998*). U cilju dalje procene metode za određivanje biodostupne frakcije dobijeni podaci su modelovani primenom jednačina 1 i 2. Modelovanjem dobijenih podataka desorpcije se dobijaju podaci za biodostupnu frakciju jedinjenja. Generalno, desorpcija svih odabranih jedinjenja za sve odabrane ekstrakcione agense je pokazala da se ravnoteža brzo postiže u toku 1 dana (slika 4.2). Prihvaćeno je da je ona frakcija jedinjenja koja se nalazi u domenu brzo-desorbujuće organske frakcije (F_{brzi}) u stvari biodostupna frakcija.

Pentahlorbenzen. Oba primenjena kinetička modela, na osnovu dobijenih koeficijenata korelacije, dobro opisuju kinetiku desorpcije pentahlorbenzena (tabela 4.5). Neznatno veći koeficijenti korelacije dobijeni su za dvočlani kinetički model, dodatno frakcija pentahlorbenzena koja se nalazi u domenu brzo desorbujuće frakcije je približno ista za dvočlani i tročlani kinetički model za sve primenjivane agense osim XAD-4, za koji je ova frakcija u tročlanom kinetičkom modelu za oko 20% niža. Dodatno, vrednosti k_{brzi} za primenjeni dvočlani kinetički model su relativno bliske. Prikazani rezultati ukazuju da je dvočlani kinetički model dovoljan i pogodan za opisivanje desorpcije pentahlorbenzena sa sedimenta, što je u skladu sa literaturnim podacima za desorpciju hlorbenzena (*Cornelissen i sar., 1997; 2001; ten Hulscher i sar., 2003; Chai i sar., 2008; Hartnik i sar., 2008; Lydy i sar., 2014*). Kada se međusobno uporede rezultati dobijeni modelovanjem uočava se da su vrednosti za biodostupnu frakciju u skladu sa vrednostima dobijenim za ukupno ekstrahovanu količinu za sve primenjena agense. Takođe, treba napomenuti da se rezistentna (nedostupna) frakcija uglavno nalazi u sporo-desorbujućem domenu organske materije na osnovu tročlanog kinetičkog modela.

Tabela 4.5. Kinetički parametri desorpcije pentahlorbenzena

	Tenaks	XAD-4	HPCD	MBCD	BCD
Dvočlani model					
F_{brzi} (%)	86,9	80,8	54,5	50,5	54,6
$F_{spori+veoma\ spori}$ (%)	14,1	20,2	47,1	51,5	47,1
k_{brzi} (h^{-1})	0,491	0,474	0,240	0,286	0,258
$k_{spori+veoma\ spori}$ (h^{-1})	$3,1 \times 10^{-15}$	0,473	0,00204	0,00287	0,00161
R^2	0,987	0,992	0,977	0,951	0,961
Tročlani model					
F_{brzi} (%)	86,9	62,6	52,8	50,4	54,1
F_{spori} (%)	0,95	37,5	17,8	1,46	1,37
$F_{veoma\ spori}$ (%)	13,1	0,82	31,1	50,2	46,3
k_{brzi} (h^{-1})	0,491	0,484	0,250	0,287	0,261
k_{spori} (h^{-1})	$1,7 \times 10^{-14}$	0,483	0,00953	0,0134	0,0251
$k_{veoma\ spori}$ (h^{-1})	1×10^{-34}	$7,31 \times 10^{-18}$	0	0,00273	0,00148
R^2	0,974	0,965	0,955	0,903	0,922

Heksahlorbenzen. Takođe, se uočavaju visoke vrednosti za koeficijente korelacije za oba primenjena modela (tabela 4.6). U slučaju heksahlorbenzena postoji značajna razlika u brzo-desorbujućoj frakciji jedinjenja. Naime, značajno niže F_{brzi} je dobijen primenom tročlanog kinetičkog modela, dok su u slučaju dvočlanog kinetičkog modela dobijene vrednosti bliske

ukupno desorbovanoj količini jedinjenja primenom svih agenasa. Vrednosti k_{brzi} i $k_{spori+veomaspori}$ za primenjeni dvočlani kinetički model su relativno bliske između primenjenih ekstrakcionih agenasa i u skladu sa literaturnim podacima za desorpciju hlorbzena (*Cornelissen i sar., 1997; 2001; ten Hulscher i sar., 2003; Chai i sar., 2008; Hartnik i sar., 2008; Lydy i sar., 2014*).

Tabela 4.6. Kinetički parametri desorpcije heksahlorbenzena

	Tenaks	XAD-4	HPCD	MBCD	BCD
Dvočlani model					
F_{brzi} (%)	77,0	67,1	29,3	22,8	28,2
$F_{spori+veoma\ spori}$ (%)	20,7	32,9	70,7	77,2	71,4
k_{brzi} (h^{-1})	0,143	0,0891	0,599	0,226	0,276
$k_{spori+veoma\ spori}$ (h^{-1})	0,0029	0,0163	0,00124	0,0008	0,00361
R^2	0,988	0,937	0,961	0,937	0,953
Tročlani model					
F_{brzi} (%)	49,4	53,1	29,4	20,4	21,5
F_{spori} (%)	21,0	36,8	4,00	7,59	16,1
$F_{veoma\ spori}$ (%)	29,4	10,1	66,7	73,2	63,1
k_{brzi} (h^{-1})	0,345	0,474	0,599	0,257	0,398
k_{spori} (h^{-1})	0,00449	0,0573	0,00124	0,0201	0,0326
$k_{veoma\ spori}$ (h^{-1})	0	0,00847	0,00124	$3,25 \times 10^{-04}$	0,00249
R^2	0,994	0,998	0,922	0,879	0,918

Trifluralin. Kao i u prethodnim slučajevima dobijene su visoke vrednosti za koeficijente korelacije za oba primenjena modela (tabela 4.7). Kao i kod heksahlorbenzena, i ovde postoji značajna razlika u brzo desorbujućoj frakciji jedinjenja, gde je značajno niža vrednost za F_{brzi} dobijena primenom tročlanog kinetičkog modela, osim u slučaju primene 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina i metil- β -ciklodekstrina, dok su u slučaju dvočlanog kinetičkog modela dobijene vrednosti bliske ukupno desorbovanoj količini jedinjenja primenom svih agenasa.

Tabela 4.7. Kinetički parametri desorpcije trifluralina

	Tenaks	XAD-4	HPCD	MBCD	BCD
Dvočlani model					
F_{brzi}	61,3	67,1	23,4	51,1	30,3
$F_{spori+veoma\ spori}$	38,7	28,5	76,9	48,9	69,7
k_{brzi} (h^{-1})	0,114	0,112	0,525	0,332	0,584
$k_{spori+veoma\ spori}$ (h^{-1})	0,00153	0,0151	0,00047	0,00125	0,00112
R^2	0,955	0,979	0,953	0,960	0,966
Tročlani model					
F_{brzi}	15,9	15,9	23,4	51,1	25,8
F_{spori}	56	74,5	16,4	48,8	13,6
$F_{veoma\ spori}$	28,1	9,6	60,2	0,1	60,6
k_{brzi} (h^{-1})	$4,8 \times 10^3$	$2,18 \times 10^{10}$	0,524	0,332	0,881
k_{spori} (h^{-1})	0,0663	0,0583	$4,72 \times 10^{-04}$	0,00125	0,0285
$k_{veoma\ spori}$ (h^{-1})	$1,76 \times 10^{-19}$	0,00516	$4,66 \times 10^{-04}$	0,00112	0
R^2	0,968	0,989	0,906	0,919	0,985

Vrednosti k_{brzi} i $k_{spori+veoma\ spori}$ za primenjeni dvočlani kinetički model su relativno bliske između primenjenih ekstrakcionih agenasa i u skladu sa literaturnim podacima za desorpciju trifluralina (*Greenberg i sar., 2005; Lydy i sar., 2014*).

Lindan. Modelovanjem dobijenih podataka se dobijaju visoke vrednosti koeficijenata korelacije (tabela 4.8). Dobro slaganje između dvočlanog i tročlanog kinetičkog modela u

pogledu F_{brzi} dobijena je jedino kod primene ciklodekstrina, dok je u slučaju smola dobijena značajno niža vrednost za F_{brzi} za tročlani kinetički model. Vrednosti k_{brzi} i $k_{spori+veoma\ spori}$ za primenjeni dvočlani kinetički model su relativno bliske između primenjenih ekstrakcionih agenasa, kao i za ostala analizirana jedinjenja.

Tabela 4.8. Kinetički parametri desorpcije lindan

	Tenaks	XAD-4	HPCD	MBCD	BCD
Dvočlani model					
F_{brzi}	81,5	91,4	68,8	88,3	65,5
$F_{spori+veoma\ spori}$	18,5	8,58	31,1	11,7	34,1
$k_{brzi} (h^{-1})$	1,4	0,838	0,439	0,674	0,405
$k_{spori+veoma\ spori} (h^{-1})$	0,00038	0,0153	0,0189	0,0105	0,00776
R^2	0,999	0,998	0,997	1,0	0,988
Tročlani model					
F_{brzi}	66,7	48,0	56,8	87,9	51,8
F_{spori}	15,7	47,1	21,3	10,3	20,8
$F_{veoma\ spori}$	17,6	4,9	22,0	1,8	27,4
$k_{brzi} (h^{-1})$	37,5	47,5	0,570	0,682	0,598
$k_{spori} (h^{-1})$	0,508	0,433	0,0934	0,0154	0,0806
$k_{veoma\ spori} (h^{-1})$	0,00134	0,00611	0,0133	$5,0 \times 10^{-18}$	0,00549
R^2	0,993	1,00	0,999	0,993	0,988

4-oktilfenol. Na osnovu koeficijenta korelacije može se uočiti da oba primenjena modela dobro opisuju kinetiku desorpcije 4-oktilfenola (tabela 4.9). Takođe, se primećuje dobro slaganje između dvočlanog i tročlanog modela kada se koriste rastvori metil- β -ciklodekstrina i β -ciklodekstrina i Tenaks smola.

Tabela 4.9. Kinetički parametri desorpcije 4-oktilfenola

	Tenaks	XAD-4	HPCD	MBCD	BCD
Dvočlani model					
F_{brzi}	74,9	87,0	67,5	49,7	47,7
$F_{spori+veoma\ spori}$	25,1	13,0	32,5	50,3	52,3
$k_{brzi} (h^{-1})$	0,294	0,133	0,528	0,568	0,391
$k_{spori+veoma\ spori} (h^{-1})$	0,00198	0,01053	0,00039	0	0,000024
R^2	0,996	0,992	0,996	0,998	1,00
Tročlani model					
F_{brzi}	72,4	9,1	20,3	49,7	47,7
F_{spori}	8,80	82,8	48,8	48,9	1,30
$F_{veoma\ spori}$	18,8	8,1	30,9	1,40	51,0
$k_{brzi} (h^{-1})$	0,31	43,1	1497	0,568	0,391
$k_{spori} (h^{-1})$	0,0194	0,1083	0,371	0	0,00126
$k_{veoma\ spori} (h^{-1})$	$3,1 \times 10^{-20}$	0,00744	0	0	0
R^2	0,985	0,990	1,00	0,996	1,00

Uočavaju se i više vrednosti biodostupne frakcije kod dvočlanog modela u odnosu na tročlani model kod XAD-4 smole i 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina. Dodatno, vrednosti k_{brzi} i $k_{spori+veoma\ spori}$ za primenjeni dvočlani kinetički model su relativno bliske između primenjenih ekstrakcionih agenasa, i sa vrednostima datim u literaturi za desorpciju alkilfenola (*de Weert i sar.*, 2008; *Lydy i sar.*, 2014).

4-nonilfenol. Kao kod svih prethodno ispitivanih jedinjenja i kod 4-nonilfenola se primećuju visoke vrednosti koeficijenta korelacije (tabela 4.10). Kod 4-nonilfenola može se uočiti niže

vrednosti za F_{brzi} kod tročlanog kinetičkog modela. Vrednosti k_{brzi} za primenjeni dvočlani kinetički model su relativno bliske između primenjenih ekstrakcionih agenasa, i sa vrednostima datim u literature za desorpciju alkilfenola (*de Weert i sar., 2008; Lydy i sar., 2014*).

Tabela 4.10. Kinetički parametri desorpcije 4-nonilfenola

	Tenaks	XAD-4	HPCD	MBCD	BCD
Dvočlani model					
F_{brzi}	77,0	94,4	73,6	70,5	50,4
$F_{spori+veoma\ spori}$	23,0	5,6	26,4	29,5	49,6
$k_{brzi} (h^{-1})$	0,163	0,0733	0,429	0,533	0,327
$k_{spori+veoma\ spori} (h^{-1})$	0,00441	0,00541	0,000073	0	$2,15 \times 10^{-6}$
R^2	0,990	0,985	1,00	0,996	1,00
Tročlani model					
F_{brzi}	21,3	66,2	5,1	0	50,4
F_{spori}	64,1	28,2	68,9	70,5	49,6
$F_{veoma\ spori}$	14,6	5,6	26,0	29,8	$7,9 \times 10^{-5}$
$k_{brzi} (h^{-1})$	0,866	0,0732	28,6	5,22	0,327
$k_{spori} (h^{-1})$	0,0894	0,0732	0,400	0,533	$2,17 \times 10^{-6}$
$k_{veoma\ spori} (h^{-1})$	0,00122	0,00538	0	0	0
R^2	0,998	0,971	1,00	0,992	1,00

Generalno, na osnovu svih prikazanih rezultata modelovanja kinetike desorpcije može se zaključiti da je dvočlani kinetički model primenljiviji. Naime, i pored dobijenih visokih koeficijentata korelacije, tročlani kinetički model se nije pokazao kao konzistentan u pogledu dobijenih vrednosti za F_{brzi} naročito prilikom primene smola koje su se generalno pokazale značajno efikasnijim u pogledu desorpcije odabranih jedinjenja. S druge strane, pored toga što je dvočlani kinetički model bio uporediv sa ukupno desorbovanom količinom odabranih jedinjenja, dobijene vrednosti za k_{brzi} su bile u opsegu od 10^{-1} do 10^1 što je u skladu sa literaturnim podacima za ova jedinjenja (*Cornelissen i sar., 1997; 2001; ten Hulscher i sar., 2003; Chai i sar., 2008; de Weert i sar., 2008; Lydy i sar., 2014*). Dodatno treba napomenuti da nije uočena jasna zavisnost između hidrofobnosti odabranih jedinjenja ($\log K_{ow}$) i biodostupne frakcije odabranih jedinjenja. Neke zavisnosti se mogu uočiti npr., između pentahlorbenzena i heksahlorbenzena, gde je u skladu sa nižom $\log K_{ow}$ i manjom molekulskom masom za pentahlorbenzen dobijen veći udeo biodostupne frakcije. Dok, npr. između heksahlorbenzena i lindana nije uočena ova zavisnost, gde je za lindan bez obzira na nižu vrednost $\log K_{ow}$ dobijen manji udeo biodostupne frakcije, što može biti posledica veće početne koncentracije lindana u sedimentu (za oko 50%). Dodatno, u slučaju alkil fenola dobijena relativno slična vrednost za biodostupnu frakciju. Najniže biodostupne frakcije dobijene su za trifluralin što može biti posledica njegove strukture i (slika 2.5) sternih smetinji što doprinosu slabijoj sorpciji trifluralina na primenjene smole ili smanjenom formiranju inkluzionih kompleksa sa ciklodekstrinima.

Dalja optimizacija metode za procenu biodostupnosti podrazumevala je određivanje vremena potrebnog za jednostepenu ekstrakciju. U cilju ovoga, poređene su vrednosti dobijene dvočlanim kinetičkim modelom za brzo-desorbujuće frakcije organskih jedinjenja sa frakcijom organskih jedinjenja desorbovanih nakon određenog vremena F_{brzi}/F_{Xh} (gde X predstavlja 2, 4, 6, 24, 48, 96 i 144 h) (tabela 4.11). Procena potrebnog vremena za jednostepenu ekstrakciju zasniva se na pretpostavci da se u brzo desorbujućem domenu organske materije sedimenta nalazi ona frakcija organskog jedinjenja koja je dostupna za ispoljavanje rizika ili ona frakcija koja se potencijalno može razgraditi za određeno vreme (*Cornelissen i sar., 1997; 1998; 2001; 2005; Spasojević i sar., 2015*). Kada je vrednost odnosa F_{brzi}/F_{Xh} bliska jedinici smatra se da je

izekstrahovana brzodesorbujuća frakcija datog jedinjenja i da je dato F_{Xh} potrebno vreme za jednostepenu ekstrakciju.

Tabela 4.11. Odnosi F_{brzi} ispitivanih jedinjenja frakcijama u određenom vremenskom periodu

	Tenaks	XAD-4	HPCD	MBCD	BCD		Tenaks	XAD-4	HPCD	MBCD	BCD
Pentahlorbenzen						Heksahlorbenzen					
F_{brzi}/F_{2h}	1,81	1,45	3,48	3,65	3,79	F_{brzi}/F_{2h}	3,07	3,43	1,46	5,77	2,91
F_{brzi}/F_{4h}	1,08	0,88	1,75	1,41	1,39	F_{brzi}/F_{4h}	2,08	2,67	1,08	1,72	1,29
F_{brzi}/F_{6h}	1,06	0,86	1,20	1,16	1,33	F_{brzi}/F_{6h}	1,84	2,13	0,97	1,25	1,21
F_{brzi}/F_{24h}	1,03	0,84	1,04	1,07	1,04	F_{brzi}/F_{24h}	1,00	0,95	0,93	1,13	0,96
F_{brzi}/F_{48h}	1,02	0,82	0,94	0,86	0,93	F_{brzi}/F_{48h}	0,96	0,77	0,89	0,85	0,62
F_{brzi}/F_{96h}	1,02	0,82	0,87	0,85	0,93	F_{brzi}/F_{96h}	0,93	0,72	0,88	0,84	0,61
F_{brzi}/F_{144h}	1,01	0,81	0,85	0,76	0,87	F_{brzi}/F_{144h}	0,91	0,69	0,67	0,76	0,50
Trifluralin						Lindan					
F_{brzi}/F_{2h}	2,32	2,43	3,43	2,94	1,38	F_{brzi}/F_{2h}	1,06	1,21	1,60	1,35	1,72
F_{brzi}/F_{4h}	2,23	2,36	1,68	1,29	1,10	F_{brzi}/F_{4h}	1,02	1,05	1,17	1,06	1,17
F_{brzi}/F_{6h}	2,03	1,83	1,11	1,12	1,09	F_{brzi}/F_{6h}	0,99	0,99	1,04	1,01	1,15
F_{brzi}/F_{24h}	0,96	0,89	1,07	1,07	0,97	F_{brzi}/F_{24h}	0,98	0,96	0,84	0,98	0,90
F_{brzi}/F_{48h}	0,90	0,77	1,03	0,97	0,81	F_{brzi}/F_{48h}	0,98	0,94	0,77	0,94	0,83
F_{brzi}/F_{96h}	0,86	0,72	0,96	0,93	0,78	F_{brzi}/F_{96h}	0,97	0,94	0,74	0,92	0,80
F_{brzi}/F_{144h}	0,85	0,70	0,94	0,89	0,77	F_{brzi}/F_{144h}	0,95	0,93	0,70	0,91	0,74
4-oktil fenol						4-nonil fenol					
F_{brzi}/F_{2h}	2,20	3,16	1,47	1,49	1,82	F_{brzi}/F_{2h}	2,74	5,43	1,71	1,58	2,08
F_{brzi}/F_{4h}	1,53	2,53	1,17	1,12	1,27	F_{brzi}/F_{4h}	1,93	5,43	1,23	1,12	1,37
F_{brzi}/F_{6h}	1,15	1,72	1,05	1,01	1,11	F_{brzi}/F_{6h}	1,60	2,97	1,08	1,01	1,16
F_{brzi}/F_{24h}	1,01	0,98	0,98	1,01	1,00	F_{brzi}/F_{24h}	0,98	1,13	1,00	1,01	1,00
F_{brzi}/F_{48h}	0,95	0,94	0,98	1,01	1,00	F_{brzi}/F_{48h}	0,90	1,06	1,00	1,01	1,00
F_{brzi}/F_{96h}	0,94	0,91	0,98	1,01	1,00	F_{brzi}/F_{96h}	0,88	0,98	1,00	1,01	1,00
F_{brzi}/F_{144h}	0,93	0,89	0,98	1,01	1,00	F_{brzi}/F_{144h}	0,88	0,96	1,00	1,01	1,00

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti:

- desorpcija pentahlorbenzena i lindana u prisustvu Tenaksa i XAD-4 nakon 4 h je dovoljna da ukloni frakciju organskog jedinjenja u brzo-desorbujućem domenu organske materije, jer je F_{4h} slično vrednosti F_{brzi} , pa su dobijeni odnosi oko 1.

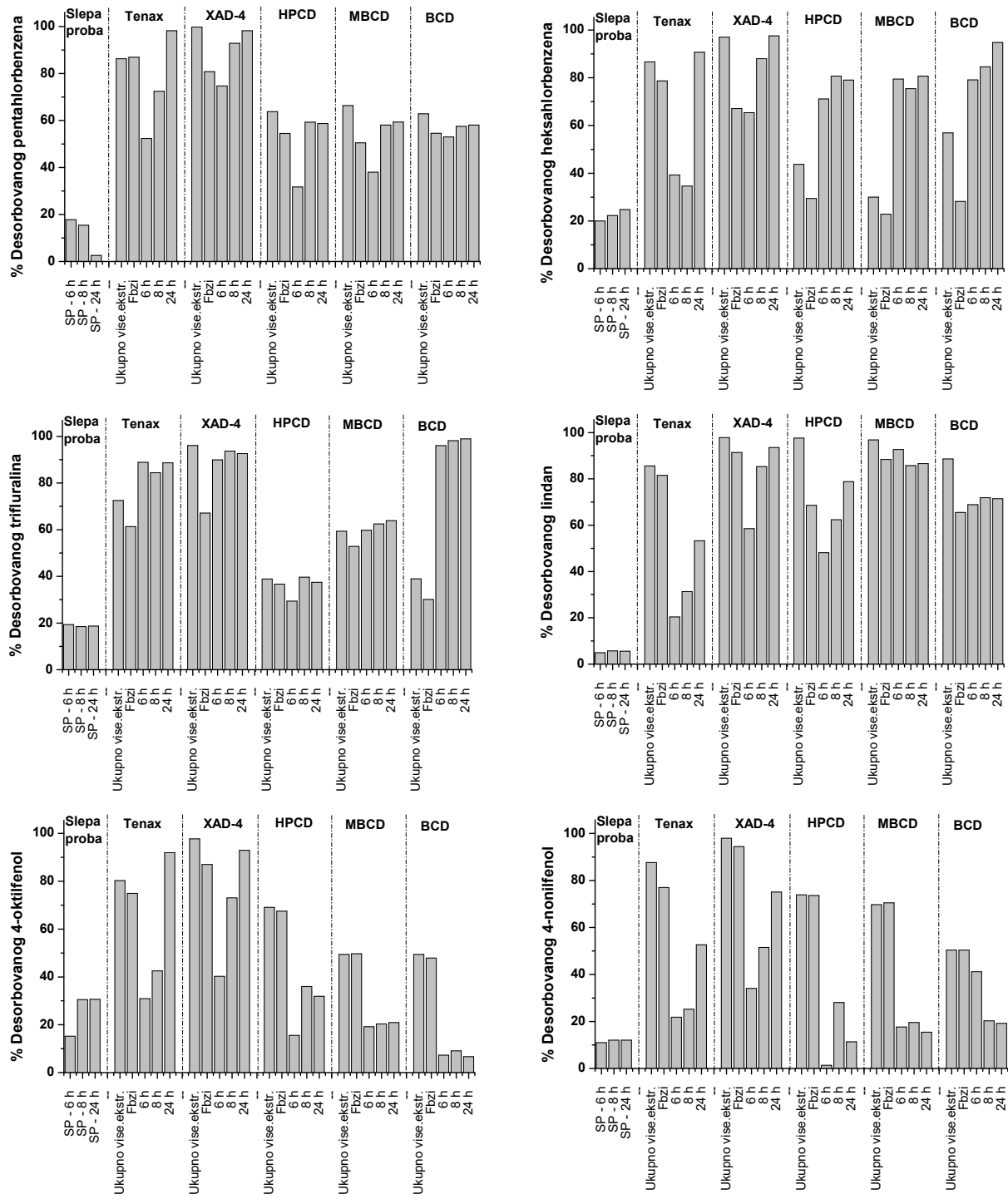
- desorpcija heksahlorbenzena, trifluralina, 4-oktilfenola i 4-nonilfenola u prisustvu Tenaksa i XAD-4, kao i svih analiziranih jedinjenja u prisustvu ciklodekstrina (2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina, β -ciklodekstrina i metil- β -ciklodekstrina) nakon 24 h je dovoljna da ukloni frakciju organskog jedinjenja u brzo-desorbujućem domenu organske materije, jer je F_{24h} slično vrednosti F_{brzi} , pa su dobijeni odnosi oko 1.

Generalno, optimalno vreme ekstrakcije je nakon 24 h, kada je vrednost odnosa F_{brzi} i F_{24h} najbliža vrednosti 1. Desorpcija nakon 24 h uklanja ne samo frakciju organskog jedinjenja u brzo-desorbujućem domenu organske materije, već i deo frakcije koji se nalazi u sporo-desorbujućem domenu, jer su F_{48h} - F_{144h} veći u poređenju od F_{brzi} , pa su dobijeni odnosi manji od 1.

4.2.2. Ispitivanje jednostepene desorpcije odabranih jedinjenja parcijalnim ekstrakcionim metodama

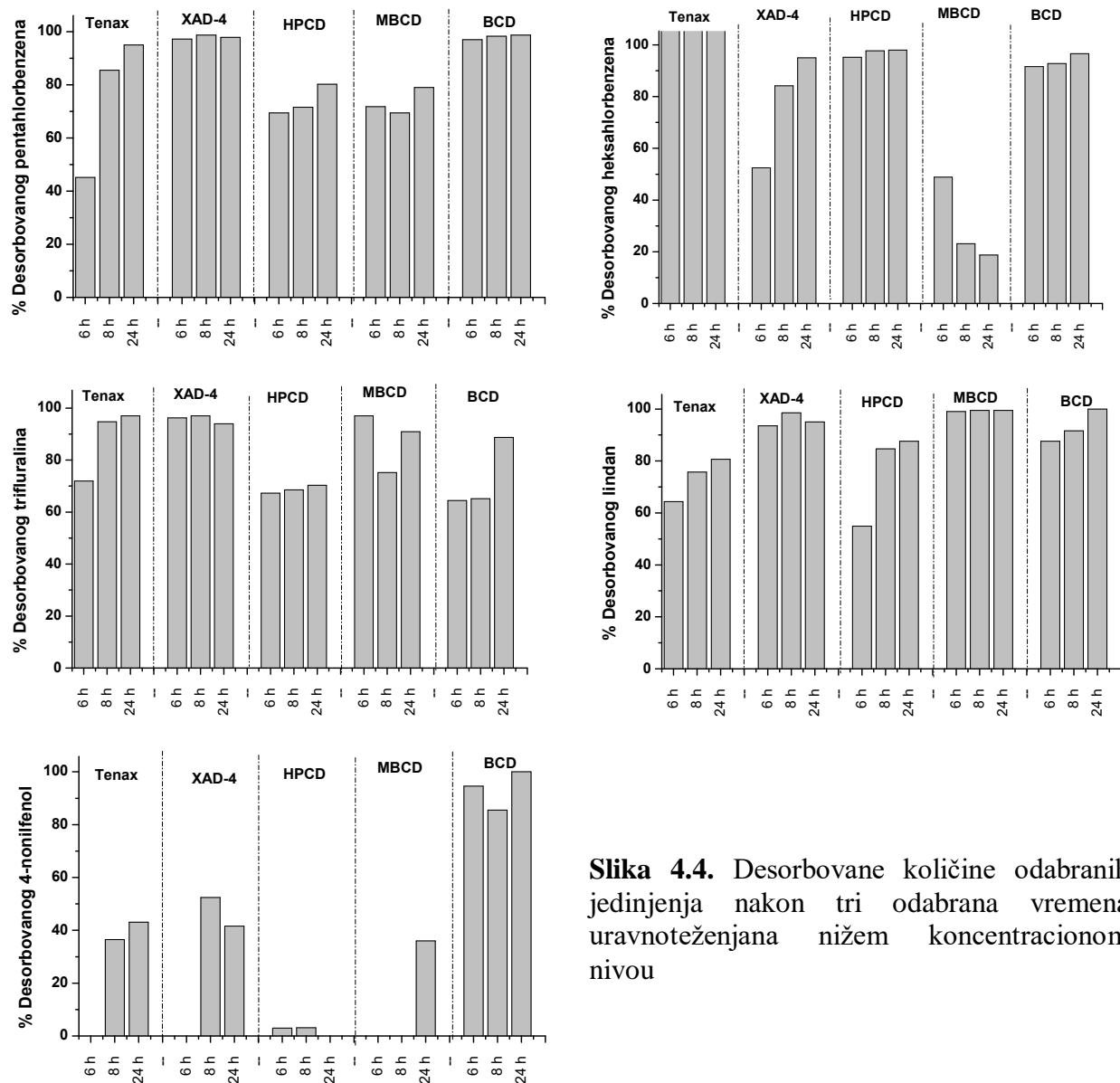
U cilju potvrde dobijenih rezultata primenom višestepene ekstrakcije odabranih jedinjenja sa sedimenta urađeni su eksperimenti jednostepenih ekstrakcija na dva koncentraciona opsega, višem i nižem, na tri različita vremena (slika 4.3 i 4.4). Viši koncentracioni opseg podrazumevao

je korišćenje sedimenta koji je korišćen za eksperimente višestepene ekstrakcije. Ovo je omogućilo direktno poređenje dobijene ukupne i biodostupne frakcije jedinjenja nakon višestepene ekstrakcije sa frakcijom jedinjenja izekstrahovane jednostepenom ekstrakcijom.



Slika 4.3. Poređenje rezultata višestepene ekstrakcije i jednostepene ekstrakcije nakon tri vremena uravnoteženja na višem koncentracionom opsegu

Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da je primenom jednostepenih ekstrakcija sa sva tri ciklodekstrina za jedinjenja kao što su heksahlorbenzen i lindan, i za trifluralin primenom β -ciklodekstrina i metil- β -ciklodekstrina udeo desorbovane frakcije značajno veći od ukupne desorbovane količine dobijene prilikom višestepene ekstrakcije. S druge strane primena jednostepenih ekstrakcija sa sva tri ciklodekstrina za jedinjenja kao što su pentahlorbenzen i trifluralin udeo desorbovane frakcije je sličan ukupno desorbovanoj i F_{brzo} frakciji dobijenoj višestepenom ekstrakcijom. Za alkil fenole dobijena je značajno niža desorbovana količina u odnosu na onu dobijenu višestepenom ekstrakcijom. Za postizanje navedenih efikasnosti desorpcija odabranih jedinjenja za sve ciklodekstrine je bilo potrebno vreme od 6 h - 8 h.



Slika 4.4. Desorbovane količine odabranih jedinjenja nakon tri odabrana vremena uravnoteženjena nižem koncentracionom nivou

S druge strane primena smola (Tenaks i XAD-4) omogućila je postizanje desorpcije odabranih jedinjenja na nivou koji odgovara ukupnoj i F_{brzo} frakciji desorbovane količine

dobijene prilikom višestepene ekstrakcije. Međutim, u slučaju Tenaksa za postizanje navedenih efikasnosti desorpcija odabranih jedinjenja za sve ciklodekstrine je bilo potrebno vreme od 8 h - 24 h. U slučaju XAD-4 je bilo potrebno vreme od 6 h - 8 h, ukazujući na neznatno bolje performanse XAD-4 smole u odnosu na Tenaks. Dodatno treba napomenuti da su svi navedeni ekstrakcioni agenasi prilikom jednostepene ekstrakcije desorbovali značajno nižu količinu 4-nonilfenola u odnosu na rezultate dobijene višestepenom ekstrakcijom, što može biti posledica delom njegove dalje sekvestracije i/ili volatilizacije.

U cilju dalje procene desorpcije odabranih jedinjenja sa sedimenta kao i vremena potrebnog za desorpciju, ispitana je desorpcija ovih jedinjenja na nižem koncentracionom opsegu (slika 4.4). Generalno se može zaključiti da je za sve ispitivane ekstrakcione agense i sva ispitivana jedinjenja, osim alkil fenola, dobijen značajno veći udeo desorbovane frakcije. Ovo je posledica kako niže koncentracije odabranih jedinjenja u sedimenta, ali i činjenice da se radi o sveže spajkovanom sedimentu, dok je za viši koncentracioni opseg korišćen sediment nakon dve godine starenja. 4-oktilfenol nije detektovan u toku ovih jednostepenih ekstrakcija, što može biti posledica njegovog abiotskog gubitka putem volatilizacije nakon spajkovanja sedimenta. 4-nonilfenol desorbovan je na nivou od 40% za smole i oko 5-10% za 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrin i metil- β -ciklodekstrin, dok je sa β -ciklodekstrin desorbovana celokupno prisutna količina ovog jedinjenja. Optimalno vreme ekstrakcije za sve agense i sva jedinjenja je oko 8 h.

Na osnovu svih prikazanih rezultata može se zaključiti da je optimalni agens za procenu biodostupne frakcije odabranih organskih zagađujućih materija sa sedimenta XAD-4, a da je optimalno vreme ekstrakcije primenom jednostepenih ekstrakcija oko 8 h.

4.3. Biodegradacioni potencijal odabranih organskih zagađujućih supstanci u sedimentu

Primena bioloških (bioremedijacionih) remedijacionih tehnika i tretmana je od velikog interesa, s obzirom da je njihov glavni cilj prevođenje toksičnih organskih zagađujućih materija u netoksične produkte kao što su ugljen-dioksid i voda. Njihova primena za remedijaciju sedimenata zagađenih prioriternim organohalogenim zagađujućim materijama je do sada bila relativno ograničena, zbog njihove perzistentnosti (*Perelo, 2010*). Međutim, poslednjih godina istraživanja su pokazala da se ova jedinjenja mogu u nekoj meri razgraditi i transformisati, kako u aerobnim tako i u anaerobnim uslovima (*Nyholm i sar., 2010; Duan i Adrian, 2013; Uhlik i sar., 2014; Yan i sar., 2015*). Degradacija organohalogenih jedinjenja u anaerobnim uslovima je od posebnog interesa, s obzirom da je pokazano da je reduktivna dehalogenacija jedan od najčešćih načina za njihovu degradaciju u životnoj sredini (*Zoumis i sar., 2001; Juwarkar i sar., 2010; Brehm i sar., 2015; Yan i sar., 2015*). S obzirom da su akvatični sedimenti u površinskom sloju uglavnom aerobni a u dubinskom sloju anaerobni, ispitivanje biodegradacionog potencijala u ovim uslovima je od velikog značaja. U cilju ispitivanja biodegradacionog potencijala odabranih organskih zagađujućih supstanci, sediment je podvrgnut različitim aerobnim i anaerobnim uslovima uz optimizaciju uslova primenom biostimulacije i bioaugmentacije.

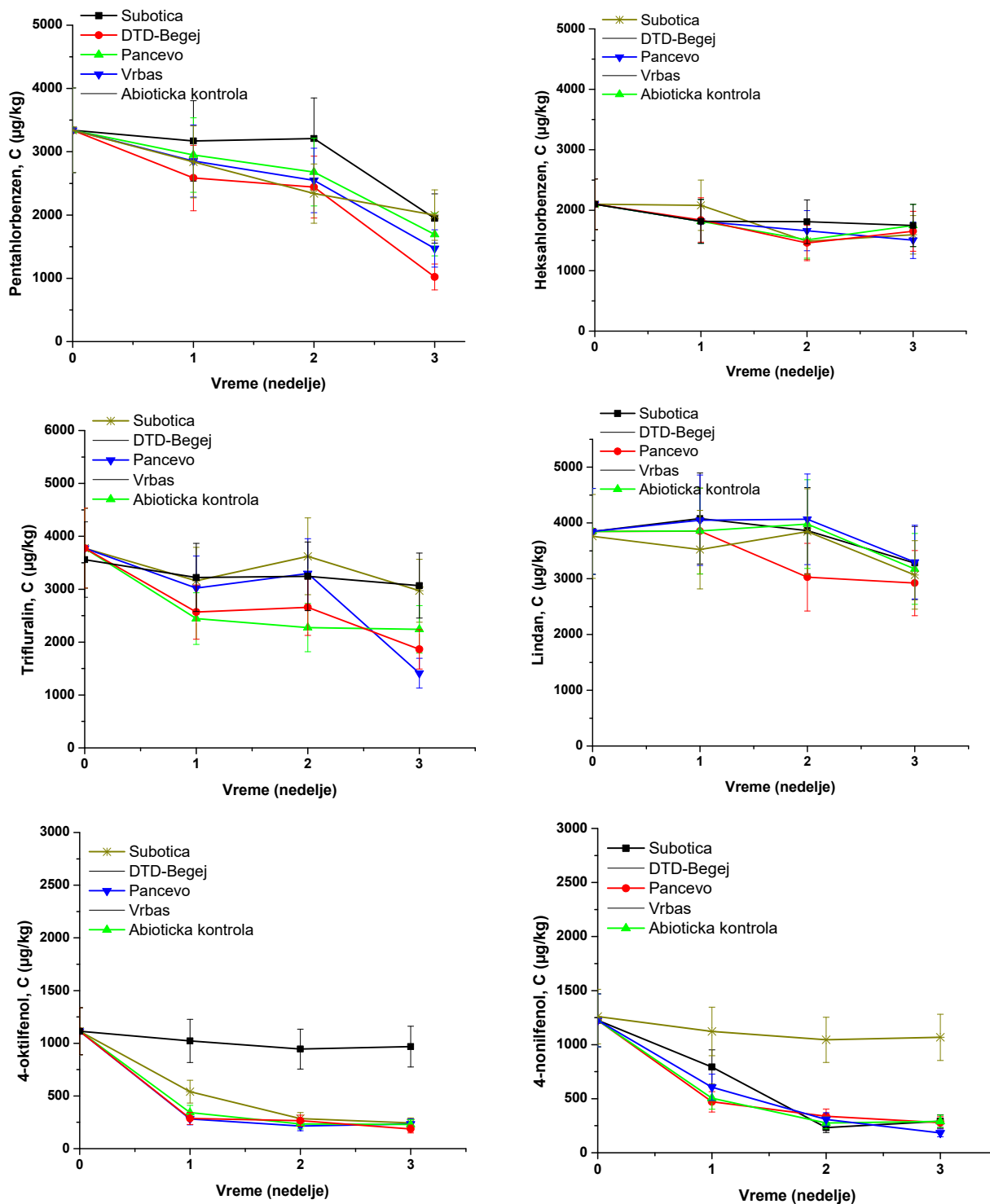
4.3.1. Potencijal aerobne degradacije zagađujućih supstanci u sedimentu

U cilju ispitivanja aerobnog degradacionog potencijala odabranih perzistentnih organskih zagađujućih supstanci u laboratorijskim uslovima, zagađen sediment sa lokaliteta Jegričke je podvrgnut aerobnom tretmanu u toku tri nedelje uz dodatak inokuluma izolovanog iz sedimenta sa tri lokacije: DTD-Begej, Pančevo, Vrbas i mulja sa postrojenja za tretman komunalnih otpadnih voda u Subotici. Primenjeni sedimenti za izolaciju inokuluma su odabrani zbog činjenice da je u njima od ranije prisutno zagađenje polutantima sličnih ili istih fizičko hemijskih osobina poput jedinjenja ispitivanih u ovoj tezi, pa postoji mogućnost prisustva mikroflora koja potencijalno može da biodegradira odabrane zagađujuće supstance. Pored toga u cilju biostimulacije i obezbeđivanje optimalnih uslova biodegradacije u svaku probu je dodat i mineralni medijum za obezbeđivanja neophodnih nutrijenata potrebnih za biološke procese. Dodatno, u cilju procene abiotičkog gubitka postavljena je i slepa proba u koju nije dodat inokulum već inhibitor biološke degradacije (HgCl_2).

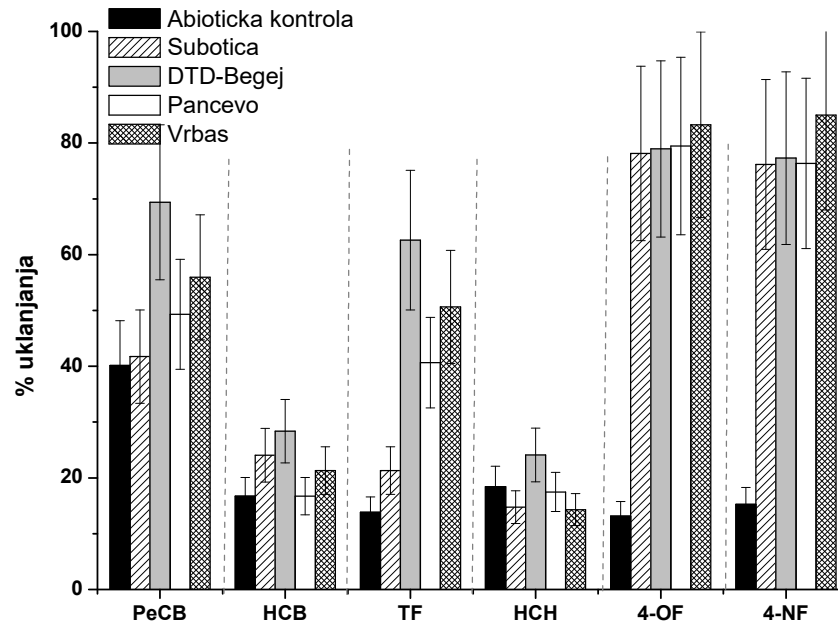
Rezultati aerobne degradacije odabranih zagađujućih supstanci u sedimentu su prikazani na slici 4.5, dok su kumulativni procenti degradacije nakon 3 nedelje tretmana prikazani na slici 4.6. Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da je biodegradacija hlorbenzena veoma niska, kao i da je glavni gubitak jedinjenja iz sedimenta posledica njihovog abiotičkog gubitka. Razlika u uklonjenoj količini oba hlorbenzena u odnosu na abiotičku kontrolu uočena je jedino u slučaju inokuluma izolovanog iz sedimenta DTD-Begej, indikujući mogućnost prisutne mikroflora koja eventualno može da metaboliše data jedinjenja. Naime, pokazano je da iako je anaerobna dehalogenacija favorizovan put degradacije ovih jedinjenja, određeni sojevi mikroorganizama (kao što su *Nocardioides*, *Azospirillum* i *Alcaligenes*) mogu da razgrade ova jedinjenja. Pomenuti sojevi bakterija razgrađuju hlorbenzene do različitih hlorovanih fenola koji se zatim dalje razgrađuju do hlorokvinona, a zatim ugljen-dioksida i vode putom sojeva *Pseudomonas*, *Sphingobium*, *Mycobacterium* i *Methylobacterium* (Nishino i Belcher, 1992; Turunen i sar., 2004; Takagi i sar., 2009; Uhlik i sar., 2014; Brehm i sar., 2015; Jiang i sar., 2015; Ito i sar., 2017). Dodatno, treba napomenuti da se u cilju povećanja efikasnosti aerobne degradacije ovih jedinjenja često koristi adaptirana mikroflora genetskim inženjeringom (Uhlik i sar., 2014; Ito i sar., 2017).

Dobijeni podaci za lindan, jedinjenje koje je strukturno slično heksahlorbenzenu ali prema fizičko-hemijskim osobinama značajno različito jedinjenje, ukazuju na potpuno odsustvo biodegradacije ovog jedinjenja ukazujući neadekvatne uslove za aerobnu degradaciju ovog jedinjenja. Međutim, literaturni podaci pokazuju da niz sojeva bakterija i gljiva efikasno mogu da razgrađuju ovo jedinjenje preko metaboličkog puta koji prvo vodi formiranju pentahlor cikloheksana, a zatim penta-, tetra- i tri-hlorbenzena, dihlorfenola, hloro- i hidro kuinona i na kraju ugljen-dioksida i vode (Phillips i sar., 2005; Elcey i Kunhi, 2010). U slučaju trifluralina smanjenje koncentracije u odnosu na abiotičku kontrolu je uočeno primenom inokuluma dobijenih iz sva tri primenjena sedimenta u opsegu od oko 40-60%. Generalno je pokazano da je aerobna biodegradacija trifluralina značajno sporija od anaerobne i da udeo uklonjenog jedinjenja značajno zavisi od karakteristika zemljišta i/ili sedimenta (Lourdes i sar., 2003; Anon, 2005; Zheng i Zhang, 2012). Takođe, treba napomenuti da aerobnom degradacijom trifluralina ne zaostaju perzistentni metaboliti kao u slučaju anaerobne degradacije (Anon, 2005). Dodatno, poređenjem uklonjene količine trifluralina sa biodostupnom količinom (94%) dobijenom primenom eksperimenta desorpcije sa XAD-4 smolom može se zaključiti da je značajan udeo

frakcije trfluralina ostao u sedimentu nakon aerobnog tretmana, što može biti posledica relativno kratkog vremena eksperimenta aerobne degradacije (svega tri nedelje).



Slika 4.5. Degradacija odabranih zagađujućih supstanci tokom aerobnog tretmana sedimenta



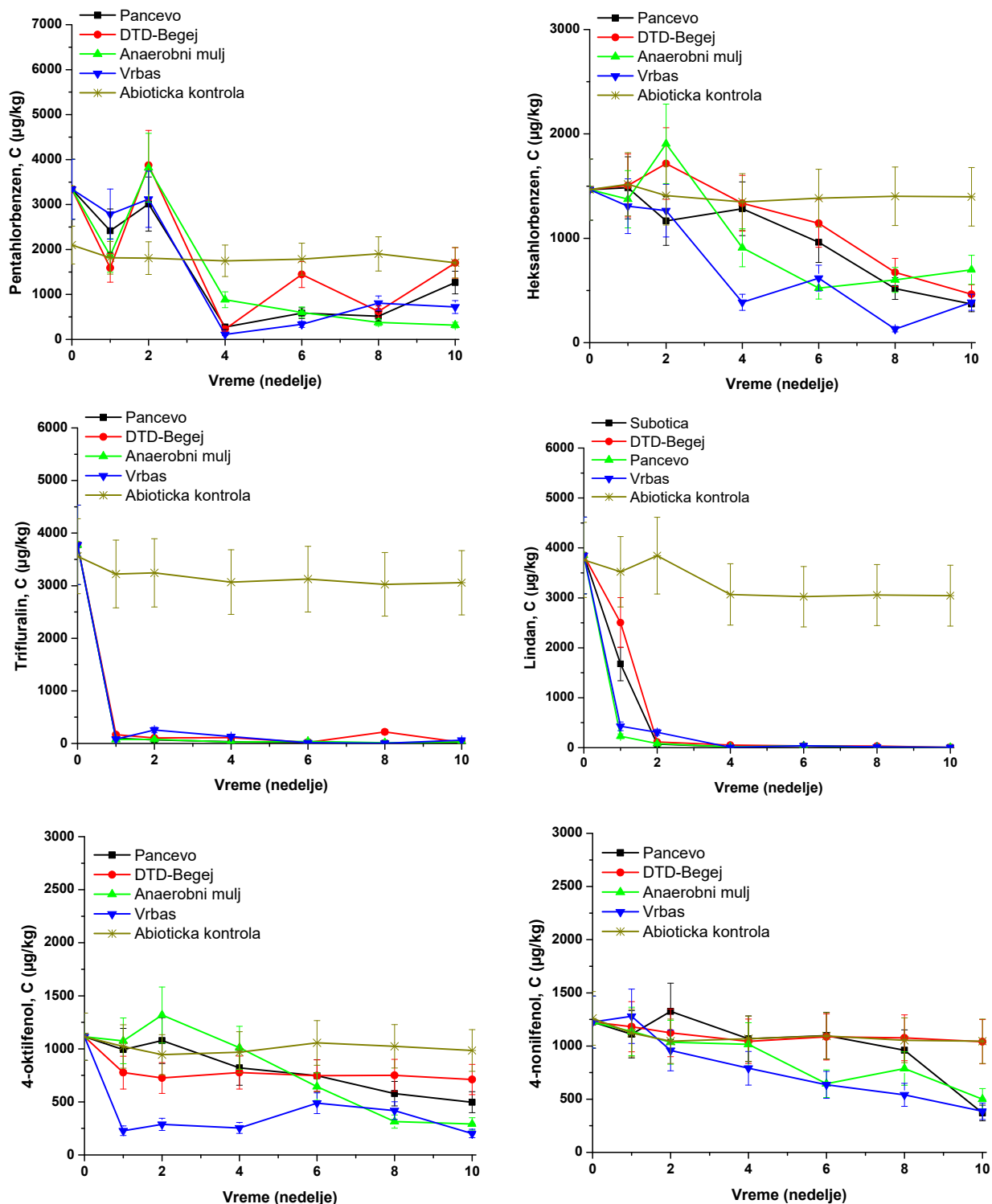
Slika 4.6. Kumulativni procenat uklanjanja odabranih jedinjenja sa sedimenta aerobnim tretmanom

Za razliku od ostalih analiziranih hidrofobnih organskih jedinjenja oba alkil fenola su uklonjena u značajnoj meri (78-85%) u poređenju sa abiotičkom kontrolom. Količina uklonjenih alkil fenola odgovara procenjenoj (bio)dostupnoj frakciji (84-95%), pri čemu je u sedimentu zaostala neznatna količina (bio)dostupne frakcije oba jedinjenja. Dodatno, nije primećena značajna razlika između količine uklonjenih alkil fenola. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima koji su pokazali da aerobna degradacija alkil fenola favorizovana i da je prosečno vreme zadržavanja alkil fenola u aerobnoj sredini oko 20 dana. Takođe, pokazano je da većina mikroorganizama odgovornih za razgradnju pripada grupi *Sphingomonas xenophaga*, *Sphingomonas TTNP3* i *Sphingomonas cloacae* koji mogu da koriste alkil fenole kao jedini izvor ugljenika (Gabriel i sar., 2005; Corvini i sar., 2006; Shibata i sar., 2006).

4.3.2. Potencijal anaerobne degradacije zagađujućih supstanci u sedimentu

U cilju ispitivanja anaerobnog degradacionog potencijala odabranih perzistentnih organskih zagađujućih supstanci u laboratorijskim uslovima zagađen sediment sa lokaliteta Jegričke je podvrgnut anaerobnom tretmanu u toku 10 nedelja uz dodatak sedimenta sa tri lokacije: DTD-Begej, Pančevo, Vrbas kao anaerobnog inokuluma i anaerobnog mulja sa postrojenja za tretman komunalnih otpadnih voda u Somboru. Pored toga u cilju biostimulacije i obezbeđivanje optimalnih uslova biodegradacije u svaku probu je dodat i mineralni medijum za obezbeđivanje neophodnih nutrijenata potrebnih za biološke procese. Dodatno, u cilju procene abiotičkog gubitka postavljena je i slepa proba u koju nije dodat inokulum već inhibitor biološke degradacije (HgCl_2).

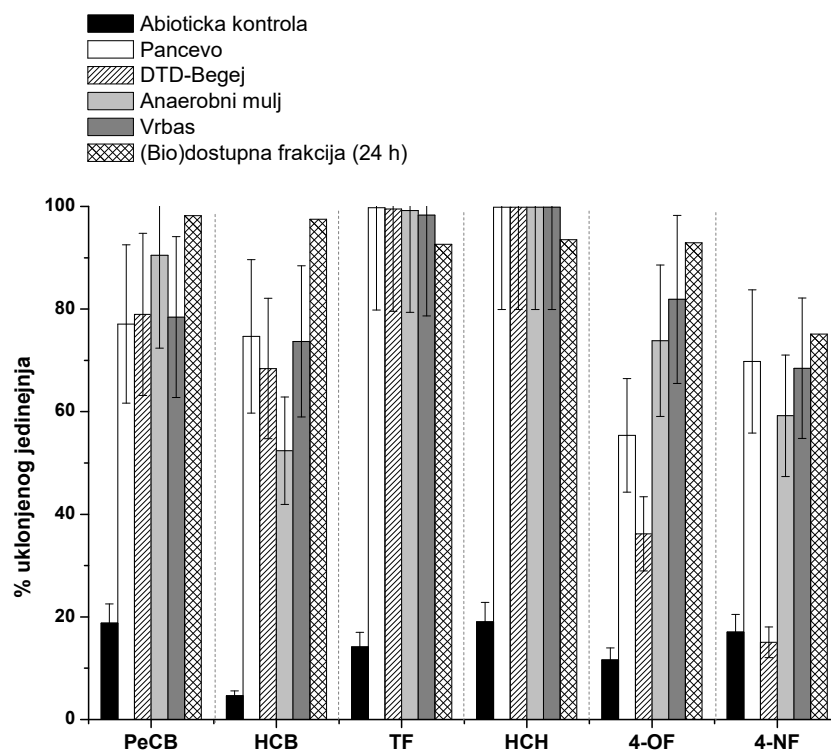
Rezultati anaerobne degradacije odabranih zagađujućih supstanci u sedimentu su prikazani na slici 4.7, dok su kumulativni procenti degradacije nakon 10 nedelja tretmana prikazani na slici 4.8.



Slika 4.7. Degradacija odabranih zagađujućih supstanci tokom anaerobnog tretmana sedimenta

Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da je biodegradacija hlorbenzena, lindana i trifluralina značajno veća u odnosu na aerobni tretman, dok je u slučaju alkil fenola uočena

značajno niži biodegradacioni potencijal u anaerobnim uslovima. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima (*Lourdes i sar., 2003; Phillips i sar., 2005; Corvini i sar., 2006; Uhlik i sar., 2014*). Primena sva tri sedimenta kao inokuluma rezultovala je smanjenjem koncentracije oba hlorbenzena za oko 70%. U slučaju primene anaerobnog mulja uklonjeno oko 90% pentahlorbenzena i značajno niže heksahlorbenzena oko 52%. Dodatno, treba napomenuti da dolazi do značajne oscilacije koncentracije pentahlorbenzena u toku 10 nedelja tretmana. Ovo je u skladu sa činjenicom da je glavni mehanizam razgradnje hlorbenzena reduktivna dehalogenacija, i da je jedan od prvih intermedijernih produkata razgradnje heksahlorbenzena pentahlorbenzen (*Nishino i Belcher, 1992; Turunen i sar., 2004; Takagi i sar., 2009; Uhlik i sar., 2014; Brehm i sar., 2015; Jiang i sar., 2015; Ito i sar., 2017*). Mehanizam reduktivne dehalogenacije prati nastajenje sledećih jedinjenja: heksahlorbenzen → pentahlorbenzen → tetrahlorbenzen → tetrahlorokatehol →→→ ugljen-dioksid i voda (*Uhlik i sar., 2014*). Dodatno, udeo uklanjanja hlorbenzena upoređen je sa (bio)dostupnom frakcijom dobijenom jednostepenom desorpcijom u toku 24 h primenom XAD-4 smole. Pokazano je da je celokupna biodostupna frakcija u slučaju pentahlorbenzena uklonjena primenom inokuluma anaerobnog mulja. Nasuprot ovome, u slučaju heksahlorbenzena preostala količina biodostupne frakcije od 30-50% indikujući da se proces biodegradacije još uvek nije u potpunosti završio.



Slika 4.8. Kumulativni procenat uklanjanja odabranih jedinjenja sa sedimenta anaerobnim tretmanom i biodostupna frakcija jedinjenja nakon 24 h jednostepene desorpcije XAD-4 smolom

U slučaju lindana i trifluralina pokazano je da je celokupna količina oba jedinjenja u potpunosti uklonjena iz sedimenta, što je u skladu sa biodostupnom frakcijom dobijenom jednostepenom desorpcijom u toku 24 h primenom XAD-4 smole. Quintero i saradnici (*2005; 2006*) su pokazali da se preko 90% lindana može degradirati u anaerobnim uslovima za svega 50

dana što je u skladu sa dobijenim rezultatima u ovom eksperimentu. Takođe, bitno je napomenuti da kao glavni metaboliti mikrobiološke degradacije nastaju jedinjenja monohlorbenzena i benzena, kao i da većina mikroorganizama koji učestvuju u razgradnji hlorbenzena mogu razgrađivati i lindan (*Elcey i Kunhi, 2010; Phillips i sar., 2005*).

Kao što je već rečeno aerobna bidegradacija trifluralina značajno je sporija od anaerobne (*Lourdes i sar., 2003; Anon, 2005; Zheng i Zhang, 2012*). Međutim u slučaju anaerobne degradacije trifluralina zaostaju perzistentni metaboliti kao što je α, α, α -trifluoro-5-nitro-N4, N4-dipropil-toluen-3, 4-diamin 3-nitro-N2-dipropil-5-(trifluorometil)-1, 2- benzenediamin (*Anon, 2005*). Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima koje su objavili Mc Farland i saradnici (*1996*) gde su dobili potpuno uklanjanje trifluralina nakon 45 dana anaerobnog tretmana.

Količina uklonjenih alkil fenola kretala se u širokom opsegu od 15-85%, naime, jedino je u slučaju alkilfenola uočena značajna razlika u pogledu primenjenih inokuluma. Najveća efikasnost uklanjanja alkil fenola u pogledu primenjenih inokuluma dobijena je za sediment kanala Vrbasa (70-80%) i Pančeva u slučaju 4-nonil fenola (74%), pri čemu je uklonjena količina odgovarala procenjenoj (bio)dostupnoj frakciji (84-95%), kao i količini degradiranih jedinjenja dobijenoj prilikom aerobnog tretmana. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima koji su pokazali da je anaerobnom degradacijom alkil fenola prosečno vreme zadržavanja alkil fenola u aerobnoj sredini oko 200 dana (*Gabriel i sar., 2005; Corvini i sar., 2006; Shibata i sar., 2006*).

U cilju dalje procene mineralizacije odabranih organskih hidrofobnih jedinjenja putem mikroorganizama vršena je identifikacija mogućih metaboličkih produkata putem kvalitativne GC/MS analize. Jedinjenja prikazana u tekstu su samo deo detektovanih jedinjenja dok je celokupan organski profil u prilogu 2. Jedinjenja za koja se smatra da su prisutna u uzorku su ona čiji se spektri slažu sa komercijalnim spektrima (NIST i AMDIS bibliotekama spektara) sa stepenom poklapanja iznad 70%. U tabeli 4.12-4.16 je dat prikaz isečka organskog profila. U slučaju dodatka inokuluma iz kanala kod Pančeva detektovani su hlorovani fenoli koji mogu biti produkti degradacije hlorovanih benzena i alkilfenola po Uhlik-u i saradnicima (*2014.*). Takođe, javljaju se i derivati benzena kao rezultati degradacije iste klase jedinjenja (*Adrian i Görisch, 2002*). Takođe, kvalitativnom GC/MS analizom je detektovano 92 jedinjenja iz klase ugljovodonika, 24 jedinjenja iz klase alkohola i estara i etara, 19 jedinjenja iz klase aldehida i ketona, čak 35 jedinjenja iz klase organskih kiselina i derivata organskih kiselina, 9 jedinjenja iz klase policikličnih aromatičnih ugljovodonika, po dva ftalata i organofosforna jedinjenja, 8 organoazotnih jedinjenja i sedam heterocikličnih jedinjenja. Ovako velik broj detektovanih jedinjenja ukazuje na izrazitu mikrobiološku aktivnost kao i na raznolikost jedinjenja koja nastaju.

U slučaju dodatka inokuluma iz kanala DTD-Begej kao i u prethodnom slučaju uočavaju se hlorovani derivati fenola po dva derivata trihlor-fenola i tetrahlor-fenola kao i pentahlorfenol, kao i pet derivata benzena više u odnosu na prethodni slučaj (tabela 4.13). Ovaj slučaj nam ukazuje na eventualan drugi put degradacije hlorovanih derivata benzena, preko alkilovanih derivata. Pored derivata fenola i benzena kvalitativnom GC/MS analizom je detektovano 85 jedinjenja iz klase ugljovodonika, 13 jedinjenja iz klase alkohola i estara i etara, 15 jedinjenja iz klase aldehida i ketona, opet velik broj jedinjenja iz klase organskih kiselina i derivata organskih kiselina čak 33, 14 jedinjenja iz klase policikličnih aromatičnih ugljovodonika, tri ftalata, dva organofosforna jedinjenja, 4 organoazotnih jedinjenja i 12 heterocikličnih jedinjenja. Ovako velik broj detektovanih jedinjenja kao i u prethodnom slučaju ukazuje na izrazitu mikrobiološku aktivnost kao i na raznolikost jedinjenja koja nastaju.

Tabela 4.12. Kvalitativna GC-MS analiza uzoraka sedimenta inokulisanih sa sedimentom iz kanala kod Pančeva

Nedelje	1	2	4	6	8	10
Fenoli						
2,4-bis(1,1-dimetiletil) fenol	+	+	+	+	-	+
2,5-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	+	-	-	+
3,5-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	-	-	-	+
3,4,5-trihlor fenol	-	+	-	+	+	+
2,3,4,5-tetrahaloro fenol	-	+	-	-	-	-
2,3,4,6-tetrahaloro fenol	-	-	+	-	-	-
Pentahlor fenol	-	+	+	-	-	-
4-nonilfenol	-	-	-	+	-	-
Ukupno	1	4	4	3	1	4
Benzen i derivati benzena						
1-metil-2-(fenilmetil)benzen	-	+	-	-	-	-
1-metil-4-(fenilmetil)benzen	-	+	-	+	-	+
Pentahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Heksahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Ukupno	2	4	2	2	2	3

Tabela 4.13. Kvalitativna GC-MS analiza uzoraka sedimenta inokulisanih sa sedimentom iz kanala kod DTD-Begej

Nedelje	1	2	4	6	8	10
Fenoli						
2,4-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	-	+	-	+
2,5-bis(1,1-dimetiletil) fenol	+	-	+	-	-	-
2,6-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	+	-	-	-
2,3,4-trihlor fenol	-	-	-	+	-	-
3,4,5-trihlor fenol	-	-	-	-	-	+
2,3,4,5-tetrahaloro fenol	-	-	-	-	-	+
2,3,4,6-tetrahaloro fenol	-	-	-	+	-	-
Pentahlor fenol	-	-	-	+	-	+
Ukupno	1	0	2	4	0	4
Benzen i derivati benzena						
1-metil-4-(fenilmetil)benzen	+	+	-	-	-	-
1-metil-2-(fenilmetil)benzen	-	-	+	-	-	+
Butil-benzen	-	-	+	-	-	-
Pentil-benzen	-	-	+	-	-	-
Heksil-benzen	-	-	+	-	-	-
Heptil-benzen	-	-	+	-	-	-
Nonil-benzen	-	-	+	-	-	-
Pentahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Heksahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Ukupno	3	3	8	1	2	3

Kvalitativnom analizom sedimenta koji je inokulisan sa anaerobnim muljem sa postrojenja za tretman otpadnih voda uočavaju se hlorovani derivati fenola (dva derivata dihlor-fenola, jedan trihlor-fenol i tri derivata tetrahlor-fenola), kao i jedan derivat benzena više u odnosu na prethodni slučaj. Pored ranije navedenih jedinjenja, kvalitativnom GC/MS analizom je detektovano 93 jedinjenja iz klase ugljovodonika, 15 jedinjenja iz klase alkohola i estara i etara, 14 jedinjenja iz klase aldehida i ketona, opet velik broj jedinjenja iz klase organskih kiselina i derivata organskih kiselina čak 28, 14 jedinjenja iz klase policikličnih aromatičnih ugljovodonika, tri ftalata, jedno organofosforno jedinjenje (gama murolen), 5 organoazotnih jedinjenja i 22 heterocikličnih jedinjenja. Ovako velik broj detektovanih jedinjenja kao i u prethodnim slučajevima ukazuje na izrazitu aktivnost dodatog mulja koji je pored visokih vrednosti koncentracija prioritarnih organskih polutanata uspeo da bude aktivan.

U sedimentu koji je inokulisan sa sedimentom iz kanala Vrbas detektovani su hlorovani derivati fenola (dva derivata dihlor-fenola, 3,4,5-trihlor-fenol i 2,3,4,6-tetrahlor-fenol). Takođe, kako vreme odmiče, tako se javljaju niži predstavnici hlorovanih fenola. Nakon dve nedelje je detektovan 2,3,4,5-tetrahlor fenol, u četvrtoj i petoj nedelji 3,4,5-trihlor fenol i na kraju eksperimenta dihlor-fenol. Detektovano je sedam derivata benzena. Pored metilovanih derivata detektovani su i hlorovani derivati sa manjim brojem hlora što ukazuje na degradaciju ispitivanih hlorovanih jedinjenja po mehanizmu koji su prikazali Adrian i Görisch (2002). GC/MS analizom

je detektovano i 100 jedinjenja iz klase ugljovodonika, 11 jedinjenja iz klase alkohola i estara i etara, 16 jedinjenja iz klase aldehida i ketona, takođe, velik broj jedinjenja iz klase organskih kiselina i derivata organskih kiselina (33), 20 jedinjenja iz klase policikličnih aromatičnih ugljovodonika, po dva ftalata i organofosforna jedinjenja, 5 organoazotnih jedinjenja i 13 heterocikličnih jedinjenja.

Tabela 4.13. Kvalitativna GC-MS analiza uzoraka sedimenta inokulisanih sa anaerobnim muljem

Nedelje	1	2	4	6	8	10
Fenoli						
2,4-bis(1,1-dimetil)fenol	+	+	-	-	-	+
2,5-bis(1,1-dimetil)fenol	-	-	+	-	-	-
2,4-di-t-butil-6-nitro-fenol	-	-	+	-	-	-
3,4-dihloro-fenol	-	-	-	-	+	-
3,5-dihloro-fenol	-	-	+	-	-	-
3,4,5-trihloro-fenol	+	+	-	-	-	-
2,3,5,6-tetrahaloro-fenol	-	-	+	-	-	-
2,3,4,6-tetrahaloro fenol	-	-	-	+	-	-
2,3,4,5-tetrahaloro fenol	+	+	-	-	-	-
Ukupno	3	3	4	1	1	1
Benzen i derivati benzena						
1-metil-4-(fenilmetil)benzen	-	-	+	-	-	-
Butil-benzen	-	-	+	-	-	-
Pentil-benzen	-	-	+	-	-	-
Heptil-benzen	-	-	+	-	-	-
Nonil-benzen	-	-	+	-	-	-
(1-butilheptil)-benzen	+	-	-	-	-	-
(1-pentilheptil)-benzen	+	+	+	-	-	-
(1-butiloktil)-benzen	+	-	+	-	-	-
1-metil-3-(fenilmetil)benzen	-	+	-	-	-	-
Pentahlorbenzen	+	+	-	+	+	+
Heksahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Ukupno	5	4	7	2	2	2

Tabela 4.14. Kvalitativna GC-MS analiza uzoraka sedimenta inokulisanih sa sedimentom iz kanala u Vrbasu

Nedelje	1	2	4	6	8	10
Fenoli						
2,4-bis(1,1-dimetil)fenol	+	+	+	-	+	+
2,6-bis(1,1-dimetil)fenol	-	-	+	-	-	-
3,5-bis(1,1-dimetil)fenol	-	+	-	-	-	-
2-metil-5-(1-metil)fenol	-	-	-	-	-	+
4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol	+	-	-	-	-	-
3,4-dihloro-fenol	-	-	-	+	+	-
3,5-dihloro-fenol	-	-	-	-	+	+
3,4,5-trihloro fenol	-	-	+	+	-	+
2,3,4,5-tetrahaloro fenol	-	+	-	-	-	-
2,3,4,6-tetrahaloro fenol	+	-	-	-	-	-
Pentahloro fenol	-	+	-	-	-	-
4-oktil-fenol	-	+	-	-	-	-
Ukupno	3	5	3	2	3	4
Benzen i derivati benzena						
1-metil-4-(fenilmetil)benzen	-	+	-	-	-	+
1-metil-2-(penilmetil)-benzen	-	-	+	-	-	+
(1-propilnonil)-benzen	-	-	+	-	-	-
1,3,5-trihloro benzen	+	+	-	-	-	-
1,2,4,5-tetrahaloro benzen	-	-	-	-	-	+
Pentahlorbenzen	+	+	+	-	+	+
Heksahlorbenzen	+	+	+	-	-	+
Ukupno	3	4	4	0	1	5

Generalno, na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da svih šest odabranih jedinjenja poseduju značajan potencijal biodegradacije u anaerobnoj sredini. U slučaju lindana i trifluralina dolazi do potpunog uklanjanja biodostupne količine jedinjenja primenom sva četiri inokuluma, dok se u slučaju pentahlorbenzena biodostupna količina uklanja jedino primenom inokuluma anaerobnog mulja sa postrojenja za tretman otpadnih voda. S druge strane za heksahlorbenzen veća efikasnost je postignuta primenom sva tri sedimenta kao inokuluma, mada ne dolazi do potpunog uklanjanja biodostupne frakcije. Zadovoljavajući biodegradacioni potencijal alkil fenola u anaerobnim uslovima dobijen je jedino u slučaju primene sedimenta iz kanala Vrbasu i anaerobnog mulja sa postrojenja za tretman otpadnih voda. S druge strane, zadovoljavajući aerobni potencijal biološke razgradnje dobijen je samo za alkil fenole pri čemu su sva četiri inokuluma pokazala sličnu efikasnost.

4.4. Rezultati imobilizacije prioritetnih organskih polutanata u sedimentu primenom ugljeničnih agenasa

Svakako, zbog široke primene prioritetnih supstanci, njihove visoke toksičnosti i pri vrlo niskim koncentracijama, visoke prezistentnosti na mikrobiološku razgradnju, velike količine zagađenog sedimenta koja se javlja mora se pristupiti drugim tehnikama remedijacije. Drugi pravac rešavanja problema sedimenata zagađenih prioritetnim organskim zagađujućim materijama fokusiran je na ispitivanje uloge koju ugljenikom bogati sorbenti imaju na njihovu sudbinu u sedimentu, kao i na koji način oni mogu biti iskorišćeni za svrhe remedijacije. Prirodne organske materije prisutne u čvrstim medijumima kao što su zemljište i sediment utiču na smanjenje biodostupne frakcije organskih polutanata, tj., utiču na sekvestraciju/stabilizaciju polutanata u ispitivanom medijumu. Ova tzv. prirodna sekvestracija se u značajnoj meri može povećati, dodatkom ugljenikom bogatih sorpcionih agenasa (Guo i sar., 1991; Guo i sar., 1993; Ghabbour i Davies, 2001; Wang i sar., 2010; Janssen i Beckingham, 2013; Eibisch i sar., 2015; Choi i sar., 2016; Safaei Khorram i sar., 2016; Deng i sar., 2017).

In situ tretman koji podrazumeva imobilizaciju polutanata je inovativni pristup remedijaciji koji obuhvata primenu ugljeničnih sorpcionih agenasa (aktivnog uglja, biouglja, hidrouglja i sl.) u cilju modifikacije geohemije medijuma u koji se aplikuje, poboljšanja vezivanja organskih polutanata i smanjenja njegove biodostupnosti. Adsorpcija je prvi proces koji se odvija dospevanjem organskih zagađujućih materija u životnu sredinu. Zbog toga mogućnost ugljeničnih materijala za adsorpciju organskih polutanata može uticati na druge procese, kao što su hemijski transport, luženje, biodostupnost i ekotoksikološki uticaj na različite organizme. Aktivni ugalj, biougalj ali i humus su atraktivna solucija zbog njihove visoke sorpcione moći, stabilni su i ne menjaju svoj oblik tokom procesa starenja. Zagađujuće materije se snažno sorbuju na sorpcione agense zbog interakcije sa površinom, pri čemu postaju manje biodostupne. Dokazano je da π - π interakcije i popunjenost pora doprinosi efikasnosti sorpcije organskih zagađujućih materija u prisustvu sorpcionih agenasa. Efikasnost primenjenih ugljenikom bogatih sorpcionih agenasa će se povećavati sa smanjenjem veličine čestica sorbenta, povećanjem njegove doze, homogenizacijom, kao i povećanjem vremena kontakta odnosno, starenjem (Gosh i sar., 2011).

4.4.1. Karakterizacija sorbenata

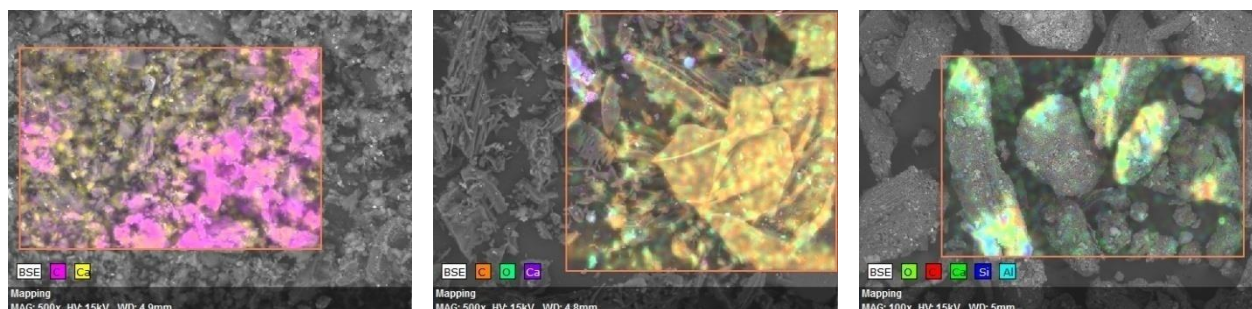
Fizičko-hemijska karakterizacija ugljeničnih materijala korišćenih za ispitivanje data su u tabeli 4.15. Kao što se očekivalo, aktivan ugalj je u odnosu na biougalj i humus imao najvišu vrednost ukupnog organskog ugljenika (83,3%) i koji odražava visoku hidrofobnost i čistoću primenjenog ugljeničnog sorbenta. S druge strane, vrednosti ukupnog organskog ugljenika za biougalj i humus su bile znatno niže (54,7% i 18,5% za ukupan organski ugljenik i 81,0% i 43,3% za ugljenik, respektivno) što govori da su ova dva primenjena ugljenična sorbenta polarnija u odnosu na aktivan ugalj. Pored toga, specifična površina i poroznost biouglja i humusa su niže u odnosu na aktivan ugalj. Tako je aktivan ugalj imao najveću specifičnu površinu i poroznost, nekoliko puta veću od specifične površine i poroznosti ispitivanog biouglja i humusa. Prikazana je karakterizacija i metodom t-testa i rezultati ukazuju da nema prisustva mikropora u uzorcima biouglja i humusa, dok je za aktivan ugalj zapremina mikropora bila 0,18 cm³/g. Međutim, dodatne procene korišćenjem HK metode pokazale su prisustvo mikropora u svim ispitivanim materijalima. Veličine za mikropore su se kretale od 0,0003 cm³/g za

biougalj, $0,0007 \text{ cm}^3/\text{g}$ za humus do $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ za aktivan ugalj. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da aktivan ugalj ima mikroporoznu strukturu, dok se biougalj i humus sastoje uglavnom od mezopora. Osim toga, informacije o površinskoj hemiji svih ispitivanih sorbenata su date na SEM slikama (slika 4.9 a, b i c).

Tabela 4.15. Karakterizacija ugljeničnih materijala

Parametar	Jedinica	AC	Biougalj	Humus
BET	(m^2g^{-1})	690	0,897	2,06
Mikropore t-test	(cm^3g^{-1})	0,180	/	/
Mikropore HK metod	(cm^3g^{-1})	0,200	0,0003	0,0007
BJH ukupna zapremina pora	(cm^3g^{-1})	0,250	0,0007	0,014
Prosečan radijus pora	(nm)	0,152	14,9	1,39
Ukupna zapremina pora	(cm^3g^{-1})	0,520	0,00669	0,01
za pore radijusa manjeg od		162 nm	204 nm	162 nm
Ukupan organski ugljenik	(%)	83,3	75,4	18,5
Gubitak žarenjem	(%)	88,7	92,5	45,2
SEM EDS karakterizacija				
Ugljenik	norm. (wt. %)	83,4	81,0	43,3
Kiseonik	norm. (wt. %)	10,6	18,4	44,0
Silicijum	norm. (wt. %)	1,63	-	3,99
Kalcijum	norm. (wt. %)	1,61	0,63	4,52
Alumunijum	norm. (wt. %)	1,38	-	1,68
Magnezijum	norm. (wt. %)	0,65	-	-
Sumpor	norm. (wt. %)	0,69	-	-
Gvožđe	norm. (wt. %)	-	-	1,26
Kalijum	norm. (wt. %)	-	-	1,22

Dodatno, rezultati SEM analize nam daju normalizovan elementarni sastav primenjenih agenasa (slika 4.9). Uočava se najviša vrednost ugljenika i kiseonika u sva tri uzorka. Sadržaj ostalih elemenata (Si, Ca, Al, Mg, S, Fe i K) je zanemarljiv (tabela 4.15).



Slika 4.9. Prikaz SEM analize uvećanje 500x a) aktivan ugalj, b) biougalj i c) humus

4.4.2. Dodatak aktivnog uglja

Aktivan ugalj se u literaturi često spominje kao optimalan sorpcioni agens za širok spektar jedinjenja različitih fizičko-hemijskih osobina. Iz tog razloga se koristio i u ovom eksperimentu (Hua i sar., 2017; Kah i sar., 2017; Morillo i Villaverde, 2017). Procena efikasnosti dodatih sorpcionih agenasa na imobilizaciju odabranih prioriternih organskih zagađujućih supstanci vršena je na osnovu ukupno desorbovane količine jedinjenja posredstvom višestepene desorpcije XAD-4 smolom, procene biodostupne frakcije, testa klijavosti, fitotoksičnosti i toksičnosti na

Vibrio fischeri. Efikasnost imobilizacija praćena je tokom dužeg vremenskog intervala za četiri različita vremena uravnotežavanja (14, 30, 90 i 180 dana), te je sagledan uticaj starenja sedimenta sa sorpcionim agensima na brzinu desorpcije tj., biodostupnost odabranih jedinjenja, što može dati dalji uvid u mehanizam sorpcije.

Dodatak od 0,5% aktivnog uglja na zagađen sediment je rezultovao smanjenjem ukupno desorbovane frakcije svih ispitivanih jedinjenja. Posle samo 14 dana desorbovane kolićine svih jedinjenja su se smanjile na 7% za pentahlorbenzen do oko 45% u slučaju 4-oktilfenola (tabela 4.16).

Tabela 4.16. Kolićine desorbovanih jedinjenja nakon primene 0,5% aktivnog uglja

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	237	38,0	75,5	49,0	256	526	<10,0	<10,0	388	124	61,8	124
Suma (%)	7,09	1,14	2,26	1,47	6,77	13,9	/	/	26,5	8,44	4,22	8,48
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	520	457	35,2	<10,0	961	392	127	250	521	484	36,6	<10,0
Suma (%)	46,6	41,0	3,16	/	25,0	10,2	3,30	6,50	42,5	39,5	2,99	/

Starenjem sedimenta sa 0,5% aktivnog uglja se trend smanjenja ukupno desorbovane frakcije dodatno ispoljava tako da su na kraju eksperimenta (nakon 180 dana) sumarne koncentracije trifluralina, 4-oktilfenola i 4-nonilfenola bile ispod granica detekcije metode. Koncentracije organohlornih jedinjenja su takođe bile niske te se nakon isteka 180 dana od primene 0,5% aktivnog uglja procenat pentahlorbenzena smanjio na svega 1,5%, heksahlorbenzena 8,5% i lindana na 6,5%. Bitno je napomenuti da se kod pentahlorbenzena, heksahlorbenzena, lindana maksimalni dobijeni efekat stabilizacija postiže nakon 30. dana, gde se nakon 30. dana nije vidno menjala kolićina desorbovanih jedinjenja dok se kod trifluralina, 4-oktilfenola i 4-nonilfenola ova pojava uočava nakon isteka 90. dana.

Dodatak 1% aktivnog uglja na kontaminiran sediment u znaćajno većoj meri smanjuje desorbovane kolićine jedinjenja već nakon 14 dana (tabela 4.17). Postignuto je znaćajno veće smanjenje ukupno desorbovane frakcije na približno 4% za pentahlorbenzen do 23% za 4-oktilfenol.

Tabela 4.17. Kolićine desorbovanih jedinjenja nakon primene 1% aktivnog uglja

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	132	1,45	78,1	36,8	464	<10,0	<10,0	<10,0	203	20,5	72,6	81,7
Suma (%)	3,94	0,043	2,338	1,10	12,3	/	/	/	13,8	1,40	4,95	5,57
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	258	363	49,1	<10,0	852	273	363	191	261	168	61,6	<10,0
Suma (%)	23,1	32,5	4,41	/	22,1	7,08	9,44	4,96	21,3	13,7	5,03	/

Dodatno, starenje sedimenta sa 1% aktivnog uglja dovodi do dodatnog smanjenja kolićine desorbovanih jedinjenja. Uočava se da je u slučaju pentahlorbenzena maksimalni dobijeni efekat imobilizacija postignut već nakon 14 dana od primene i da se njegova koncentracija nije vidno menjala u funkciji vremena. Koncentracije trifluralina i heksahlorbenzena i lindana su bile više nakon 14 dana od početka eksperimenta i maksimalni efekat imobilizacije uočava se nakon 30.

dana gde su desorpcije bile značajno niže. Oba ispitivana alkilfenola su pokazala slične osobine gde je bilo potrebno 90 dana da se detektuje značajno smanjenje desorbovane količine jedinjenja.

Primena 5% aktivnog uglja je takođe dala zadovoljavajuće rezultate (tabela 4.18). Nakon isteka 14. dana sumarne desorbovane količine svih ispitivanih jedinjenja su bile 5% za lindan i niže sem 4-oktilfenola gde se desorbovalo 10,6% jedinjenja.

Tabela 4.18. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 5% aktivnog uglja

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	2,43	121	5,17	9,76	153	67,7	<10,0	<10,0	7,60	110	5,12	19,8
Suma (%)	0,073	3,62	0,155	0,292	4,05	1,79	/	/	0,518	7,51	0,349	1,35
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	118	101	<10,0	<10,0	200	223	<3,07	51,9	<10,0	97,6	<10,0	<10,0
Suma (%)	10,6	9,1	/	/	5,20	5,79	/	1,35	/	7,97	/	/

Kod svih jedinjenja maksimalni postignuti efekat stabilizacija se uočava već nakon isteka 14. dana. Dodatno starenjem sedimenta sa 5% aktivnog uglja se količine trifluralina i ispitivanih alkilfenola smanjuju i do ispod granica detekcije metode i to nakon isteka 90 dana dok su količine hlorovanih benzena i lindana smanjene na nivo granice detekcije metode.

Očekivano dodatak 10% aktivnog uglja je rezultovao najvećim smanjenjem desorbovane količine svih ispitivanih jedinjenja (tabela 4.19). Nakon samo 14 dana je desorbovana količina svih jedinjenja bila manja od 2,5%.

Bitno je napomenuti da se nakon isteka 30, 90 i 180 dana ovaj trend nije menjao. Desorbovane količine lindana i trifluralina su nakon 90 dana bile ispod granica kvantitacije koje iznose 7,68 $\mu\text{g/kg}$ za lindan i 25 $\mu\text{g/kg}$ za trifluralin. Dodatno kod ispitivanja alkilfenola sve dobijene vrednosti su bile ispod detekcionog limita metode ispitivanja (10,0 $\mu\text{g/kg}$).

Tabela 4.19. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 10% aktivnog uglja

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	14,0	41,1	15,5	2,69	35,7	191	<10,0	<10,0	11,3	20,9	11,0	3,76
Suma (%)	0,420	1,23	0,464	0,081	0,95	5,06	/	/	0,772	1,43	0,751	0,256
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	71,1	94,2	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Suma (%)	/	/	/	/	1,85	2,45	/	/	/	/	/	/

Sagledavanjem dobijenih rezultata dolazi se do zaključka da se aktivan ugalj pokazao kao efikasan sorpcioni agens. Aktivan ugalj se i po literaturi spominje kao dobar sorpcioni agens sa visokim sorpcionim kapacitetom, zbog njegove hemijske strukture, visoke poroznosti i velike površine po jedinici zapremine (*Cho i sar., 2007; Josko i sar., 2013*).

Kao krajnji zaključak može se izvesti da je dodatak 1% aktivnog uglja dovoljan da se postigne maksimalna moguća stabilizacija odabranih organska jedinjenja, s obzirom da dalje povećanje doze nije dovele do dodatnog smanjenja frakcije jedinjenja koja se može desorbovati sa sedimenta. Dodatno, starenjem sedimenta sa aktivnim ugljem dovodi do daljeg smanjenja desorbabilne količine odabranih jedinjenja sa sedimenta sve do 90-tog dana tretmana, nakon čega se ova količina daljim starenjem ne menja.

4.4.3. Dodatak biouglja

Kao što je navedeno ranije biouglj je termin koji je usvojen za ugljenični materijal sintetisan od biomase u kontrolisanoj atmosferi koji je sličnih osobina kao komercijalni aktivni ugljevi. Kada se govori o primeni biouglja sa aspekta upravljanja životnom sredinom postoje četiri glavne oblasti gde se biouglj koristi: poboljšanje funkcija medijuma u koji se primenjuje (uglavnom su to zemljište i sediment), upravljanje otpadom iz poljoprivrede, ublažavanje klimatskih promena i generisanje energije koja se oslobađa pri proizvodnji biouglja. Zbog ovih navedenih osobina u poslednje vreme se sve više promovise primena biougljeva (*Ahluwalia i Goyal, 2006; Ahmady-Asbchin i sar., 2008; Rashed, 2013; Fang i sar., 2017*).

Dodatak 0,5% biouglja je generalno rezultovao smanjenjem desorbovane frakcije svih jedinjenja ali tek nakon određenog perioda starenja. Kada se pogledaju desorbovane količine svih jedinjenja nakon 14 dana ne uočava se primetno smanjenje desorbovane količine jedinjenja. Izuzetak je trifluralin kod kog je uočeno smanjenje od čak 95%. Preostala jedinjenja su bila desorbovana u većoj meri i to u proseku iznad 80% dok dodatkom 0,5% biouglja stabilizacija heksahlorbenzena nije postignuta. Tek nakon 30. dana od tretmana sedimenta biougljem dolazi do uočljivog smanjenja i stabilizacije pentahlorbenzena i trifluralina (tabela 4.20).

Tabela 4.20. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 0,5% biouglja

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma (µg/kg)	2685	70,0	159	128	186	83,9	<10,0	<10,0	1495	491	185	543
Suma (%)	80,4	2,09	4,76	3,82	4,93	2,22	/	/	100	33,5	12,6	37,1
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma (µg/kg)	1012	1054	320	<10,0	3202	915	590	152	958	1079	245	<10,0
Suma (%)	90,8	94,6	28,7	/	83,2	23,8	15,3	3,95	78,2	88,1	20,0	/

Primena 0,5% biouglja nije dala zadovoljavajuće rezultate za stabilizaciju heksahlorbenzena gde se i nakon isteka 180 dana primećuje smanjena količina desorbovanog jedinjenja od 37%. Za alkilfenole i lindan primena ove količine biouglja rezultuje smanjenjem desorbovane količine sva tri ispitivana jedinjenja u funkciji vremena, gde se nakon 180 dana primećuje smanjenje desorbovane količine alkilfenola do ispod detekcionog limita metode i oko 4% desorbovanog lindana.

Primena duplo veće količine biouglja na kontaminiran sediment nije vidno rezultovalo smanjenjem desorbovanih količina ispitivanih jedinjenja u odnosu na 0,5% primenjenog biouglja. Kao i u prethodnom slučaju uočava se stabilizacija pentahlorbenzena i trifluralina nakon samo 14 dana (tabela 4.21).

Ne uočava se zadovoljavajuća stabilizacija heksahlorbenzena ni nakon 180 dana (desorbovano oko 33% jedinjenja). Detektovane količine alkilfenola su ispod detekcionog limita metoda nakon 180 dana od primene, dok je stabilizacija lindana postignuta nakon 90 dana od početka tretmana

Tabela 4.21. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 1% biouglja

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	264	34,9	221	131	144	33,3	<10,0	51,5	1081	371	359	478
Suma (%)	7,90	1,04	6,62	3,93	3,81	0,88	/	1,36	73,8	25,3	24,5	32,6
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	1102	1028	368	<10,0	2885	757	361	251	1137	1099	399	<10,0
Suma (%)	98,9	92,2	33,0	/	75,0	19,7	9,39	6,51	92,8	89,7	32,5	/

Aplikovanjem 5% biouglja se rezultovalo izraženijom stabilizacijom pentahlorbenzena i trifluralina u odnosu na primenu 0,5% i 1% biouglja (tabela 4.22). Kod heksahlorbenzena uočava se smanjenje desorbovane količine jedinjenja do 90. dana. Nakon 180. dana od primene biouglja uočava se povećanje desorpcije jedinjenja ali tek nakon 24 h od početka eksperimenta desorpcije. Ovo može da se objasni time da je koncentracioni gradijent između smole i tretiranog sedimenta dugo bio visok i da je nakon 24 sata došlo do desorpcije heksahlorbenzena sa sedimenta na smolu (Prilog 3). Sličan trend se primećuje i kod pentahlorbenzena s tim da se kod pentahlorbenzena desorbuje znatno niža količina jedinjenja.

Dodatno se primećuje stabilizacija alkilfenola i lindana u funkciji vremena, gde se nakon 14 dana od primene biouglja ne primećuje smanjenje desorbovane količine jedinjenja. Starenjem sedimenta sa biougljem do 180 dana dolazi do smanjenja desorbovane količine sva tri ispitivana jedinjenja, gde su desorbovane količine alkilfenola bile ispod detekcionog limita metode a koncentracija desorbovanog lindana bila 289 $\mu\text{g/kg}$ što je 7,5% od ukupne količine prisutnog lindana.

Tabela 4.22. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 5% biouglja

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	1645	26,0	207	468	242	<10,0	<10,0	<10,0	1171	329	142	562
Suma (%)	49,3	0,779	6,20	14,0	6,41	/	/	/	79,9	22,4	9,69	38,4
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g/kg}$)	992	920	194	<10,0	2956	643	210	289	1167	1120	115	<10,0
Suma (%)	89,0	82,5	17,4	/	76,8	16,7	5,46	7,52	95,2	91,4	9,40	/

Dodatak 10% biouglja na sediment je generalno rezultovalo smanjenjem desorbovane količine pentahlorbenzena i trifluralina (tabela 4.23). Kod heksahlorbenzena i lindana se uočava sličan trend kao u prethodnom slučaju gde možemo da pretpostavimo da je došlo do stabilizacije nakon 90 dana od aplikovanja biouglja ali gde nakon 180 dana dolazi ponovo do desorpcije i povećanja biodostupne količine jedinjenja.

Primena 10% biouglja rezultuje smanjenjem desorbovane količine alkilfenola ali se smanjenje detektuje tek nakon 90. dana. Nakon 180. dana od tretmana količina desorbovanih 4-oktilfenola i 4-nonilfenola se smanjila ispod detekcionog limita metode.

Tabela 4.23. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 10% biougolja

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	127	15,9	278	159	431	<10,0	<10,0	<10,0	679	323	154	597
Suma (%)	3,81	0,476	8,33	4,76	11,4	/	/	/	46,3	22,0	10,5	40,7
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1064	1036	256	<10,0	2683	1180	213	917	1217	1163	125	<10,0
Suma (%)	95,5	93	23,0	/	69,7	30,6	5,53	23,8	99,3	94,9	10,2	/

Primetne su smanjene količine desorbovanog pentahlorbenzena i trifluralina čak i kada se primenila količina od 0,5% biougolja. Dok se za heksahlorbenzen ispitivan biougolj nije pokazao kao optimalan stabilizacioni agens. Na osnovu dobijenih rezultata desorpcije za lindan i alkilfenole može se reći da dolazi do stabilizacije nakon 180 dana od primene biougolja. Kao optimalna doza može da se smatra doza od 5% biougolja.

Primena biougolja u remedijacione svrhe je još uvek nova oblast i potrebna su dalja i opsežnija istraživanja. Dobijeni rezultati nam govore da postoji potencijal primene biougolja u cilju stabilizacije halogenovanih jedinjenja i alkilfenola. Međutim nije uočena najjasnija korelacija između desorbovane količine ispitivanih jedinjenja i doze biougolja. Dodatni problem predstavlja i činjenica da starenjem nakon 90 dana tretmana u većini slučajeva dolazi do povećanja desorbabilne frakcije odabranih jedinjenja tj. do njihove remobilizacije što bi dalje trebalo ispitati.

U odnosu na aktivan ugalj biougolj se u pokazao kao značajno manje efikasan sorpcioni agens. Niža efikasnost biougolja u odnosu na aktivan ugalj može biti posledica interakcije biougolja sa organskom materijom ispitivanog sedimenta koja je mogla obložiti čestice biougolja i onesposobiti mesta za sorpciju pesticida (*Zhang i sar., 2011; Ahmad i sar. 2014.*). Dodatno *Cao i sar., 2011* su dokazali da povišena koncentracija rastvorene organske materije zemljišta može redukovati sorpciju atrazina blokiranjem pora biougolja.

Elektrostatičko privlačenje/odbijanje između organskih zagađujućih supstanci i biougolja je još jedan od mogućih adsorpcionih mehanizama. Površine biougoljeva su normalno, negativno naelektrisane, što bi moglo olakšati elektrostatičku privlačnost pozitivno naelektrisanih organskih komponenti. Ovu elektrostatičku privlačnost su primetili Qiu i saradnici (2009) i Xu i saradnici (2011) u vezi sa studijama adsorpcije katjonskih boja uključujući metil ljubičastu i rodanin iz vode.

Međutim, aromatični π -sistemi u jako polarnim biougoljevima proizvedenim na 400°C su bogati u elektron-akceptorskim funkcionalnim grupama. Oni imaju tendenciju ka deficitu elektrona i mogu delovati kao π -akceptori prema donatorima elektrona (*Keiluveit i sar., 2010*). I elektron donorske i elektron akceptorske funkcionalne grupe su prisutne prilikom proizvodnje biougoljeva na visokim temperaturama i stoga su biougoljevi teoretski sposobni za interakciju i sa akceptorima elektrona i sa donatorima elektrona (*Sun i sar., 2012*).

π - π elektron donor-akceptorska interakcija između površine biougolja koja je bogata π -elektronima i π -elektron deficitarne pozitivno naelektrisane organske materije je uočena od strane mnogih autora (*Qiu i sar., 2009; Teixido i sar., 2011; Sun i sar., 2012*). Međutim, elektrostatičko odbijanje između negativno naelektrisanih anjonskih organskih komponenti i biougolja mogu promovisati vodonične veze i podstaći adsorpciju. Ovo pojavu su primetili i objavili Teixido i saradnici (2011) koji su ispitivali adsorpciju sulfametazina na biougolju proizvedenom na 600°C od tvrdog drveta bogatog ligninom. Pretpostavljeno je da se u alkalnim

uslovima formiraju jake vodonične veze između sulfametazina i karboksilne ili fenolne funkcionalne grupe dostupne na biouglju.

Dodatno, istraživanja vezana na primenu biouglja su fokusirana na poboljšanje kvaliteta zemljišta i sedimenata u koji se aplikuju. Primena biouglja povećava kapacitet katjonske izmene (*Safaei Khorram i sar., 2016*) kapacitet zadržavanja vode, smanjuje potrebu zemljišta za đubrenjem, dovodi do povećanja prinosa na zemljištima gde se aplikuje, a takođe, ima i mnogo niže troškove proizvodnje u odnosu na aktivan ugalj te se zbog ovih razloga primena biouglja promovise. Međutim, osobine biougljeva se moraju dobro ispitati pre primene u remedijaciji kontaminiranih područja (*Ahmad i sar., 2014*).

4.4.4. Dodatak humusa

Humus je složena i prilično otporna mešavina amorfnih i koloidnih organskih jedinjenja, koja nastaju prilikom mikrobiološke razgradnje većih molekula, ali i prilikom mikrobioloških sinteza. Zavisno od jonske jačine i pH medijuma, molekuli huminskih supstanci koje su glavni supstituenti humusa mogu da menjaju konformaciju gradeći hidrofobne šupljine u koje se mogu inkorporirati hidrofobna organska jedinjenja. Takođe humus je predstavnik tzv. mekog ugljenika i do sada nije ispitivan u cilju stabilizacije zagađujućih supstanci u sedimentu. Zbog ovih razloga je ispitivan potencijal primene humusa. Pre same primene humusa na sediment određen je gubitak žarenjem humusa u cilju grubog određivanja organske materije i na osnovu dobijenog rezultata se određivala masa suvog humusa koja će se primeniti na sediment.

Dodatak 0,5% humusa je rezultovao smanjenjem desorbovane količine svih ispitivanih jedinjenja ali se to smanjenje primećuje tek nakon 30 dana od njegove primene. Nakon 14 dana smanjenje desorbovane količine jedinjenja je od 0% do 40%. Izuzetak je trifluralin gde se uočava najveće smanjenje od 90% (tabela 4.24).

Nakon 30 dana može da se kaže da je došlo do stabilizacije pentahlorbenzena, lindana i trifluralina. Dodatno, i kod heksahlorbenzena se uočava smanjenje desorbovane frakcije jedinjenja gde je nakon 180 dana desorbovano 20,2% heksahlorbenzena. 30 dana nije bilo dovoljno za stabilizaciju ispitivanih alkilfenola jer se nakon isteka tog perioda i dalje desorbovala visoka količina analiziranih jedinjenja. Međutim, nakon 180 dana od tretmana koncentracije alkilfenola su bile ispod detekcionog limita metode.

Tabela 4.24. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 0,5% humusa

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2042	132	184	108	361	302	<10,0	<10,0	1320	564	132	296
Suma (%)	61,1	3,94	5,50	3,22	9,55	8,00	/	/	90,0	38,5	9,01	20,2
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1008	799	214	<10,0	3177	952	377	202	1175	1139	186	<10,0
Suma (%)	90,5	71,7	19,2	/	82,5	24,7	9,80	5,26	95,9	93,0	15,2	/

Dodatak duplo veće količine humusa na sediment je rezultovalo istim trendom kao i dodatak 0,5%. razlika je jedino kod pentahlorbenzena gde se desorbovana količina nakon 14 dana smanjila za približno 5% (tabela 4.25). Nakon isteka tog perioda desorbovana količina pentahlorbenzena se nije menjala te se može smatrati da je pentahlorbenzen stabilisan iako su količine desorbovanog jedinjenja više u odnosu na primenu aktivnog uglja i biouglja.

Primenjen humus je rezultovao smanjenjem celokupne količine trifluralina gde je nakon 90. dana od primene humusa količina detektovanog trifluralina bila ispod detekcionog limita metode. Trend starenja tretiranog sedimenta sa humusom je izražen kod stabilizacije alkilfenola gde se primećuje smanjenje desorbovane količine u funkciji isteklog vremena od primene 1% humusa.

Tabela 4.25. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 1% humusa

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1862	70,5	117	145	316	68,5	<10,0	<10,0	1382	592	121	494
Suma (%)	55,8	2,11	3,51	4,34	8,35	1,81	/	/	94,3	40,4	8,22	33,7
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1075	840	131	<10,0	3208	1125	189	321	1161	1176	80,4	<10,0
Suma (%)	96,5	75,4	11,8	/	83,4	29,2	4,90	8,33	94,8	96,0	6,56	/

Poređenjem rezultata eksperimenta desorpcije nakon dodatka 5% humusa dobijamo sličan trend kao i kod dodatka 0,5% i 1% humusa s tim da su količine jedinjenja vidno niže. Ali možemo da pretpostavimo da su nakon 180 dana stabilisani pentahlorbenzen, trifluralin, i lindan. Heksahlorbenzen ne prati ovaj trend kao i kod primene nižih količina humusa. Dok su koncentracije alkilfenola ispod granice detekcije metode nakon 180 dana pa se može smatrati da je postignut maksimalno mogući efekat stabilizacije (tabela 4.26).

Tabela 4.26. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 5% humusa

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1067	283	151	143	271	52,9	<10,0	<10,0	1068	358	112	553
Suma (%)	31,9	8,47	4,53	4,28	7,17	1,40	/	/	72,9	24,4	7,63	37,7
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	900	918	159	<10,0	2408	898	152	355	1138	1123	34,7	<10,0
Suma (%)	80,7	82,4	14,2	/	62,6	23,3	3,94	9,23	92,9	91,6	2,83	/

Rezultati eksperimenta desorpcije nakon dodatka 10% humusa su pokazali sličan trend kao i nakon dodatka 5% humusa (tabela 4.27). Postignuta je zadovoljavajuća efikasnost stabilizacije pentahlorbenzena, gde je desorbovana koncentracija bila do 5% nakon isteka 90 dana. Najveća efikasnost stabilizacije trifluralina je postignuta već nakon 30 dana od dodatka 10% humusa.

Tabela 4.27. Količine desorbovanih jedinjenja nakon primene 10,0% humusa

Dani	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	417	49,7	159	148	288	<10,0	<10,0	<10,0	658	284	173	592
Suma (%)	12,5	1,49	4,77	4,44	7,63	/	/	/	44,9	19,3	11,8	40,4
Dani	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
Suma ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	870	832	339	<10,0	2042	891	302	347	1117	1055	374	<10,0
Suma (%)	78,1	74,7	30,4	/	53,1	23,2	7,85	9,01	91,1	86,1	30,6	/

Kod alkilfenola se uočava trend starenja gde količine desorbovanih jedinjenja opadaju sa 80% 4-oktilfenola i 90% 4-nonilfenola nakon 14 dana na 30% za oba jedinjenja nakon 90 dana,

da bi nakon 180 dana od primene humusa količine jedinjenja bile ispod granice detekcije metode. Najveća efikasnost stabilizacije lindana postignuta je nakon 30. dana nakon čega su količine desorbovanog jedinjenja bile oko 10%.

Obzirom da humus nije imao veliku vrednost specifične površine kao aktivan ugalj smatra se da je dominantan mehanizam stabilizacije bio kompleksiranje sa huminskim supstancama humusa. Primećuje se da nema značajne razlike u ponašanju ispitivanih jedinjenja nakon dodatka 0,5 i 1% humusa kao i kod dodatka 5 i 10% humusa. Dodatno kao najoptimalnija doza za tretman sedimenta se smatra doza od 5%.

Primetno je da je potrebno više humusa u odnosu na aktivan ugalj i biougalj da bi se dobile slične, niže, vrednosti desorbovane količine jedinjenja. Međutim količina u ovom slučaju nije eliminacioni faktor jer kada se porede cene i dostupnost ispitivanih sorpcionih agenasa humus je daleko ispred aktivnog uglja i biougla obzirom na njihovu višu cenu za razliku od humusa koji je široko rasprostranjen i komercijalno dostupan.

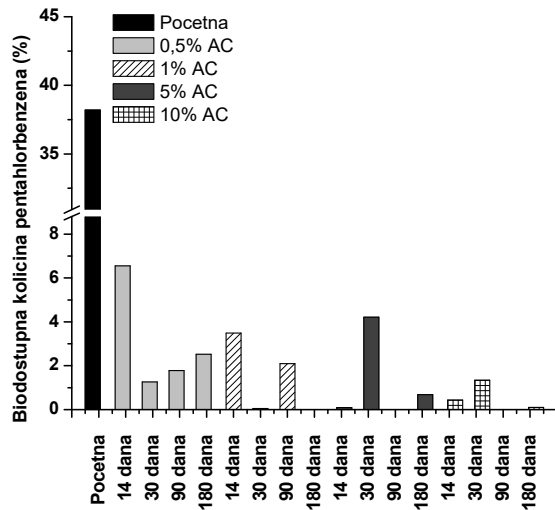
4.4.5. Procena efikasnosti imobilizacije odabranih jedinjenja poređenjem njihove biodostupne koncentracije u sedimentu

U cilju što boljeg sagledavanja uticaja dodatka sorpcionih agenasa na ponašanje odabranih perzistentnih organskih zagađujućih supstanci u tretiranom sedimentu dobijeni podaci desorpcije su modelovani na osnovu dvočlanog modela prikazanog u eksperimentalnom delu. Na osnovu rezultata prilikom optimizacije metode određivanja biodostupnosti pokazano je da je dvočlani kinetički model dovoljan za opisivanje kinetike desorpcije, a takođe model omogućava sagledavanja tzv. najgoreg mogućeg scenarija prilikom dospevanja zagađujućih supstanci u sistem sediment-voda tako da će u daljem tekstu biti prikazani rezultati modelovanja pomoću dvočlanog modela.

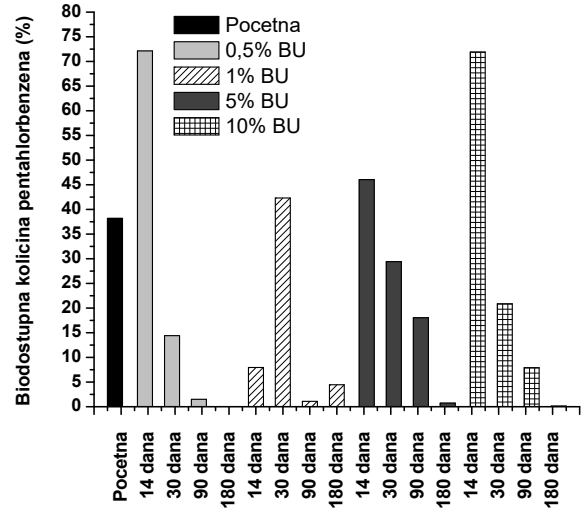
Kako bi se stekao bolji uvid desorpciju dodatkom sorpcionih agenasa, određeno je nulto stanje svih ispitivanih jedinjenja bez dodatka sorpcionih agenasa i svi rezultati su upoređeni sa tim vrednostima. Na slikama 4.10 su prikazane biodostupne frakcije pentahlorbenzena nakon 14, 31, 90 i 180 dana od primene različitih količina aktivnog uglja, biougla i humusa. Biodostupna količina pentahlorbenzena u sedimentu bez tretmana je iznosila 38,2%. Nakon dodatka aktivnog uglja uočava se vidno smanjenje biodostupne frakcije pentahlorbenzena ispod 6%.

Primenom biougla se primećuje da se nakon 14 dana od primene čak povećava biodostupan udeo pentahlorbenzena u ispitivanom uzorku tretiranog sedimenta. Razlog ovoj pojavi može biti i taj da biougalj sadrži komponente koje promovisu desorpciju sa geosorbenta, međutim, nakon isteka 30. dana primećuje se postepeno smanjenje biodostupne količine pentahlorbenzena a samim tim dolazi do stabilizacije pentahlorbenzena u sedimentu. Dodatno kod primene 5 i 10% biougla se uočava da u toku procesa starenja dolazi do smanjenja biodostupne količine pentahlorbenzena u funkciji vremena.

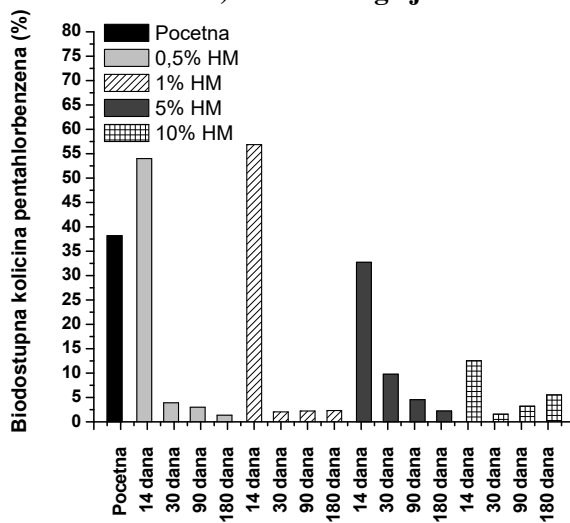
Dodatak humusa u cilju stabilizacije pentahlorbenzena u sedimentu je pokazao zadovoljavajuće rezultate. Primećuje se blago povećanje biodostupne količine jedinjenja nakon 14 dana od primene humusa međutim, već nakon 30 dana ta se količina značajno smanjuje i smatra se da se nakon 30 dana celokupna količina pentahlorbenzena imobilisana u sedimentu sagledavajući rezultate za biodostupnu frakciju pentahlorbenzena .



a) aktivan uglj



b) biouglj



c) humus

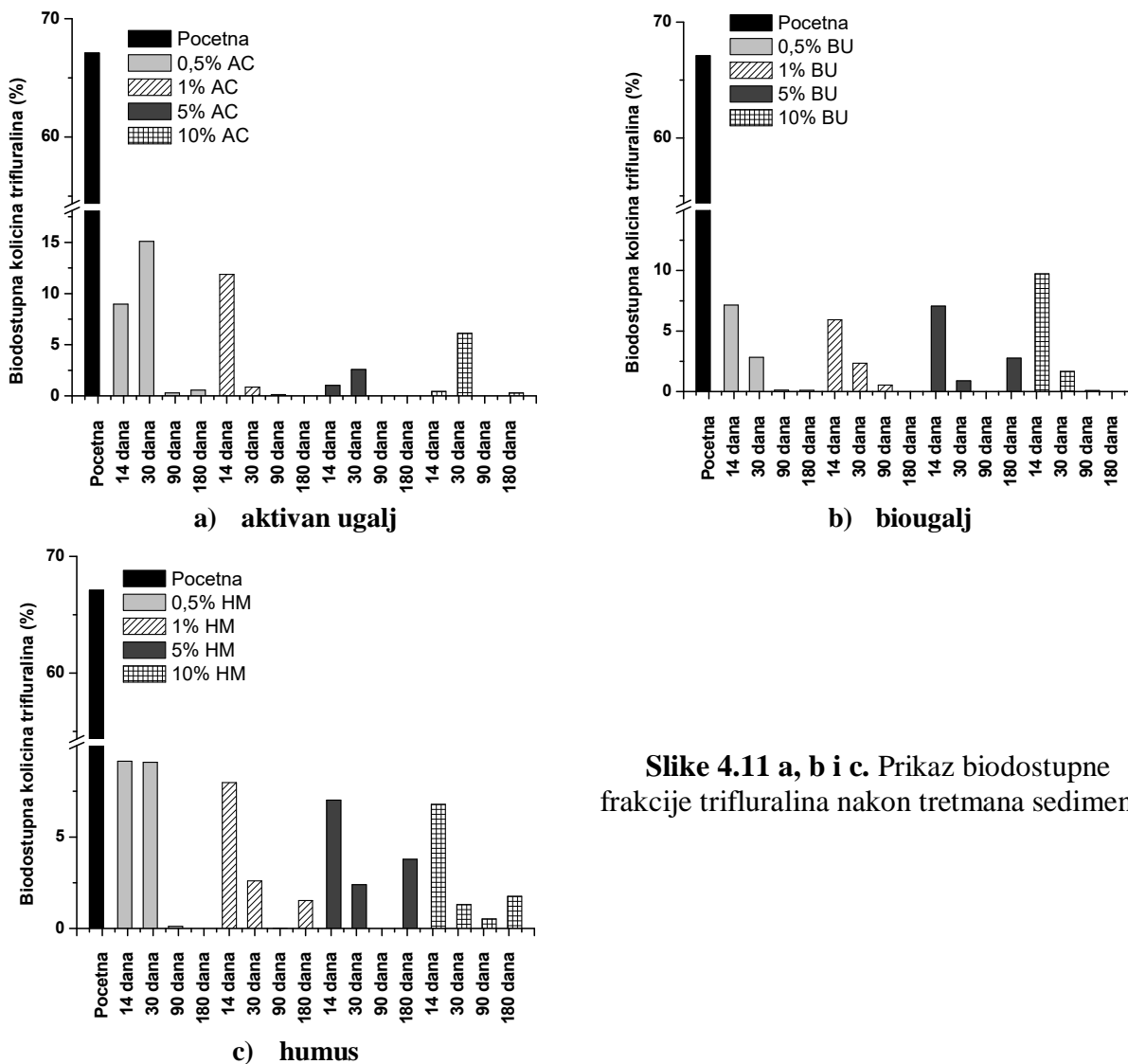
Slike 4.10 a, b i c. Prikaz biodostupne frakcije pentahlorbenzena nakon tretmana sedimenta

Na slikama 4.11 je dat prikaz biodostupnih frakcija trifluralina u tretiranom sedimentu. Biodostupna frakcija jedinjenja u sedimentu bez tretmana je iznosila 67,1%. Međutim, nakon tretmana se primećuje da su u svim tretiranim uzorcima biodostupne frakcije jedinjenja bile ispod 15%. Uzrok ove pojave može da bude struktura trifluralina i njegove funkcionalne grupe koje stupaju u interakcije sa površinom sorpcionih agenasa.

Kao i u prethodnim slučajevima na slikama 4.12 je prikazano poređenje biodostupnih frakcija heksahlorbenzena pre tretmana i nakon isteka odgovarajućeg vremenskog perioda nakon tretmana sedimenta ugljeničnim sorbentima. Izračunata, biodostupna frakcija heksahlorbenzena je iznosila 67,2%. Već nakon 14 dana od primene aktivnog uglja ta frakcija se smanjila na 0,34% kada je primenjeno 10% aktivnog uglja do 24% kada je primenjeno 0,50% aktivnog uglja. Starenjem sedimenta sa aktivnim ugljem uočava se smanjenje biodostupnih frakcija heksahlorbenzena gde se nakon 180 dana od tretmana ta količina smanjuje i do 0,32% kada je primenjeno 10% aktivnog uglja.

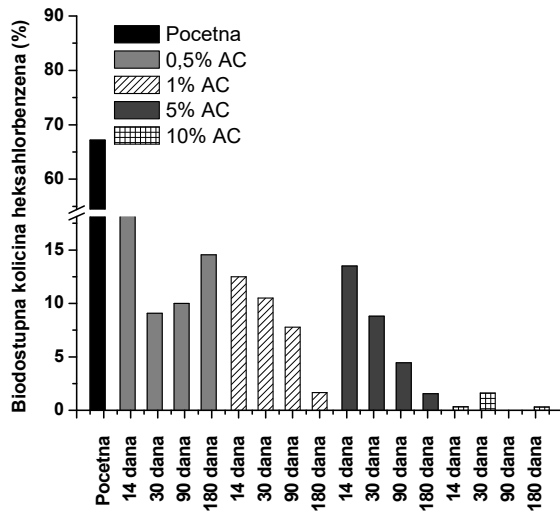
Primenom biouglja se ne uočava smanjenje biodostupne frakcije heksahlorbenzena kao kod primene aktivnog uglja. Minimalno smanjenje biodostupne frakcije je dobijeno primenom većih

doza biougla kada je dolazilo do smanjenja biodostupne frakcije na približno 20%. Pretpostavlja se da je razlog ovoj pojavi manja specifična površina biougla u odnosu na aktivan ugalj.

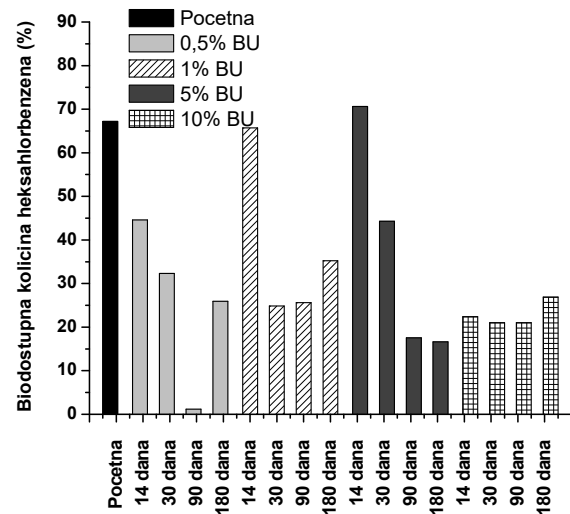


Slike 4.11 a, b i c. Prikaz biodostupne frakcije trifluralina nakon tretmana sedimenta

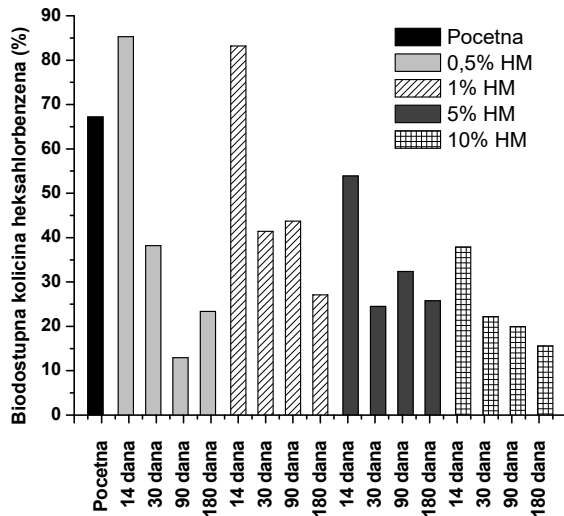
Rezultati primene humusa u cilju imobilizacije heksahlorbenzena iz sedimenta je data na slici 4.12. Uočava se da se nakon 14. dana od primene humusa povećava biodostupna količina heksahlorbenzena. Ova pojava može da se objasni prisustvom povišene količine polarnije organske materije čije prisustvo može da čini da je ispitivano jedinjenje prividno dostupnije u odnosu na netretirani sediment. Nakon isteka ovog vremena biodostupne količine jedinjenja se smanjuju što se pripisuje starenju sedimenta sa sorpcionim agensom. Više vrednosti primenjenog humusa su rezultovale smanjenjem biodostupne frakcije heksahlorbenzena već nakon 14 dana od primene i ta se količina i dalje smanjivala sa porastom vremena starenja sve do 16% biodostupne frakcije kada se primenilo 10% humusa.



a) aktivan uglj



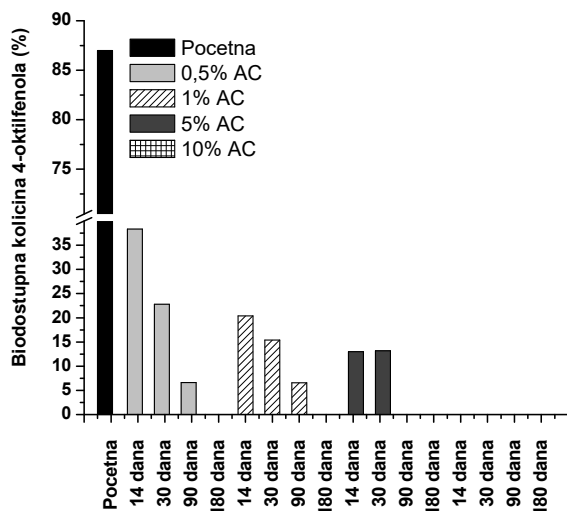
b) biouglj



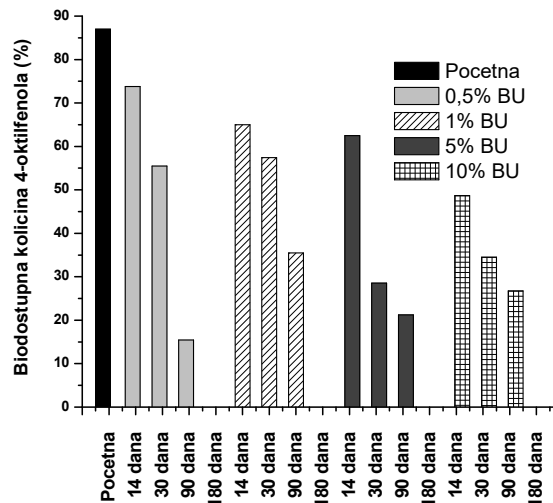
c) humus

Slike 4.12 a, b i c. Prikaz biodostupne frakcije heksahlorbenzena nakon tretmana sedimenta

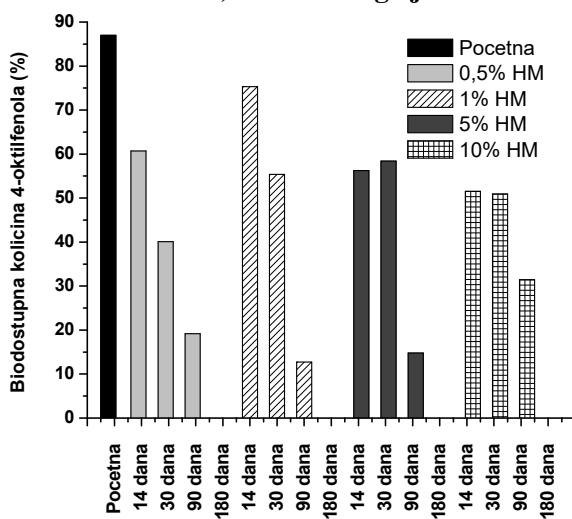
Na slikama 4.13 je dat prikaz biodostupne koncentracije 4-oktilfenola u netretiranom i u tretiranim uzorcima sedimenata. Biodostupna frakcija nakon modelovanja podataka desorpcije je iznosila 87%. Nakon tretmana sa aktivnim ugljem uočava se najizraženiji trend smanjenja gde se već nakon 14 dana od primene aktivnog uglja ovaj udeo jedinjenja smanjio za više od 50 procenata. Taj trend smanjenja biodostupne količine 4-oktilfenola se nastavio sa porastom vremena starenja sedimenta sa sorpcionim agensom, tako da nakon isteka 180 dana od tretmana sedimenta sa aktivnim ugljem nije bilo biodostupne frakcije 4-oktilfenola tj. koncentracija 4-oktilfenola je bila ispod granice detekcije metode.



a) aktivan uglalj



b) biouglalj



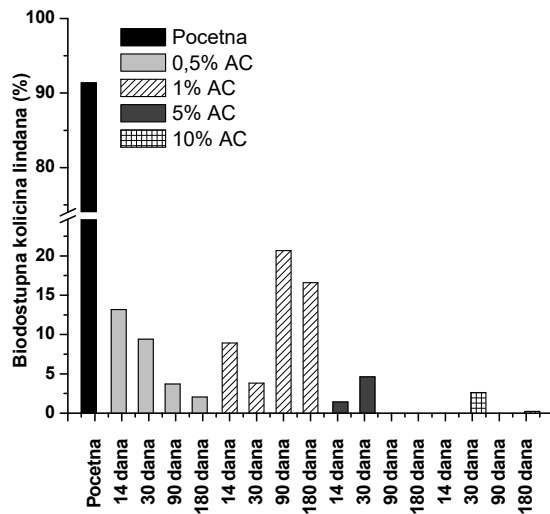
c) humus

Slike 4.13 a, b i c. Prikaz biodostupne frakcije 4-oktilfenola nakon tretmana sedimenta

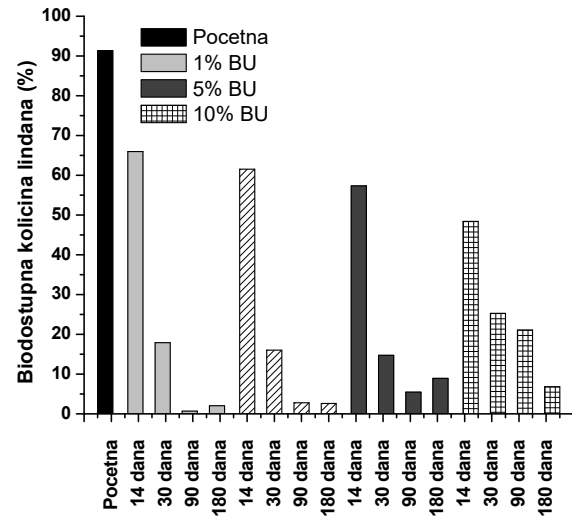
Sličan trend se primećuje i kada se u cilju stabilizacije koristio biouglalj, samo što u ovom slučaju promena nije bila toliko izražena. Primećuje se da je nakon 14 dana biodostupna frakcija smanjena za nekih 10 do 20% u zavisnosti od primenjene doze biouglja i da se vremenom ta količina i dalje smanjuje sve do isteka 180. dana kada je koncentracija biodostupnog jedinjenja ispod granice detekcije metode.

Isti trend se primećuje i kod primene humusa, gde se ne primećuje značajna razlika u biodostupnim količinama 4-oktilfenola u funkciji različitih doza humusa. Primećuje se opadanje biodostupne količine ispitivanog jedinjenja sa 87% koliko je bila biodostupna količina jedinjenja pre tretmana do potpune imobilizacije nakon isteka 180. dana kada 4-oktilfenol nije detektovan.

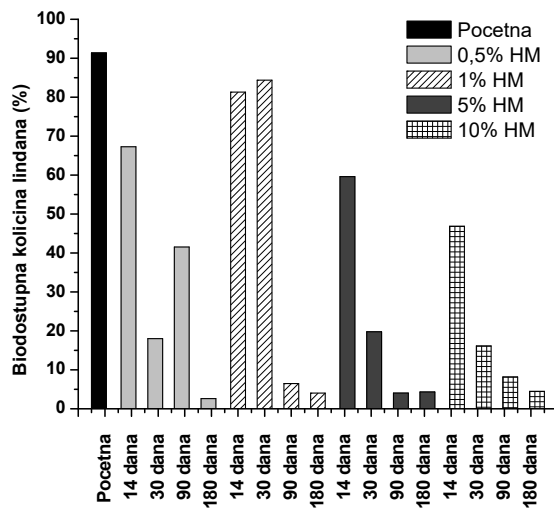
Na slikama 4.14 su prikazane biodostupne frakcije lindana nakon 14, 31, 90 i 180 dana od primene različitih količina aktivnog uglja, biouglja i humusa. Biodostupna količina lindana u sedimentu pre tretmana je iznosila 91,4% što govori o izrazitoj mobilnosti lindana u sistemu sediment-voda. Nakon dodatka aktivnog uglja uočava se vidno smanjenje biodostupne frakcije lindana ispod 20%.



a) aktivni uglj



b) biouglj



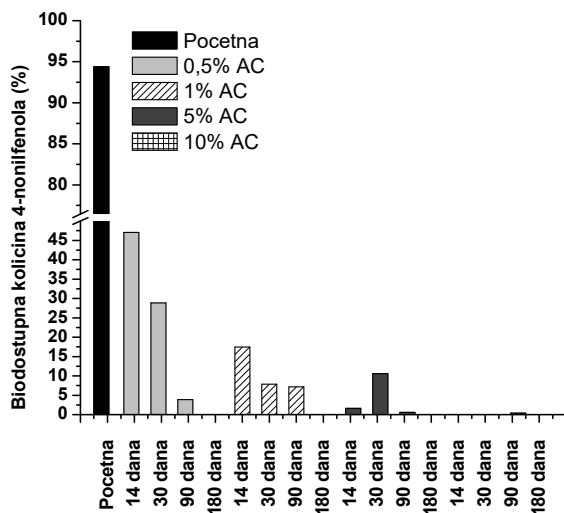
c) humus

Slike 4.14 a, b i c. Prikaz biodostupne frakcije lindana nakon tretmana sedimenta

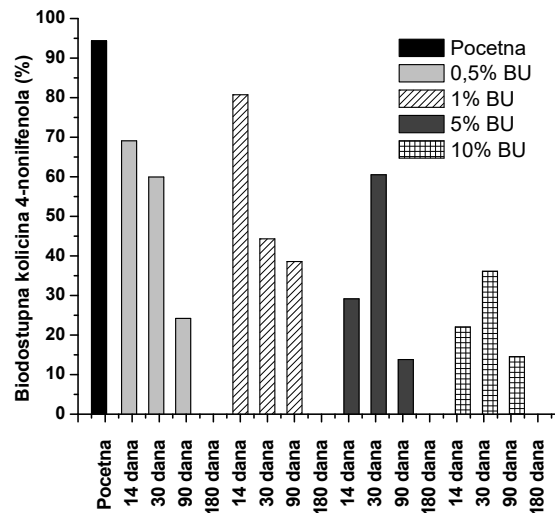
Primenom biouglja se primećuje da se nakon 14 dana od primene udeo biodostupnog lindana smanjio sa 91% na 65% kada se primenilo 0,5% biouglja do otprilike 50% kada se primenilo 10% biouglja. Dodatno, nakon isteka 30. dana primećuje se postepeno smanjenje biodostupne količine lindana a samim tim dolazi do njegove stabilizacije u sedimentu. Dodatno kod primene svih doza biouglja se primećuje uticaj starenja gde se primećuje smanjenje biodostupne količine lindana u funkciji vremena.

Dodatak humusa u cilju stabilizacije lindana u sedimentu je pokazao zadovoljavajuće rezultate ako bi se gledalo duži vremenski period. Primećuje se blago smanjenje biodostupne količine jedinjenja nakon 14 i 30 dana od primene humusa međutim, nakon 90 dana ta se količina vidno smanjuje i smatra se da se nakon 90 dana celokupna količina lindana stabilisala.

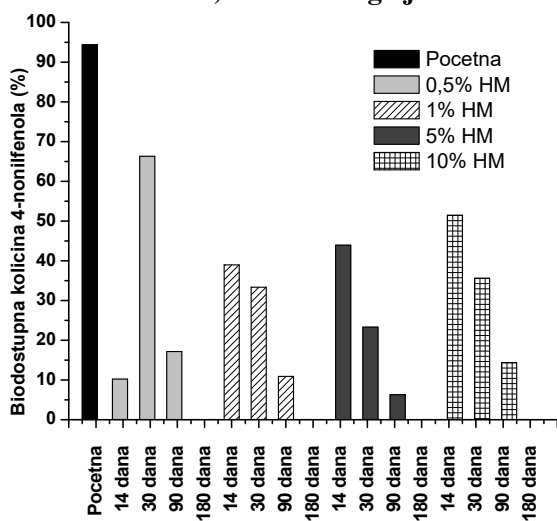
Na slikama 4.15 je dat prikaz biodostupne koncentracije 4-nonilfenola u netretiranom i u tretiranim uzorcima sedimenata. Biodostupna frakcija 4-nonilfenola nakon modelovanja podataka desorpcije je iznosila 94%.



a) aktivan uglj



b) biouglj



c) humus

Slike 4.15 a, b i c. Prikaz biodostupne frakcije 4-nonilfenola nakon tretmana sedimenta

Nakon tretmana sa aktivnim ugljem uočava se najizraženiji trend smanjenja gde se već nakon 14 dana od primene aktivnog uglja ovaj udeo jedinjenja smanjio na 47% kada se primenilo 0,5% aktivnog uglja. Taj trend smanjenja biodostupne količine 4-nonilfenola se nastavio sa vremenom nakon tretmana aktivnim ugljem tako da nakon isteka 180 dana od tretmana sedimenta sa aktivnim ugljem nije bilo biodostupne frakcije 4-nonilfenola.

Sličan trend se primećuje i kada se u cilju stabilizacije koristio biouglj, samo što u ovom slučaju promena nije bila toliko izražena. Primećuje se da je nakon 14 dana biodostupna frakcija smanjena na 20% do 80% u zavisnosti od primenjene doze biouglja i da se vremenom ta količina i dalje smanjivala sve do isteka 180 dana kada se ne detektuje biodostupna količina jedinjenja tj. kada je koncentracija 4-nonilfenola ispod granice detekcije metode.

Primenom humusa kao stabilizacionog agensa se primećuje sličan trend. Primećuje se značajna razlika u biodostupnim količinama 4-nonilfenola u funkciji različitih doza humusa. Primećuje se opadanje biodostupne količine ispitivanog jedinjenja sa 87% koliko je bila biodostupna količina jedinjenja pre tretmana do nemogućnosti detektovanja biodostupne količine

jedinjenja. Dodatno kod dodatka viših doza humusa primećuje se uticaj starenja, gde se uočava da se vremenom smanjuje biodostupna količina 4-nonilfenola.

Generalno gledano, na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se aktivni ugalj pokazao kao značajno bolji sorpcioni agens za imobilizaciju odabranih organskih jedinjenja u sedimentu u odnosu na druga dva primenjena agensa biougalj i humus. Aktivan ugalj ima veću specifičnu površinu od biouglja i humusa, koja može igrati važniju ulogu u vezivanju zagađujuće supstance nego sadržaj ugljenika, što je doprinelo većem sorpcionom kapacitetu aktivnog uglja (*Oleszczuk i sar., 2012*). Pokazano je da je kapacitet sorpcije sorpcionih agenasa za redukciju zagađujućih materija u sedimentima uglavnom određen specifičnom površinom i sadržajem organskog ugljenika (*Oleszczuk i sar., 2012; Josko i sar., 2013*).

Dodatno, razlika u sorpcionoj moći može biti posledica i različite strukture ugljenika u primenjenim ugljениčnim materijalima. Biougalj i humus su izvori amorfnog (mekog) ugljenika u kojima je zastupljeno mnoštvo različitih funkcionalnih grupa (karboksilnih, fenolnih, hidroksilnih i karbonilnih), dok je aktivni ugalj izvor tvrdog ugljenika (*Vasilyeva i sar., 2010; Gomez-Eyles i sar., 2013; Joško i sar., 2013; Chi i Liu, 2016*). Sva tri ugljениčna agensa imaju veliki potencijal sorpcije i sekvestracije organskih jedinjenja ali različitim mehanizmima. U slučaju biouglja i humusa zagađujuće supstance penetriraju i kompleksiraju se u kondenzovanom delu organske materije poliaromatične strukture, dok u slučaju aktivnog uglja glavni mehanizam je penetracija jedinjenja u pore aktivnog uglja gde se vezuju ireverzibilno π - π vezama sa oba zida pora (*Cornelissen i sar., 2005; Dongqiang i Pignatello, 2005; Vasilyeva i sar., 2010*).

4.4.6. Toksičnost ispitivanih jedinjenja u sedimentu pre i nakon dodatka ugljениčnih sorbenata

U nekim slučajevima kada se vrši iskopavanje ili izmuljivanje sedimenta potrebno je rasipanje iskopanog ili izmuljenog materijala na poljoprivredno zemljište što se smatra najekonomičnijim načinom upravljanja sedimentom.

U cilju procene fitotoksičnosti netretiranog kontaminiranog sedimenta sa prioriternim zagađujućim supstancama, sprovedeni su testovi klijavosti i fitoekstrakcije na poljoprivrednim kulturama koje su u širokoj upotrebi: *Zea mais*, *Latctuca sativa* i *Cucurbita pepo*.

4.4.6.1. Toksičnost ispitivanih jedinjenja u netretiranom sedimentu

Rezultati testa klijavosti, (tabela 4.25) su pokazali da visoka koncentracija zagađujućih jedinjenja nema štetnog uticaja na klijavost *Zea mais* gde je klijavost nakon 10 dana iznosila 100% zasađenog semena. Ovo je u skladu sa prethodnim studijama koje ukazuju na visoku otpornost biljaka *Zea mais* na organohalogeno jedinjenja kao što su jedinjenja ispitana u ovoj tezi (*Benimeli i sar., 2008; Alvarez i sar., 2012; 2015*).

Sa druge strane, uočena je umerena toksičnost za *Lactuca sativa* i visoka toksičnost za *Cucurbita pepo*, pri čemu je samo 80% i 40% semena proklijalo, respektivno. Dostupni podaci za ispitivana jedinjenja su veoma je ograničeni. Međutim, fitotoksični efekti perzistentnih organskih zagađujućih materija su opisani u nekoliko studija (*Benimeli i sar., 2008; Hilber i sar., 2009; Calvelo Pereira i sar., 2010; Das i sar., 2010; Ficko i sar., 2010; Abhilash i sar., 2013; Brennan i sar., 2014; Dubei i sar., 2014; Alvarez i sar., 2015; Rede i sar. 2016; Rončević i sar., 2016*).

Tabela 4.28. Klijavost (%) i usvojene koncentracije ispitivanih jedinjenja u biomasi ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Klijavost	Pentahlorbenzen	Trifluralin	Heksahlorbenzen	4-oktilfenol	Lindan	4-nonilfenol
<i>Zea mais</i>	100	115	481	175	<10,0	464	87,2
<i>Lactuca sativa</i>	80,0	<0,200	<25,0	<0,200	<25,0	43,6	30,3
<i>Cucurbita pepo</i>	40,0	75,9	134	30,9	<25,0	173	36,8

Prilikom klijanja, efekti se manifestuju kao disbalans u biohemijskim procesima u semenu, koji utiču na hidrolitičke enzime u monokotiledonama što vodi do smanjenog rasta (*Calvelo Pereira i sar., 2010*). Rede i saradnici (2016) su uočili značajan negativan uticaj na klijavost i razvoj semena *Lactuca sativa* tokom remedijacije zemljišta koje je bilo kontaminirano farmaceuticima. White i saradnici (2003) su uočili da sorte *Cucurbita pepo* imaju jedinstvenu sposobnost fitoekstrakcije perzistentnih organskih zagađujućih jedinjenja iz zemljišta kao rezultat izlučivanja nisko molekularnih organskih kiselina tokom mehanizma usvajanja fosfora. Međutim, Chouichai i Lee (2012) su primetili višu toleranciju *Zea mais* u odnosu na *Cucurbita pepo* prema istraživanim pesticidima. Brojne studije su takođe pokazale da *Zea mais* poseduje sposobnost da se prilagodi povišenim nivoima organohlornih pesticida, i stoga se može koristiti u svrhe fitoremedijacije (*Somtrakoon i Pratumma, 2012; Blondel i sar., 2017*).

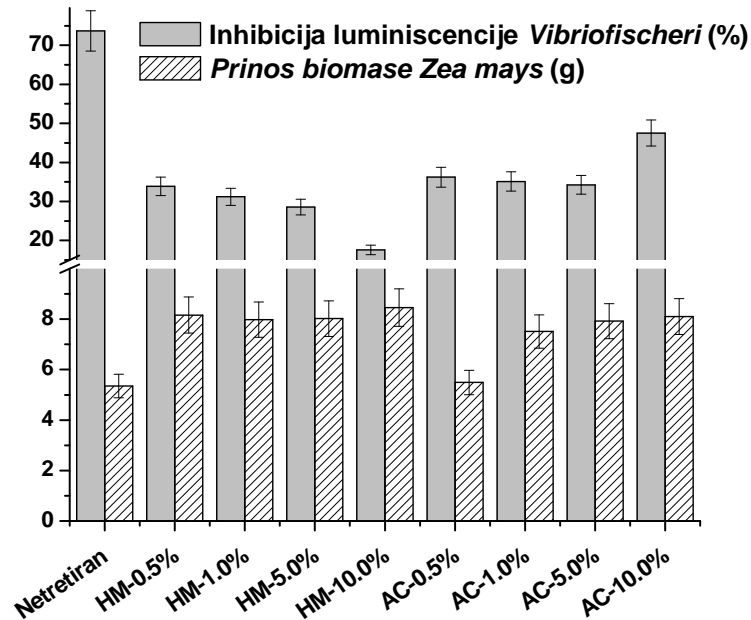
Akumulirana količina jedinjenja u biljnom tkivu nakon 10 dana perioda rasta je bila u skladu sa dobijenim podacima u testu klijavosti. Testovi fitotoksičnosti su pokazali da *Zea mais* akumulira veće količine ispitivanih jedinjenja, dok je *Lactuca sativa* akumulirala najnižu količinu (ispod nivoa detekcije metode) (tabela 4.28). Ovo se može pripisati razlikama u unosu i distribuciji odabranih biljaka (*Mitton i sar., 2016*). Neke prethodne studije su pokazale da se biljke poput kukuruza mogu koristiti u fitoremedijacione svrhe zemljišta kontaminiranih organohlornim jedinjenjima (*Somtrakoon i Pratumma, 2012; Blondel i sar., 2017*). Procenat ispitivanih jedinjenja ekstrahovanih iz sedimenta je uglavnom nizak, do 12% u *Zea mais-u*. To se može pripisati njihovoj hidrofobnosti, nižoj rastvorljivosti u vodi i smanjenoj biodostupnosti zbog dvogodišnjeg perioda starenja kontaminiranog sedimenta. Lindan pokazuje veću količinu akumuliranog jedinjenja u odnosu na pentahlorbenzen, heksahlorbenzen, i alkilovane fenole što se očekuje zbog njihove hidrofobnosti (lindan ima $\log K_{ow} = 3,72$ dok ostala ispitivana jedinjenja imaju $\log K_{ow}$ iznad 5). Zbog više hidrofobnosti ova jedinjenja teže da budu jače vezana za minerale sedimenta i organsku materiju.

4.4.6.2. Toksičnost ispitivanih jedinjenja u sedimentu nakon dodatka ugljeničnih sorbenata

U cilju daljih ispitivanja ispitivao se tretman kontaminiranog sedimenta sa aktivnim ugljem i sa humusom. Tretman sa biougljem nije podvrgnut testovima klijavosti i fitotoksičnosti, zbog ograničene količine dostupnog materijala, međutim svakako eksperimenti imobilizacije su pokazali da je njegova efikasnost bila uporediva sa efikasnošću humusa. Ispitivanja fitotoksičnosti na sedimentu koji je tretiran aktivnim ugljem i humusom su pokazala da tretman nema štetnog uticaja na klijanje semena i rast biljaka *Zea mais*. Netretirani sediment je imao najniži prinos biomase *Zea mais*, pokazujući da ima i najvišu toksičnost (slika 4.16).

U tretiranom sedimentu, *Zea mais* je davao povećanje biomase sa povećanjem doze ugljeničnog sorbenta kao rezultat redukcije toksičnosti usled smanjenja biodostupnosti ispitivanih jedinjenja njihovom imobilizacijom u sedimentu. Međutim, prinos biomase *Zea mais* u sedimentu tretiranom aktivnim ugljem je bio značajno niži od sedimenta tretiranog humusom. Humus se može smatrati organskim đubrivom koje se sastoji od stabilne amorfne organske

materije koja poboljšava karakteristike zemljišta, promovise rast biljaka i ublažava uticaj zagađujućih jedinjenja koja su prisutna u zemljištu. Sa druge strane, aktivni uglj ima izrazito visok potencijal sorpcije ne samo za zagađujuća jedinjenja već i za raspoložive mikro- i makro-nutrijente što može dovesti do redukcije rasta biljaka (Vasilyeva i sar., 2010; Ghosh i sar., 2011; Sopena i sar., 2012).

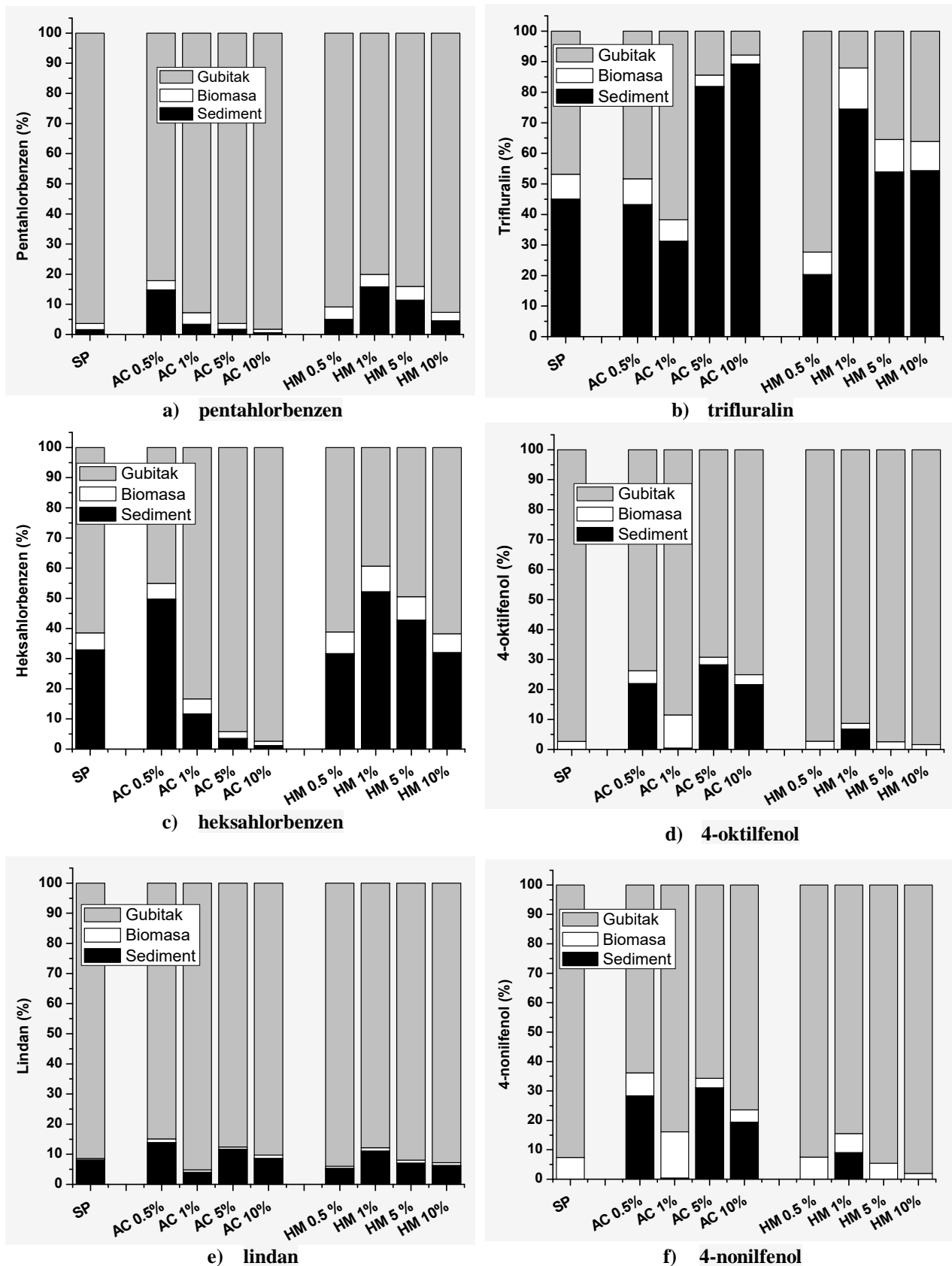


Slika 4.16. Poređenje prinosa biomasa nakon 10 dana i procenta inhibicije luminiscencije *Vibriofischeri* bakterija

Ispitivana inhibicija luminiscencije *Vibriofischeri*-ja je bila je najviša u netretiranom uzorku sedimenta, kao posledica najviše toksičnosti ispitivanih jedinjenja. Inhibicija a samim tim i toksičnost je smanjena sa povećanjem doze humusa u sedimentu. U sedimentu tretiranom sa aktivnim ugljem toksičnost je bila neznatno smanjena sa povećanjem doze sa 0,5% na 5%. Međutim, povećanje doze aktivnog uglja od 5% do 10% rezultiralo je značajnim povećanjem inhibicije luminiscencije *Vibriofischeri*-ja koja je najverovatnije posledica smanjenja sadržaja dostupnih hranljivih materija uzrokovanih jakim kapacitetom sorpcije primenjenog aktivnog uglja. Izvori hranljivih materija, prisustvo više specifičnih stimulirajućih ili inhibirajućih supstanci, uslovi okoline i unutrašnje fiziološko stanje bakterijske ćelije mogu imati uticaj na bioluminiscenciju (Ghosh i sar., 2011; Abbas i sar., 2018).

4.4.6.3. Fitoekstrakcija perzistentnih organskih polutanata u tretiranom sedimentu

Potencijal za dalju dekontaminaciju sedimenta putem fitoekstrakcije ispitivanih jedinjenja je takođe ispitivan pomoću *Zea mais*. Posle 10 dana rasta *Zea mais* u netretiranom sedimentu i sedimentu koji je tretiran sa aktivnim ugljem i humusom biomasa je uzorkovana i određivana je rezidualna koncentracija ispitivanih jedinjenja u sedimentu i u biomasi (slika 4.17).



Slika 4.17. Procentualna distribucija ispitivanih jedinjenja u sedimentu, biomasi i gubitak

Interesantno je napomenuti da su rezidualne koncentracije ispitivanih jedinjenja u sedimentu značajno smanjene (slika 4.17). Razlika između početne koncentracije jedinjenja u sedimentu i akumulirane koncentracije jedinjenja u biomasi i rezidualne koncentracije jedinjenja u sedimentu može se smatrati izgubljenom ili uklonjenom (procesima kao što su sekvestracija, biodegradacija, degradacija ili isparavanje) (Rončević i sar., 2016). U slučaju lindana i pentahlorbenzena oko 90% od početne koncentracije u sedimentu je uklonjeno, i nije bilo razlike između primenjenih ugljeničnih sorbenata. Prethodne studije su pokazale da se lindan može efikasno degradirati i ukloniti iz zemljišta i sedimenta u relativno kratkom vremenskom periodu različitim biljkama kao što su: *Jatropha curcas L.* (Abhilash i sar., 2013), *Vithania somnifera (L.) Dunal* (Abhilash i sar. 2013), *Sesam um indicum L.* (Abhilash i Singh, 2010), *Hardeum vulgare L.*, *Brassica sp.* i *Phaseolus vulgaris L.* (Calvelo Pereira i sar., 2010), i *Spinacia oleracea (Dubei i sar., 2014)*. Nasuprot tome, desorbovana frakcija heksahlorbenzena u sedimentu koji je tretiran humusom je bili su u opsegu od 40% do 60%, i povećanje doze humusa sa 0,5% na 1% dovelo je do zadržavanja veće količine heksahlorbenzena u sedimentu što je dovelo do smanjene biodostupne količine jedinjenja zbog jačeg vezivanja i kompleksiranja sa primenjenom humusnom materijom (Zhang i sar., 2011).

Akumulacija ispitivanih jedinjenja u biljnoj biomasi u netretiranom sedimentu je bila značajno viša nego u sedimentima tretiranim sa humusom i aktivnim ugljem. Povećanje doza sorpcionih agenasa dovelo je do smanjenja količine akumuliranih jedinjenja u biljnoj biomasi. Ovi rezultati su u skladu sa smanjenom ranije opisanom biodostupnošću i dobijenim podacima o toksičnosti (slika 4.16). U slučaju lindana, nije uočena značajna razlika u odnosu na primenjeni agens. Međutim, u slučaju heksahlorbenzena, dodatak aktivnog uglja je dovelo do značajnog smanjenja akumulacije heksahlorbenzena u biljnoj biomasi, posebno kod tretmana gde su primenjivane doze aktivnog uglja od 5% i 10%. To može biti zbog više hidrofobnosti heksahlorbenzena što dovodi do jačeg vezivanja za ugljenični sorbent (Cornelissen i sar., 2005; Dongqiang i Pignatello, 2005; Kubicki, 2006; Vasilyeva i sar., 2010; Ghosh i sar., 2011)

5. Zaključak

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je procena potencijalno biodostupne frakcije odabranih prioritetnih organskih polutanata u sedimentu, ispitivanje biodegradacionog potencijala ovih jedinjenja u sedimentu u različitim uslovima, kao i procena potencijala stabilizacije sedimenta dodatkom ugljeničnih sorpcionih agenasa.

U cilju razvoja metoda za određivanje biodostupnosti odabranih organskih polutanata ispitivane su i optimizovane metode višestepene i jednostepene parcijalne ekstrakcije primenom sledećih hemijskih agenasa: Tenaks smole, XAD-4 smole i rastvora ciklodekstrina (2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina, β -ciklodekstrina i metil- β -ciklodekstrina).

Na osnovu prikazanih rezultata procene biodostupnosti može se zaključiti sledeće:

- Efikasnost primenjenih agenasa za desorpciju odbranih jedinjenja sa sedimenta tokom višestepene ekstrakcije opada sledećim redom XAD-4 > Tenaks > ciklodekstrini.
- Nakon dve godine starenja sa sedimenta se može desorbovati skoro celokupna količina svih analiziranih jedinjenja u sedimentu primenom XAD-4 smole (96,1% - 99,8%).
- Modelovanje kinetike desorpcije pokazalo je da dvočlani kinetički model bolje opisuje desorpciju svih analiziranih jedinjenja sa sedimenta. S obzirom da je dobijena frakcija organskog jedinjenja u domenu brzodesorbujuće organske materije uporediva sa ukupno desorbovanom količinom odabranih jedinjenja, kao i da su dobijene vrednosti za k_{brzi} bile u opsegu od 10^{-1} do 10^1 što je u skladu sa literaturnim podacima za ova jedinjenja.
- Dvočlani kinetički model pokazao je da je optimalno vreme ekstrakcije 24 h, kada je vrednost odnosa F_{brzi} i F_{24h} najbliža vrednosti 1. Desorpcija nakon 24 h uklanja ne samo frakciju organskog jedinjenja u brzo-desorbujućem domenu organske materije, već i deo frakcije koji se nalazi u sporo-desorbujućem domenu, jer su $F_{48h} - F_{144h}$ veći u poređenju od F_{brzi} , pa su dobijeni odnosi manji od 1.
- Jednostepene parcijalne ekstrakcije, nakon 6 h - 24 h, potvrdile su rezultate dobijene višestepenim ekstrakcijama i modelovanjem dobijenih rezultata u slučaju primene smola (Tenaks i XAD-4), gde je postignuta desorpcija odabranih jedinjenja na nivou koji odgovara ukupno desorbovanoj i F_{brzo} frakciji organskih jedinjenja.
- Optimalni agens za procenu biodostupne frakcije odabranih organskih zagađujućih materija sa sedimenta je XAD-4 smola, a optimalno vreme ekstrakcije primenom jednostepenih ekstrakcija je oko 8 h.

Procena biodegradacionog potencijala odabranih prioritetnih organskih zagađujućih materija u sedimentu ispitana je u različitim aerobnim i anaerobnim uslovima uz optimizaciju uslova putem biostimulacije i bioaugmentacije mikroflorom izolovanom iz tri različita sedimenta i dva mulja sa postrojenja za tretman otpadnih voda (aerobni i anaerobni). Rezultati degradacije polutanata pokazali su da:

- Primenjeni uslovi aerobne degradacije ispitivanih prioritetnih organskih zagađujućih supstanci u pogledu primenjenih inokuluma nisu bili efikasni za degradaciju i uklanjanje halogenovanih zagađujućih supstanci u sedimentu. S druge strane, za alkil fenole pokazan je zadovoljavajući aerobni potencijal biološke razgradnje pri čemu su sva četiri inokuluma pokazala sličnu efikasnost.
- Svih šest odabranih jedinjenja poseduju značajan potencijal biodegradacije u anaerobnoj sredini pri čemu u slučaju lindana i trifluralina dolazi do potpunog uklanjanja biodostupne količine jedinjenja primenom sva četiri inokuluma. U slučaju pentahlorbenzena

biodostupna količina uklanja jedino primenom inokuluma anaerobnog mulja sa postrojenja za tretman otpadnih voda. Zadovoljavajući biodegradacioni potencijal alkil fenola u anaerobnim uslovima dobijen je jedino u slučaju primene sedimenta iz kanala Vrbsa i anaerobnog mulja sa postrojenja za tretman otpadnih voda.

Potencijal remedijacije sedimenta dodatkom ugljeničnih materijala ispitan je sa aspekta odabira ugljeničnih sorpcionih agenasa (aktivni ugalj, biougalj i humus); određivanja optimalne količine materijala; ispitivanja dugoročnih i kratkoročnih efekata dodatka ovih agenasa na biodostupnost organskih zagađujućih materija kako bi se ispitaio efekat starenja i toksičnosti dobijenih smeša. Rezultati stabilizacije polutanata u sedimentu pokazuju da:

- Povećanje doze sva tri sorpciona agensa dovodi do povećanja efikasnosti imobilizacije i smanjenja biodostupne frakcije odabranih organskih jedinjenja. Optimalna doza sorpcionog agensa je za aktivni ugalj 1%, za biougalj i humus 5%, pri čemu su dobijene najniže biodostupne frakcije jedinjenja primenom aktivnog uglja.
- Starenjem smeša sedimenta i sorbenata dolazi do daljeg smanjenja biodostupne frakcije svih jedinjenja. Za aktivni ugalj u toku prvih 90 dana nakon čega nema dalje promene biodostupne frakcije. U slučaju biouglja i humusa nakon 90 dana dolazi do neznatnog povećanja biodostupne frakcije svih jedinjenja što bi dalje trebalo ispitati.
- Visoka koncentracija zagađujućih supstanci u netretiranom sedimentu nema štetnog uticaja na klijavost *Zea mais* gde je klijavost nakon 10 dana iznosila 100% zasađenog semena. S druge strane, uočena umerena toksičnost za *Lactuca sativa* i visoka toksičnost za *Cucurbita pepo*, pri čemu je samo 80% i 40% semena proklijalo.
- Sediment koji je tretiran aktivnim ugljem i humusom nije ispoljio štetan uticaj na klijanje semena i rast biljaka *Zea mais*, gde je pokazano da dolazi do povećanja biomase sa povećanjem doze ugljeničnog sorbenta kao rezultat redukcije toksičnosti usled smanjenja biodostupnosti ispitivanih jedinjenja njihovom imobilizacijom u sedimentu.
- Povećanje doza sorpcionih agenasa dovelo je do smanjenja količine akumuliranih jedinjenja u biljnoj biomasi.
- Aktivni ugalj se pokazao kao najefikasniji sorpcioni agens za imobilizaciju odabranih organskih jedinjenja u sedimentu u odnosu na druga dva primenjena agensa biougalj i humus, s obzirom da se maksimalna efikasnost imobilizacije postiže pri nižoj dozi i kraćem vremenu uravnoteženja. Ovo je posledica njegove veće specifične površine od biouglja i humusa, koja igra važniju ulogu u vezivanju zagađujućih supstanci nego sadržaj ugljenika.

Generalno, rezultati ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji pokazali su da se biodostupna frakcija odabranih jedinjenja u sedimentu može efikasno proceniti primenom parcijalne višestepene ekstrakcije sa XAD-4 smolom uz primenu dvočlanog kinetičkog modela, ili primenom osmočasovne jednostepene ekstrakcije. U pogledu izbora optimalne remedijacione tehnike zadovoljavajući rezultati su postignuti: (1) biološkim tretmanom u anaerobnim uslovima, s obzirom na anaerobnu prirodu akvatičnih sedimenata ovo je od izuzetnog značaja za dalji razvoj *in situ* remedijacionih tehnika; i (2) imobilizacijom odabranih jedinjenja u sedimentu primenom aktivnog uglja kao sorbenta pri dozi od 1%. Dodatno, primena druga dva imobilizaciona agensa, biouglja i humusa, je takođe dala zadovoljavajuće rezultate. Međutim, neophodna su opsežnija istraživanja ova dva sorbenta naročito u pogledu dugoročnih efekata.

6. Literatura

1. Abbas, M., Adil, M., Ehtisham-ul-Haque, S., Munir, B., Yameen, M., Ghaffar, A., Shar, G.A., Asif Tahir, M., Iqbal, M., 2018. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Science of the Total Environment* **626**, 1295-1309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>.
2. Abel, S., Nybom, I., Mäenpää, K., Hale, E.S., Cornelissen, G., and Akkanen, J. 2017. Mixing and capping techniques for activated carbon based sediment remediation - efficiency and adverse Effects for *Lumbriculus variegatus*, *Water Research* **114**,104-112
3. Abhilash, P.C., Singh, B., Srivastava, P., Schaeffer, A., Singh, N., 2013. Remediation of lindane by *Jatropha curcas* L: Utilization of multipurpose species for rhizoremediation. *Biomass & Bioenergy* **51**, 189-193. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.01.028>.
4. Abhilash, P.C., Singh, N., 2010. Effect of Growing *Sesamum Indicum* L. on enhanced dissipation of lindane (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane) from soil. *International Journal of Phytoremediation* **12**, 440-453. <https://doi.org/10.1080/15226510903213944>.
5. Aboul-Kassim, T.A.T., Simoneit, B.R.T., 2001. *The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant-Solid Phase Interaction Mechanisms, Chemistry and Modeling*. Springer-Verlag, Berlin
6. Accornero, A., Picon, P., de Bovee, F., 2002. Biogeochemical transformations of dissolved organic matter at the sediment–water interface: results from in situ incubations within benthic chambers. *Oceanologica Acta* **25**, 171–178.
7. Adrian, L., Gorisch, H., 2002. Microbial transformation of chlorinated benzenes under anaerobic conditions. *Research in Microbiology* **153**, 131-137.
8. Agarwal, S., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D., 2007. In situ technologies for reclamation of PCB contaminated sediments: current challenges and research thrust areas. *Journal of Environmental Engineering* **133**, 1075–1078.
9. Agnello, A.C., Bagard, M., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Huguenot, D., 2016. Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons cocontaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation. *Science of the Total Environment* **563-564**, 693–703
10. Ahluwalia, D., Goyal, D., 2006. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* **98**(12), 2243-2257.
11. Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review, *Chemosphere* **99**, 19–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
12. Ahmady-Asbchin, S., Andre's, Y., Gerente, C., Le Cloirec P., 2008. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology* **99**, 6150-6155.
13. Alexander, M. 2000. Aging, bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science & Technology* **34** (20), 4259–4265.
14. Alexander, R.R., Alexander, M., 2000. Bioavailability of Genotoxic Compounds in Soils. *Environmental Science & Technology* **34**(8), 1589–1593. DOI: 10.1021/es991120d
15. Allen-King, R.M., Grathwohl, P., Ball, W.P., 2002. New modelling paradigms for sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources* **25**, 985-1016.

16. Alvarez, A., Benimeli, C.S., Saez, J.M., Giuliano, A., Amoroso, M.J., 2015. Lindane removal using *Streptomyces* strains and maize plants: a biological system for reducing pesticides in soils. *Plant and Soil* **395**, 401-413. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2575-5>.
17. Alvarez, A., Yanez, M.L., Benimeli, C.S., Amoroso, M.J., 2012. Maize plants (*Zea mays*) root exudates enhance lindane removal by native *Streptomyces* strains. *International Biodeterioration and Biodegradation* **66**, 14-18. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.10.001>.
18. Anisuzzaman, S.M., Joseph, C., Taufiq-Yap, Y.H., Krishnaiah, D., Tay, V.V., 2015. Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. *Journal of King Saud University – Science* **27**, 318–330.
19. Anon, 2009. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance penoxsulam, EFSA Scientific Report. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.343r>
20. Antizar-Ladislao, B., Lopez-Real, J., Beck, A.J., 2005. In-vessel composting-bioremediation of aged coal tar soil: effect of temperature and soil/green waste amendment ratio. *Environment International* **31**, 173–178.
21. Arnold, D.L., Moodie, C.A., Charbonneau, S.M., Grice, H.C., McGuire, P.F., Bryce, F.R., Collins, B.T., Zawidzka, Z.Z., Krewski, D.R., Nera, E.A., Munro, I.C., 1985. Long-term toxicity of hexachlorobenzene in the rat and the effect of dietary vitamin A. *Food and Chemical Toxicology* **23**, 779-793.
22. Arvanitoyannis, I.S., Kassaveti, A., Stefanatos, S., 2007. Current and potential uses of thermally treated olive oil waste. *International Journal of Food Science & Technology* **42**, 852–867.
23. Ashraf, M.A., 2017. Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge. *Environmental Science and Pollution Research* **24**, 4223-4227. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5225-9>.
24. Atkinson R., 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* **24**, 1–41.
25. Aufdenkampe, A.K., Hedges, J.I., Richey, J.E., Krusche, A.V., Llerena, C.A., 2001. Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin. *Limnology and Oceanography* **46**, 1921–1935.
26. Bailey, R.E., Wijk, D.V., Thomas, P.C., 2009. Sources and prevalence of pentachlorobenzene in the environment. *Chemosphere* **75**, 555–564.
27. Balba, M.T., Al-Awadhi, N., Al-Daher, R., 1998. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. *Journal of Microbiological Methods* **32**, 155–164.
28. Balch, G., Metcalfe, C., 2006. Developmental effects in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to nonylphenol ethoxylates and their degradation products, *Chemosphere* **62**, 1214–1223. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.100.
29. Baldassari, L. T., Abate, V., Alivernini, S., Battistelli, C. L., Carasi, S., Casella, M., Iacovella, N., Iamiceli, A. L., Indelicato, A., Scarcella, C., La Rocca, C., 2007. A study on PCB, PCDD/PCDF industrial contamination in a mixed urban-agricultural area significantly affecting the food chain and the human exposure, Part I: Soil and feed. *Chemosphere*, **67**, 1822–1830.
30. Barajas & Associates, Inc., Final Feasibility Study Report for Parcel F. HuntersPoint Shipyard, San Francisco, California, 2008.
31. Barber, J., Sweetman, A., Jones, K., 2005. Hexachlorobenzene - Sources, environmental fate and risk characterisation, *Euro chlor*, Science Dossiers, 1-120.

32. Beckingham, B., Ghosh, U. 2011. Field-scale reduction of PCB bioavailability with activated carbon amendment to river sediments. *Environmental Science & Technology* **45**, 10567–10574.
33. Benimeli, C.S., Fuentes, M.S., Abate, C.M., Amoroso, M.J., 2008. Bioremediation of lindane-contaminated soil by *Streptomyces* sp. M7 and its effects on *Zea mays* growth. *International Biodeterioration and Biodegradation* **61**, 233-239. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.09.001>.
34. Bernhardt, C., Derz, K., Kordel, W., Tertytze, K., 2013. Applicability of non-exhaustive extraction procedures with Tenax and HPCD. *Journal of Hazardous Materials* **261**, 711–717.
35. Beurskens, J.E.M., de Wolf, J., Van den Heuvel, H., 1993. High levels of chlorinated aromatic compounds in deep Rhine sediments with special reference to microbial transformations. *Land Degradation Rehab.* **b**, 367-371.
36. Blondel, C., Briset, L., Legay, N., Arnoldi, C., Poly, F., Clément, J.C., Raveton, M., 2017. Assessing the dynamic changes of rhizosphere functionality of *Zea mays* plants grown in organochlorine contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* **331**, 226-234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.056>.
37. Brahusi, F., Doerfler, U., Schroll, R., Munch, J.C., 2004. Stimulation of reductive dechlorination of hexachlorobenzene in soil by inducing the native microbial activity. *Chemosphere* **55**, 1477–1484.
38. Brehm, M., Schu, G., Adrian, L., 2015. Anaerobic Microbial Transformation of Halogenated Aromatics and Fate Prediction Using Electron Density Modeling. *Environmental Science & Technology* **49**(10), 6018–6028. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00303>
39. Brennan, A., Moreno Jimenez, E., Albuquerque, J.A., Knapp, C.W., Switzer, C., 2014. Effects of biochar and activated carbon amendment on maize growth and the uptake and measured availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and potentially toxic elements (PTEs). *Environmental Pollution* **193**, 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.016>.
40. Bridges, T.S., Gustavson, K.E., Schroeder, P., Ells, S.J., Hayes, D., Nadeau, S.C. Palermo, M.R., Patmont, C., 2010. Dredging processes and remedy effectiveness: relationship to the 4 rs of environmental dredging, *Integrated Environmental Assessment and Management* **6**(4) 619–630.
41. Bullard, R. Wensink, S., 2015. Moore, Sustainable Sediment Remediation, Technical Report TR-NAVFAC EXWC-EV-1515
42. Cabral, J.R., Shubik, P., Mollner, T., Raitano, F., 1977. Carcinogenic activity of hexachlorobenzene in hamsters. *Nature* **269**, 510-511.
43. Cachada, A., Pereira, R., Ferreira da Silva, E., Duarte, A.C., 2014. The prediction of PAHs bioavailability in soils using chemical methods: state of the art and future challenges. *Science of the Total Environment* **472**, 463-480.
44. Cai, B., Ma, J., Yan, G., Dai, X., Li, M., Guo, S., 2016. Comparison of phytoremediation, bioaugmentation and natural attenuation for remediating saline soil contaminated by heavy crude oil. *Biochemical Engineering Journal* **112**, 170–177.
45. Calderon, M.J., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Moreno, F., Movilidad de trifluralina en laboreo tradicional y de conservación. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*. Eds. R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascón: 1999. Tenerife. 83-88.

46. Calvelo Pereira, R., Monterroso, C., Macías, F., 2010. Phytotoxicity of hexachlorocyclohexane: Effect on germination and early growth of different plant species. *Chemosphere* **79**, 326-333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.035>.
47. Cam, C., Nigogosyan, G., 1963. Acquired toxic porphyria cutanea tarda due to hexachlorobenzene: report of 348 cases caused by this fungicide. *Journal of the American Medical Association* **183**, 88-91.
48. Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B., Harris W., 2011. Simultaneous Immobilization of Lead and Atrazine in Contaminated Soils Using Dairy-Manure Biochar. *Environmental Science & Technology* **45**(11), 4884-4889
49. Carrier, M., Hardie, A.G., Uras, Ü., Görgens, J., Knoetze, J.H., 2012. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **96**, 24–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.016>.
50. Carrizo, D., Grimalt J.O., Ribas-Fito, N., Torrent, M., Sunyer, J., 2008. Pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, and pentachlorophenol in children's serum from industrial and rural populations after restricted use. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **71**, 260–266.
51. Carroll, K.M., Harkness, M.R., Bracco, A.A., Balcarcel, R.R., 1994. Application of permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson River sediments. *Environmental Science and Technology* **28**, 253-258.
52. Cerniglia, C., Sutherland, J. B., 2001. Fungi in Bioremediation, G.M. Gadd, Ed., British Mycological Society, Cambridge University Press, Cambridge, 136–187.
53. Chai, Y., Currie, R.J., Davis, J.W., Wilken, M., Martin, G.D., Fishman, V.N., Ghosh, U., 2012. Effectiveness of Activated Carbon and Biochar in Reducing the Availability of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in Soils, *Environmental Science & Technology* **46**, 1035–1043.
54. Chai, Y., Davis, J.W., Saghir, S.A., Qiu, X., Jr, R.A.B., Bartels, M.J., 2008. Effects of aging and sediment composition on hexachlorobenzene desorption resistance compared to oral bioavailability in rats. *Chemie Ingenieur Technik* **72**, 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.025>
55. Chang, B.V., Yu, C.H., Yuan, S.Y., 2004. Degradation of nonylphenol by anaerobic microorganisms from river sediment, *Chemosphere* **55**, 493–500.
56. Chen, M. i Hur, J., 2015. Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review, *Water Research* **79**, 10-25. doi: 10.1016/j.watres.2015.04.018.
57. Chen, M., Lee, J.H., Hur, J., 2015. Effects of sampling methods on the quantity and quality of dissolved organic matter in sediment pore waters as revealed by absorption and fluorescence spectroscopy. *Environmental Science and Pollution Research* **22**, 14841–14851.
58. Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D., Zhang, J., 2015. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances* **33** (6), 745–755.
59. Chi, J, Liu, H. 2016. Effects of biochars derived from different pyrolysis temperatures on growth of *Vallisneria spiralis* and dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Ecological Engineering* **93**, 199–206.

60. Chiavola, A., Baciocchi, R., Gavasci, R., 2010. Biological treatment of PAH-contaminated sediments in a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials* **184**, 97–104, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.010>.
61. Chiou, C.T., Kile, D.E., Rutherford, D.W., Sheng, G., Boyd, S.A., 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity. *Environmental Science and Technology* **34**, 1254–1258.
62. Cho, Y.M., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Grossman, A., Ray, G., Tomaszewski, J.E., Smithenry, D.W., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2009. Field application of activated carbon amendment for in-situ stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment. *Environmental Science & Technology* **43**, 3815–3823.
63. Cho, Y.M., Smithenry, D.W., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2007. Field methods for amending marine sediment with activated carbon and assessing treatment effectiveness. *Marine Environmental Research* **64**, 541–555.
64. Cho, Y.M., Werner, D., Choi, Y., Luthy, R.G., 2012. Long-term monitoring and modeling of the mass transfer of polychlorinated biphenyls in sediment following pilot-scale in-situ amendment with activated carbon. *Journal of Contaminant Hydrology* **129–130**, 25–37.
65. Choi, Y., Cho, Y.M., Gala, W.R., Luthy, R.G., 2013. Measurement and modeling of activated carbon performance for the sequestration of parent-and alkylated-polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-impacted sediments. *Environmental Science & Technology* **47**, 1024–1032.
66. Choi, Y., Cho, Y.M., Luthy, R.G., 2014. In situ sequestration of hydrophobic organic contaminants in sediments under stagnant contact with activated carbon. 1. Column studies. *Environmental Science & Technology* **48**, 1835–1842.
67. Choi, Y., Cho, Y.M., Luthy, R.G., Werner, D., 2016. Predicted effectiveness of in-situ activated carbon amendment for field sediment sites with variable site- and compound-specific characteristics. *Journal of Hazardous Materials* **301**, 424–432.
68. Choi, Y., Cho, Y.M., Werner, D., Luthy, R.G., 2014. In situ sequestration of hydrophobic organic contaminants in sediments under stagnant contact with activated carbon. 2. Mass transfer modeling. *Environmental Science & Technology* **48**, 1843–1850.
69. Chouychai, W., Lee, H., 2012. Phytotoxicity assay of crop plants to lindane and alpha-endosulfan contaminants in alkaline Thai soil. *International Journal of Agriculture and Biology* **14**, 734–738.
70. Chung, N., Alexander, M., 1998. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils. *Environmental Science & Technology* **32**, 855–860.
71. Colton, J., 2010. Pier 53-55 Sediment Cap and Enhanced Natural Recovery Area Remediation Project, 2002 Data and Final Report. Elliot Bay / Duwamish Restoration Program Panel, Panel Publication 43.
72. Cooper, M.T., Porter, T.D., 2000. Mutagenicity of nitrosamines in methyltransferase-deficient strains of *Salmonella typhimurium* coexpressing human cytochrome P450 2E1 and reductase. *Mutation Research* **454**, 45–52.
73. Cornelissen, G., Govers, H.A.J., van Noort, P.A.M., 1997. Desorption kinetics of chlorobenzenes, PAHs and PCBs: sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* **16**, 1351–1357.
74. Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T., Jonker, M., Koelmans, A., Van Noort, P., 2005. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in

Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science & Technology* **39**(18), 6881–6895.

75. Cornelissen, G., Krusa, M.E., Breedveld, G.D., Eek, E., Oen, A.M.P., Arp, H.P.H., Raymond, C., Samuelsson, G., Hedman, J.E., Stokland, O., Gunnarsson, J.S. 2011. Remediation of contaminated marine sediment using thin-layer capping with activated carbon—a field experiment in Trondheim Harbor, Norway. *Environmental Science & Technology* **45**, 6110–6116.

76. Cornelissen, G., Martinsen, V., Shitumbanuma, V., Alling, V., Breedveld, G.D., Rutherford, D.W., Sparrevik, M., Hale, S.E., Obia, A., Mulder, J., 2013. Biochar effect on maize yield and soil characteristics in five conservation farming sites in Zambia. *Agronomy* **3**, 256–274. <http://dx.doi.org/10.3390/agronomy3020256>.

77. Cornelissen, G., Rigtering, H., Ferdinandy, M.M.A., Noort, P.C.M., 1998. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environmental Science and Technology* **32**, 966–970.

78. Cornelissen, G., Rigterink, H., ten Hulscher, D.E.M., Vrind, B.A., van Noort, P.C.M., 2001. A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**, 706–711.

79. Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Covers, H.A.J., 1998. Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents. *Environmental Science & Technology* **32**, 3124–3131. <https://doi.org/10.1021/es970976k>

80. Corvini, P.F.X., Schäffer, A., Schlosser, D., 2006. Microbial degradation of nonylphenol and other alkylphenols—our evolving view. *Applied Microbiology and Biotechnology* **72**, 223–243. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0476-5>

81. Coulon, F., Al Awadi, M., Cowie, W., Mardlin, D., Pollard, S., Cunningham, C., Risdon, G., Arthur, P., Semple, K.T., Paton, G.I., 2010. When is a soil remediated? Comparison of biopiled and windrowed soils contaminated with bunker-fuel in a full-scale trial. *Environmental Pollution* **158**, 3032–3040. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.001>.

82. Council Directive of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community (76/464/EEC), Official Journal OJ L 129, 18.5.1976.

83. Council Directive of 23 December 1991 standardizing and rationalizing of certain Directives relating to the environment (91/692/EEC)

84. Croom, E.L., Shafer, T.J., Evans, M.V., Mundy, W.R., Eklund, C.R., Johnstone, A.F., Mack, C.M., Pegram, R.A., 2015. Improving in vitro to in vivo extrapolation by incorporating toxicokinetic measurements: a case study of lindane-induced neurotoxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology* **283**, 9–19.

85. Cui, X., Mayer, P., Gan, J., 2013. Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: Principles, operations, and limitations. *Environmental Pollution* **172**, 223–234. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.09.013>

86. Cuyper, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., Rulkens, W., 2002. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere* **46**, 1235–1245.

87. Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere* **58**, 1049–1070.

88. Dalmacija, B., 2012. Parametri kvaliteta vode i sedimenta i tumačenje standard (imisioni standardi), Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine

89. Das, P., Datta, R., Makris, K.C., Sarkar, D., 2010. Vetiver grass is capable of removing TNT from soil in the presence of urea. *Environmental Pollution* **158**, 1980-1983. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.011>.

90. Directive 2006/11/EC on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community

91. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing, 2008/105/EC – EQSD

92. de Weert, J., de la Cal, A., van den Berg, H., Murk, A., Langenhoff, A., Rijnaarts, H., Grotenhuis, T., 2008. Bioavailability and biodegradation of nonylphenol in sediment determined with chemical and bioanalysis. *Environmental Toxicology and Chemistry* **27**, 778–785.

93. De Wildeman, S., Verstraete, W., 2003. The quest for microbial reductive dechlorination of C 2 to C 4 chloroalkanes is warranted. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **61** (2), 94-102.

94. Declaration of the United Nations Conference on the Human Environment Stockholm 1972

95. Deng, H., Feng, D., He, J. X., Li, F. Z., Yu, H. M., Ge, C., 2017. Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. *Journal of Ecological Engineering* **99**, 381-390.

96. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafli M., 2008. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 1–31.

97. Deuber, R., Botânica das plantas daninhas. In: DEUBER, R. Ciência das plantas daninhas. Jaboticabal: FUNEP, 1992.

98. Directive 2013/39/EU of the European parliament and of the Council, Official Journal of the European Union, 1-17. DOI:10.1021/es050191b

99. Dongqiang, Z., Pignatello, J., 2005. Characterization of Aromatic Compound Sorptive Interactions with Black Carbon (Charcoal) Assisted by Graphite as a Model. *Environmental Science & Technology* **39**, 2333-2041. <https://doi.org/10.1021/es0491376>.

100. Doumer, M.E., Rigol, A., Vidal, M., Mangrich, A.S., 2016. Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by biochars. *Environmental Science and Pollution Research* **23**, 2684–2692. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-5486-3>.

101. Duan, T.H., Adrian, L., 2013. Enrichment of hexachlorobenzene and 1,3,5-trichlorobenzene transforming bacteria from sediments in Germany and Vietnam. *Biodegradation* **24**, 513–520. <https://doi.org/10.1007/s10532-012-9607-0>

102. Dubey, R.K., Tripathi, V., Singh, N., Abhilash, P.C., 2014. Phytoextraction and dissipation of lindane by *Spinacia oleracea* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **109**, 22-26. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.07.036>.

103. Ehlers, G.A., Loibner, A.P., 2006. Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: a review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution* **141**(3), 494-512.

- 104.**Eibisch, N., Schroll, R., Fuß, R., 2015. Effect of pyrochar and hydrochar amendments on the mineralization of the herbicide isoproturon in an agricultural soil. *Chemosphere*, **134**, 528-535.
- 105.**Elcey, C.D., Kunhi, A.A.M., 2010. Substantially Enhanced Degradation of Hexachlorocyclohexane Isomers by a Microbial Consortium on Acclimation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **58**, 1046–1054. <https://doi.org/10.1021/jf9038259>
- 106.**Environmental Protection Agency (2010b) Lindane, hexachlorocyclohexane (technical grade), and other hexachlorocyclohexane isomers, National Toxicology Program
- 107.**EPA, Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites, EPA-540-R-05-012, OSWER 9355.0-85. 2005 <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/epa-contaminated-sed-remediation-guidance.pdf>.
- 108.**Eriksson, J., Frankki, S., Shchukarev, A., Skyllberg, U., 2004. Binding of 2,4,6-trinitrotoluene, aniline, and nitrobenzene to dissolved and particulate soil organic matter. *Environmental Science & Technology* **38**, 3074–3080
- 109.**European Chemicals Agency, SVHC Support Document for 4-Nonylphenol, branched and linear, ethoxylated, 2013. <https://echa.europa.eu/documents/10162/9af34d5f-cd2f-4e63-859c-529bb39da7ae>
- 110.**Fang, J., Zhan, L., Ok, Y.S., Gao, B., 2017. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **57**, 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>.
- 111.**Ficko, S.A., Rutter, A., Zeeb, B.A., 2010. Potential for phytoextraction of PCBs from contaminated soils using weeds. *Science of the Total Environment* **408**, 3469-3476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.036>.
- 112.**Fraser, B., 2010. High-tech charcoal fights climate change. *Environmental Science & Technology* **44**, 548–549. <http://dx.doi.org/10.1021/es903696x>.
- 113.**FRTR, 2012. Remediation technologies screening matrix and reference guide version 4.0 – remediation technology. Federal Remediation Technologies Roundtable, Washington, DC
- 114.**Futagami, T., Goto, M., Furukawa, K., 2008. Biochemical and genetic bases of dehalorespiration. *Chemical Record* **8** (1), 1-12.
- 115.**Gabriel, F.L.P., Heidlberger, A., Rentsch, D., Giger, W., Guenther, K., Kohler, H.E., 2005. A Novel Metabolic Pathway for Degradation of 4-Nonylphenol Environmental Contaminants by *Sphingomonas xenophaga* Bayram. *Journal of Biological Chemistry* **280**, 15526–15533. <https://doi.org/10.1074/jbc.m413446200>
- 116.**Gabriel, F.L.P., Routledge, E.J., Heidlberger, A., Rentsch, D., Guenther, K., Giger, W., Sumpter, J.P., Kohler, H.P.E., 2008. Isomer-specific degradation and endocrine disrupting activity of nonylphenols, *Environmental Science & Technology* **42**, 6399–6408. doi:10.1021/es800577a
- 117.**Gach, P.C., Karty, J.A., Peters, D.G., 2008. Catalytic reduction of hexachlorobenzene and pentachlorobenzene by cobalt(I) salen electrogenerated at vitreous carbon cathodes in dimethylformamide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **612**, 22–28.
- 118.**Garriott, M.L., Adams, E.R., Probst, G.S., Emmerson, J.L., Oberly, T.J., Kindig, D.E.F., Neal, S.B., Bewsey, B.J., Rexroat, M.A., 1991. Genotoxicity studies on the preemergence herbicide Trifluralin. *Mutation Research* **260**, 187–193.
- 119.**Gauden, P.A., Szmeczig-Gauden, E., Rychlicki, G., Duber, S., Garbacz, J.K., Buczkowski, R., 2006. Changes of the porous structure of activated carbons applied in a filter bed pilot operation. *Journal of Colloid and Interface Science* **295**, 327–347.

120. Ghabbour, A. E., Davies, G., 2001. Humic substances. *Royal Society of Chemistry*
121. Ghanem, A., D’Orazio, V., Senesi, N. 2010. Phytotoxicity assay of selected plants to Pyrene contaminated soil, 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1-6 August 2010, Brisbane, Australia
122. Ghattas, A., Fischer, F., Wick, A., Ternes, T., 2017. Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment. *Water Research* **116**, 268-295.
123. Ghosh, U., Luthy, R.G., Cornelissen, G., Werner, D., Menzie, C.A., 2011. In-situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management. *Environmental Science & Technology* **45**, 1163-1168. <https://doi.org/10.1021/es102694h>.
124. Gillespie, I.M., Philp, J.C., 2013. Bioremediation, an environmental remediation technology for the bioeconomy. *Trends in Biotechnology* **31** (6), 329–332.
125. Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Riedel, G., Kwon, S., Landis, R., Brown, S.S., Menzie, C.A., Ghosh, U., 2013. Activated Carbon Mitigates Mercury and Methylmercury Bioavailability in Contaminated Sediments. *Environmental Science and Technology* **47**, 13001–13010.
126. Gomez-Eyles, J.L., Jonker, M.T.O., Hodson, M.E., Collins, C.D., 2011. Passive samplers provide a better prediction of PAH bioaccumulation in earthworms and plant roots than exhaustive mild solvent, and cyclodextrin extractions. *Environmental Science & Technology* **46**, 962-969.
127. Gomez-Eyles, J.L., Yupanqui, C., Beckingham, B., Riedel, G., Gilmour, C., Gosh, U., 2013. Evaluation of Biochars and Activated Carbons for In Situ Remediation Of Sediments Impacted With Organics, Mercury, And Methylmercury. *Environmental Science & Technology* **47**(23), 13721-13729. DOI:10.1021/es403712q
128. Greenberg, M.S., Burton, A.G. Jr., Landrum, P.F., Leppanen, M.T., Kukkonen, J.V.K., 2005. Desorption kinetics of fluoranthene and trifluralin from lake Huron and lake Erie, USA, sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **24**, 31–39.
129. Gregoraszczyk, E., Ptak, A., Karpeta, A., Fiedor E., Wróbel A., Milewicz T., Falandysz J., 2012. Hexachlorobenzene and pentachlorobenzene accumulation, metabolism and effect on steroid secretion and on CYP11A1 and CYP19 expression in cultured human placental tissue. *Reprod Toxicol* **43**, 102–110.
130. Grover, R., Wolt, J.D., Cessna, A.J., Schiefer, H.B. 1997. Environmental fate of trifluralin. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **153**, 1-64.
131. Guillén-Jiménez, F.D.M., Cristiani-Urbina, E., Cancino-Díaz, J.C., Flores-Moreno, J.L., Balagan-Huerta, B.E., 2012. Lindane biodegradation by the *Fusarium verticillioides* AT-100 strain, isolated from *Agave tequilana* leaves: kinetic study and identification of metabolites. *Int Biodet Biodeg* **74**, 36–47.
132. Gunasekara, A.S., Xing, B., 2003. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. *Journal of Environmental Quality* **32**, 240-246.
133. Guo, L., Bicki, T.J., Felsot, A.S., Hinesly, T.D., 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. *Journal of Environmental Quality*, **22**(1), 186-194.
134. Guo, L., Bicki, T.J., Hinesly, T.D., Felsot, A.S., 1991. Phytotoxicity of atrazine and alachlor in soil amended with sludge, manure and activated carbon. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **26**(5-6), 513-527.

- 135.**Guo, X., Huang, J., Lu, Y., Shan, G., Li, Q., 2016. The influence of flue gas desulphurization gypsum additive on characteristics and evolution of humic substance during cocomposting of dairy manure and sugarcane pressmud. *Bioresource Technology* **219**, 169–174.
- 136.**Guo, X., Liu, H., Wu, S., 2019. Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions *Science of the Total Environment* **662**, 501–510
- 137.**Gustafsson, O., Bucheli, T. D., Kukulska, Z., Andersson, M., Largeau, C., Rouzard, J. N., Reddy, C. M., Eglinton, T. I. 2001. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 881-890.
- 138.**Haggbloom, M.M., Rivera, M.D., Young, L.Y., 1993. Influence of alternative electron acceptors on the anaerobic biodegradability of chlorinated phenols and benzoic acids. *Applied and Environmental Microbiology* **59** (4), 1162-1167.
- 139.**Haggbloom, M.M., Young, L.Y., 1990. Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction. *Applied and Environmental Microbiology* **56** (11), 3255-3260.
- 140.**Hakala, J.A., Chin, Y.P., 2010. Abiotic Reduction of Pendimethalin and Trifluralin in Controlled and Natural Systems Containing Fe(II) and Dissolved Organic Matter. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**, 12840–12846.
- 141.**Hale, S., Hanley, K., Lehmann, J., Zimmerman, A., Cornelissen, G., 2011. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar. *Environmental Science & Technology* **45**, 10445–10453. <http://dx.doi.org/10.1021/es202970x>.
- 142.**Hallin, I.L., Douglas, P., Doerr, S.H., Matthews, I., Brzant, R., Charbonneau, C., 2017, The potential of biochar to remove hydrophobic compounds from model sandy soils, *Geoderma* **285**, 132–140.
- 143.**Harmsen, J., 2007. Measuring bioavailability: from a scientific approach to standard methods. *J. Environ. Qual.* **36**, 1420–1428.
- 144.**Hartnik, T., Jensen, J., Hermens, J.L.M., 2008. Nonexhaustive β -cyclodextrin extraction as a chemical tool to estimate bioavailability of hydrophobic pesticides for earthworms. *Environmental Science & Technology* **42**, 8419–8425. <https://doi.org/10.1021/es8008908>
- 145.**He, J., Robrock, K.R., Alvarez-Cohen, L., 2006. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Environmental Science & Technology* **40** (14), 4429-4434.
- 146.**He, W., Jung, H., Lee, J., Hur, J., 2015. Differences in spectroscopic characteristics between dissolved and particulate organic matters in sediments: Insight into distribution behavior of sediment organic matter, *Science of The Total Environment* **547**, 1-8
- 147.**Herve, C., de Franco, P.O., Groisillier, A., Tonon, T., Boyen, C., 2008. New members of the glutathione transferase family discovered in red and brown algae. *The Biochemical journal* **412**(3),535-544.
- 148.**Hilber, I., Bucheli, T.D., 2010. Activated Carbon Amendment to Remediate Contaminated Sediments and Soils: A Review, *Global NEST Journal* **12**(3), 305-317.
- 149.**Hilber, I., Bucheli, T.D., Wyss, G.S., Schulin, R., 2009. Assessing the phytoavailability of dieldrin residues in charcoal-amended soil using tenax extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **57**, 4293-4298. <https://doi.org/10.1021/jf900224e>.
- 150.**Hiraishi, A., 2008. Biodiversity of dehalorespiring bacteria with special emphasis on polychlorinated biphenyl/dioxin dechlorinators. *Microbes and Environments* **23** (1), 1-12.

151. Hoa Duan, T., Adrian, L., 2013. Enrichment of hexachlorobenzene and 1,3,5-trichlorobenzene transforming bacteria from sediments in Germany and Vietnam, *Biodegradation*, 24(4):513-520, DOI 10.1007/s10532-012-9607-0

152. Holliger, C., Schraa, G., Stams, A.J., Zehnder, A.J.B., 1992. Enrichment and properties of an anaerobic mixed culture reductively dechlorinating 1,2,3- trichlorobenzene to 1,3-dichlorobenzene. *Applied and Environmental Microbiology* **58**, 1636-1644.

153. Hong, P.K.A., Nakra, S., Kao, C.M.J., Hayes, D.F., 2008. Pressure-assisted ozonation of PCB and PAH contaminated sediments. *Chemosphere* **72**, 1757–1764.

154. <https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/web/html/priority.html>

155. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

156. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2018-title40-vol31/xml/CFR-2018-title40-vol31-part423.xml>

157. Hua, S., Gong, J.-L., Zeng, G.-M., Yao, F.-B., Guo, M., Ou, X.-M., 2017. Remediation of organochlorine pesticides contaminated lake sediment using activated carbon and carbon nanotubes. *Chemosphere* **177**, 65-76. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.133>.

158. Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic matter by soils and sediments. *Applied Geochemistry* **18**, 955-972.

159. Hurel, C., Tanez, M., Volpi Ghirardini, A., Libralato, G., 2017. Effects of mineral amendments on trace elements leaching from pre-treated marine sediment after simulated rainfall events. *Environmental Pollution* **220**, 364–374.

160. ISO 11277:2009 Soil quality - Determination of particle size distribution in mineral soil material - Method by sieving and sedimentation

161. ISO/DIS 17402, I.D, Soil Quality, Guidance for the Selection and Application of Methods for the Assessment of Bioavailability of Contaminants in Soil and Soil Materials, ISO 2006.

162. Ito, K., Takagi, K., Iwasaki, A., Tanaka, N., Kanesaki, Y., Martin-Laurent, F., Igimi, S., 2017. Identification of the HCB Gene Operon Involved in Catalyzing Aerobic Hexachlorobenzene Dechlorination in *Nocardioides* sp. Strain PD653. *Appl. Environ. Microbiol.* **83**, 1–18. <https://doi.org/10.1128/aem.00824-17>

163. ITRC. 2014. Contaminated Sediments Remediation, Remedy Selection for Contaminated Sediments. August 2014.

164. IUCLID (1996) International Uniform Chemical Information database, EC

165. Jambor, T., Greifova, H., Kovacik, A., Kovacikova, E., Tvrda, E., Forgacs, Z., Massanyi, P., Lukac, N., 2018. Parallel. Effect of 4-octylphenol and cyclic adenosine monophosphate (cAMP) alters steroidogenesis, cell viability and ROS production in mice Leydig cells. *Chemosphere*, **199**, 747-754.

166. Janssen, E.M.L., Beckingham, B.A., 2013. Biological Responses to Activated Carbon Amendments in Sediment Remediation, *Environmental Science & Technology* **47**, 7595–7607.

167. Janssen, E.M.L., Croteau, M.N., Luoma, S.N., Luthy, R.G., 2010. Measurement and modeling of polychlorinated biphenyl bioaccumulation from sediment for the marine polychaete *Neanthes arenaceodentata* and response to sorbent amendment. *Environmental Science & Technology* **44**, 2857–2863.

168. Jersak, J., Göransson, G., Ohlsson, Y., Larsson, L., Flyhammar, P., Lindh, P., 2016. In-situ capping of contaminated sediments. Sediment remediation technologies: A general overview. *SGI Publication 30-3E*, Swedish Geotechnical Institute, SGI, Linköping.

169. Jiang, L., Wang, Q., Liu, H., Yao, J., 2015. Influence of Degradation Behavior of Coexisting on the Anaerobic Reductive Dechlorination of Hexachlorobenzene in Dye Plant Contaminated Soil. *Water Air and Soil Pollution* **226**(9), 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2559-3>
170. Josko, I., Oleszczuk, P., Pranagal, J., Lehmann, J., Xing, B., Cornelissen, G., 2013. Effect of biochars, activated carbon and multiwalled carbon nanotubes on phytotoxicity of sediment contaminated by inorganic and organic pollutants, *Ecological Engineering* **60**, 50-59.
171. Juwarkar, A.A., Singh, S.K., Mudhoo, A., 2010. A comprehensive overview of elements in bioremediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **9**, 215–288. <https://doi.org/10.1007/s11157-010-9215-6>
172. Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F., Hofmann, T., 2017. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Research* **124**, 673-692. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.070>.
173. Kang, S., Xing, B., 2008. Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite. *Langmuir* **24**, 2525–2531.
174. Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology* **44**, 1247–1253.
175. Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *The Journal of Environmental Management* **71**, 95–122. doi:10.1016/j.jenvman.2004.02.003
176. Khan, S., He, X., Khan, H.M., Boccelli D., Dionysiou D.D., 2015. Efficient degradation of lindane in aqueous solution by iron (II) and/or UV activated peroxymonosulfate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **316**, 37–43.
177. Khomenkov, V.G., Shevelev, A.B., Zhukov, V.G., Zagustina, N.A., Bezborodov, A.M., Popov, V.O., 2008. Organization of metabolic pathways and molecular-genetic mechanisms of xenobiotic biodegradation in microorganisms: a review, *Prikl Biokhim Mikrobiol* **44**, 133–152.
178. King, TL, Lee, K, Yeats, P, Alexander, R., 2003. Chlorobenzenes in snow crab (*Chionoecetes opilio*): time-series monitoring following an accidental release. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **71**, 543–550.
179. Kleber, M., Sollins, P., Sutton, R., 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organicmolecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry* **85**, 9–24.
180. Klüpfel, L., Keiluweit, M., Kleber, M., Sander, M., 2014. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology* **48**, 5601–5611.
181. Koltowski, M., Hilber, I., Bucheli, T., Charmas, B., Skubiszewska-Zieba, J., Oleszczuk, P., 2017, Activated biochars reduce the exposure of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrially contaminated soils. *Chemical Engineering Journal* **310**, 33–40.
182. Komada, T., Reimers, C.E., 2001. Resuspension-induced partitioning of organic carbon between solid and solution phases from a river–ocean transition. *Marine Chemistry* **76**, 155–174.
183. Kubicki, J.D., 2006. Molecular Simulations of Benzene and PAH Interactions with Soot. *Environmental Science & Technology* **40**, 2298-2303. <https://doi.org/10.1021/es051083s>.
184. Kuhad, R.C., Gupta, R., 2009. Advances in Applied Bioremediation, A. Singh, R.C. Kuhad, O.P. Ward, Eds., Springer-Verlag, Berlin, 173–188.

- 185.** Kumar, A., Jena, H.M., 2016. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H_3PO_4 . *Results in Physics* **6**, 651–658.
- 186.** Kuppusamy, S., Palanisami, T., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naidu, R., 2016. Ex-Situ Remediation Technologies for Environmental Pollutants: A Critical Perspective. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **236**, 117-192. DOI 10.1007/978-3-319-20013-2_2
- 187.** Kupryianchyk, D., Rakowska, M.I., Reible, D., Harmsen, J., Cornelissen, G., Veggel, M., Hale, S. E., Grotenhuis, T., Koelmans, A.A., 2015. Positioning Activated Carbon Amendment Technologies in a Novel Framework for Sediment Management. *Integrated Environmental Assessment and Management* **11**(2), 221–234.
- 188.** Lal, R., Pandey, G., Sharma, P., Kumari, K., Malhotra, S., Pandey, R., Raina, V., Kohler, H.P.E., Holliger, C., Jackson, C., Oakeshott, J.G., 2010. Biochemistry of Microbial Degradation of Hexachlorocyclohexane and Prospects for Bioremediation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* **74**, 58–80.
- 189.** Lamb, D.C., Lei, L., Warrilow, A.G., Lepesheva, G.I., Mullins, J.G., Waterman, M.R., Kelly, S.L., 2009. The first virally encoded cytochrome P450. *Journal of virology* **83**(16):8266-8269
- 190.** Langton, C.A., 2001, Chemical Fixation and Stabilization, in: Oh, Chang H., Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook, CRC Press.
- 191.** Lavado, R., Thibaut, R., Raldúa, D., Martín, R., Porte, C., 2004. First evidence of endocrine disruption in feral carp from the Ebro River. *Toxicology and Applied Pharmacology* **196**, 247–257. doi:10.1016/j.taap.2003.12.012.
- 192.** Lee, D.H., Steffes, M.W., Sjödin, A., Jones, R.S., Needham, L.L., Jacobs, D.R., 2010. Low dose of some persistent organic pollutants predicts type 2 diabetes: a nested case-control study. *Environmental Health Perspectives* **118**, 1235–1242.
- 193.** Lehmann, J., Joseph, S., 2015. Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation, 2nd ed., Routledge, New York, NY.
- 194.** Lei, L., Suidan, M.T., Khodadoust, A.P., Tabak, H.H., 2004. Assessing the bioavailability of PAHs in field-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption. *Environmental Science & Technology* **38**(6), 1786-93.
- 195.** Leisinger, T., Braus-Stromeyer, S.A., 1995. Bacterial growth with chlorinated methanes. *Environmental Health Perspectives* **103**, 33-36.
- 196.** Libralato, G., Minetto, D., Lofrano, G., Guida, M., Carotenuto, M., Aliberti, F., Conte, B., Notarnicola, M., 2018. Toxicity assessment within the application of in situ contaminated sediment remediation technologies: A review, *Science of the Total Environment* **621**, 85–94.
- 197.** Liu, H., Cai, X., Chen, J., 2013. Mathematical Model for Cyclodextrin Alteration of Bioavailability of Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology* **47**, 5835–5842. dx.doi.org/10.1021/es303724b
- 198.** Liu, M., Tian, S., Chen, P., Zhu, L., 2011. Predicting the bioavailability of sediment-associated polybrominated diphenyl ethers using a 45-d sequential Tenax extraction. *Chemosphere* **85**, 424-431.
- 199.** Loffredo, E., Senesi, N., 2009. In vitro and in vivo assessment of the potential of compost and its humic acid fraction to protect ornamental plants from soil-borne pathogenic fungi. *Scientia Horticulturae* **122**, 432–439.

200.Lofrano, G., Libralato, G., Minetto, D., De Gisi, S., Todaro, F., Conte, B., Calabrò, D., Quatraro, L., Notarnicola, M., 2017. In situ remediation of contaminated marine sediment: an overview. *Environmental Science and Pollution Research* **24**, 5189-5206.

201.Lourdes, M. De, William, C., Peralba, C., 2003. Biodegradation of the herbicide trifluralin by bacteria isolated from soil *FEMS Microbiology Ecology* **43**, 191-204.

202.Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Jr., Westwall, J.C., 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology* **31**, 3341-3347.

203.Lydy, M.J., Harwood, A.D., Natile, S.A., Landrum, P.F., 2014. Tenax Extraction of Sediments to Estimate Desorption and Bioavailability of Hydrophobic Contaminants: A Literature Review. *Integrated Environmental Assessment and Management* **11**, 208–220. <https://doi.org/10.1002/ieam.1603>

204.Magar, V., Chadwick, D., Bridges, T., Fuchsman, P., Conder, J., Dekker, T., Steevens, J., Gustavson, K., Mills, M., 2009. Technical Guide: Monitored Natural Recovery at Contaminated Sediment Sites. Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP), Project ER-0622.

205.Magar, V., Wenning, R., 2006. The role of Monitored Natural Recovery in Sediment Remediation. *Integrated Environmental Assessment and Management* **2**(1), 66-74.

206.Maio, V.C., 2001. Overview of Mixed Waste Solidification and Stabilization Methods, in: Oh, Chang H., Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook, CRC Press.

207.Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J., Lehmann, J., 2010. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant and Soil* **333**, 117–128.

208.Maletić S., Beljin J., Rončević, S., Grgić, M., Dalmacija, B., 2019. State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. *Journal of Hazardous Materials* **365**, 467-482.

209.Mandal, A., Singh, N., Purakayastha, T.J., 2017. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal, *Science of the Total Environment* **577**, 376–385.

210.Mayer, P., Hilber, I., Gouliarmou, V., Hale, S.E., Cornelissen, G., Bucheli T.D., 2016. How to determine the environmental exposure of PAHs originating from Biochar. *Environmental Science & Technology* **50**, 1941–1948. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b05603>.

211.Mc Farland, M.J., Beck, M., Harper, S., Deshmuck, K., 1996. Anoxic treatment of trifluralin-contaminated soil. *Journal of Hazardous Material* **50**(2-3),129-141.

212.Mc Kay, D., Shiu, W.-Y. Ma, K.-C., 1992. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Lewis: Boca Raton, FL.

213.Mc Leod, C.J.A, Semple, K.T., 2000. Influence of Contact Time on Extractability and Degradation of Pyrene in Soils. *Environmental Science & Technology* **34**, 4952-4957.

214.Mc Leod, P.B., Van Den Heuvel-Greve, M.J., Allen-King, R.M., Luoma, S.N., Luthy, R.G., 2004. Effects of particulate carbonaceous matter on the bioavailability of benzo[a]pyrene and 2,2,5,5-tetrachlorobiphenyl to the clam, *Macomabalthica*. *Environmental Science & Technology* **38**, 4549–4556.

- 215.** Megharaj, M., Ramakrishnan B., Venkateswarlu K., Sethunathan N., Naidu R., 2011. Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective, *Environment International* **37**, 1362-1375.
- 216.** Mehta, C.M., Palni, U., Franke-Whittle, I.H., Sharma, A.K., 2014. Compost: its role, mechanism and impact on reducing soil-borne plant diseases. *Waste Management* **34**, 607–622.
- 217.** Mirsal, A.I., 2008. Soil Pollution – Origin, Monitoring & Remediation, 2nd Edition, Springer.
- 218.** Mitsch, W.J., 2010. The 2010 oil spill in the Gulf of Mexico: what would Mother nature do? *Ecological Engineering* **36**, 1607–1610.
- 219.** Mitton, F.M., Gonzalez, M., Monserrat, J.M., Miglioranza, K.S.B., 2016. Potential use of edible crops in the phytoremediation of endosulfan residues in soil. *Chemosphere*. **148**, 300-306 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.028>.
- 220.** Miyauchi, K., Suh, S.-K., Nagata, Y., Takagi, M., 1998. Cloning and sequencing of a 2,5-dichlorohydroquinone reductive dehalogenase gene whose product is involved in degradation of g-hexachlorocyclohexane by *Sphingomonas paucimobilis*. *Journal of Bacteriology* **180** (6), 1354-1359.
- 221.** Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* **20**, 848–889.
- 222.** Molina-Barahona, L., Vega-Loyo, L., Guerrero, M., Ramírez, S., Romero, I., Vega-Jarquín, C., Albores, A., 2005. Ecotoxicological evaluation of diesel-contaminated soil before and after a bioremediation process. *Environ Toxicol.* **20**(1), 100-109.
- 223.** Morillo, E., Villaverde, J., 2017. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. *Science of the Total Environment* **586**, 576-597. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.020>.
- 224.** Morrison, D.E., Kottler, B.D., Alexander, M., 2000. Bioavailability to Earthworms of aged DDT, DDE, DDD, and Dieldrin in Soil. *Environmental Science & Technology* **33**, 709-713.
- 225.** Murschell, T., and Farmer D.K., 2019. Atmospheric OH oxidation chemistry of trifluralin and acetochlor, *Environmental Science: Processes & Impacts* **21**, 650-658.
- 226.** Niimi, A.J., 1983. Biological and toxicological effects of environmental contaminants in fish and their eggs. *Can. J. Fish. Aquatic Sci.* **40**, 306-312.
- 227.** Nimrod, A.C., Benson, W.H., 1996. Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. *Crit. Rev. Toxicol.* **26**, 335-364.
- 228.** Nishino, S.F., Belcher, L.A., 1992. Chlorobenzene Degradation by Bacteria Isolated from Contaminated Groundwater. *Applied and Environmental Microbiology* **58**(5), 1719–1726.
- 229.** Nitoi, I., Oncescu, T., Oancea, P., 2013. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **19**, 305–309.
- 230.** Nozari M., Reza M., Dehgani M., 2014. Investigation of the effect of Co-metabolism on removal of dodecane by microbial consortium from soil in a slurry sequencing bioreactor. *Journal of Bioremediation and Biodegradation* **5**, 253-261. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-6199.1000253>.
- 231.** NRC. 2011: Sediment remediation through activated carbon amendment, Long-term monitoring of a field pilot in Trondheim Harbour, Final report, Norwegian Research Council (NRC), “Coast and Sea”, 185032, Norwegian Geotechnical Institute (NGI), Oslo, Norway
- 232.** Nybom, I., 2015. Activated Carbon Amendments for Sediment Remediation, Reduction of aquatic and biota concentrations of PCBs, and secondary effects on *Lumbricus variegatus*

and *Chironomus riparius*, University of Eastern Finland, Academic Dissertation, Dissertations in Forestry, and Natural Sciences, 91 p. Joensuu, Finland, ISBN -978-952-61-1979-3.

233. Nybom, I., Abel, S., Waissi, G., Väänänen, K., Mäenpää, K., Leppänen, M.T., Kukkonen, J.V.K., Akkanen, J., 2016. Effects of activated carbon on PCB bioaccumulation and biological responses of *Chironomus riparius* in full life cycle test. *Environmental Science & Technology* **50** (10), 5252–5260.

234. Nybom, I., Leinonen, G.W., Mäenpää, K., Leppänen, M.T., Kukkonen, J.V.K., Werner, D., Akkanen, J., 2015. Effects of activated carbon ageing in three PCB contaminated sediments: Sorption efficiency and secondary effects on *Lumbricus variegatus*. *Water Research* **85**, 413–421.

235. Nyholm, J.R., Lundberg, C., Andersson, P.L., 2010. Biodegradation kinetics of selected brominated flame retardants in aerobic and anaerobic soil. *Environmental Pollution* **158**, 2235–2240. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.010>

236. Oh, S.Y., Chiu, P.C., 2009. Graphite-and soot-mediated reduction of 2,4-dinitrotoluene and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine. *Environmental Science & Technology* **43**, 6983–6988.

237. Oh, S.Y., Son, J.G., Lim, O.T., Chiu, P.C., 2012. The role of black carbon as a catalyst for environmental redox transformation. *Environmental Geochemistry and Health* **34**, 105–113.

238. Oleszczuk, P., Hale S.E., Lehmann J., Cornelissen G., 2012. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology* **111** 84–91.

239. Park, J.H., Choppala, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W., Chuasavathi, T., 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil* **348**, 439–451.

240. Patmont C., La Rosa P., Narayanan R., Forrest C., 2018. Environmental dredging residual generation and management. *Integrated Environmental Assessment and Management* **14**(3) 335–343.

241. Patmont, C.R., Ghosh, U., LaRosa, P., Menzie, C.A., Luthy, R.G., Greenberg, M.S., Cornelissen, G., Eek, E., Collins, J., Hull, J., Hjartland, T., Glaza, E., Bleiler, J., Quadri, J., 2015. In situ sediment treatment using activated carbon: a demonstrated sediment clean up technology. *Integrated Environmental Assessment and Management* **11**, 195–207.

242. Patterson, C.J., Semple, K.T., Paton, G.I., 2004. Non-exhaustive extraction techniques (NEETs) for the prediction of naphthalene mineralisation in soil. *FEMS Microbiology Letters* **241**(2), 215–220.

243. Pavel, L.V., Gavrilescu, M., 2008. Overview of ex-situ decontamination techniques for soil clean-up. *Environmental Engineering and Management Journal* **7**, 815–834

244. Pavlostathis, S.G., Prytula, M.T., 2000. Kinetics of the sequential microbial reductive dechlorination of hexachlorobenzene. *Environmental Science & Technology* **34**, 4001–4009.

245. Perelo, L.W., 2010. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials* **177**, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.090>

246. Phillips, T.M., Seech, A.G., Lee, H., Trevors, J.T., 2005. Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms. *Biodegradation* **16**, 363–392. <https://doi.org/10.1007/s10532-004-2413-6>

247. Pignatello, J.J., Xing, B.S., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology* **30**, 1–11.

- 248.** Pino-Herrera, D.O., Pechaud, Y., Huguenot, D., Esposito, G., van Hullebusch, E.D., Oturan, M.A., 2017. Removal mechanisms in aerobic slurry bioreactors for remediation of soils and sediments polluted with hydrophobic organic compounds: An overview *Journal of Hazardous Materials* **339**, 427–449
- 249.** Potter, T.L., Simmons, K., Wu, J., Sanchez-Olvera, M., Kostecki, P., Calabrese, E., 1999. Static die-away of a nonylphenol ethoxylate surfactant in estuarine water samples. *Environmental Science & Technology* **33**, 113–118. doi:10.1021/es9804464.
- 250.** Prasanna D., Venkata Mohan, S., Purushotham Reddy B., Sarma P.N., 2008. Bioremediation of anthracene contaminated soil in bio-slurry phase reactor operated in periodic discontinuous batch mode. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 244–251. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.063>.
- 251.** Pries, F., Kingma, J., Pentenga, M., Vanpouderoyen, G., Jeronimusstratingh, C.M., Bruins, A.P., Janssen, D.B., 1994. Site-directed mutagenesis and oxygen-isotope incorporation studies of the nucleophilic aspartate of haloalkane dehalogenase. *Biochemistry* **33** (5), 1242–1247.
- 252.** Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., Sheng, G.D., 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource Technology* **100**, 5348–5351.
- 253.** Quintero, J.C., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M., 2005. Anaerobic degradation of hexachlorocyclohexane isomers in liquid and soil slurry systems. *Chemosphere* **61**, 528–536. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.010>
- 254.** Quintero, J.C., Moreira, M.T., Lema, J.M., Feijoo, G., 2006. An anaerobic bioreactor allows the efficient degradation of HCH isomers in soil slurry. *Chemosphere* **63**, 1005–1013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.043>
- 255.** Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T., Ravelonandro, P., 2015. Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems, *Environmental Pollution* **206**, 38–48.
- 256.** Rakowska, M.I., Kupryianchyk, D., Harmsen, J., Grotenhuis, T., Koelmans, A.A., 2012. In situ remediation of contaminated sediments using carbonaceous materials. *Environmental Toxicology and Chemistry* **31**, 693–704. <https://doi.org/10.1002/etc.1763>.
- 257.** Ran, Y., Huang, W., Rao, P.S.C., Liu, D., Sheng, G., Fu, J., 2002. The role of condensed organic matter in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by a peat and sediments. *Journal of Environmental Quality* **31**, 1953–1962.
- 258.** Rashed, N.M., 2013. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater, Aswan Faculty of Science, Aswan University, Aswan, Egypt
- 259.** Rede, D., Santos, L.H.M.L.M., Ramos, S., Oliva-Teles, F., Antão, C., Sousa, S.R., Delerue-Matos, C., 2016. Ecotoxicological impact of two soil remediation treatments in *Lactuca sativa* seeds. *Chemosphere* **159**, 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.002>.
- 260.** Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T., 2000. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - A perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* **108**, 103–112. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00206-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00206-7)
- 261.** Reis, E., Lodolo, A., Miertus, M., 2007. Survey of Sediment Remediation Technologies, International Centre for Science and High Technology.
- 262.** Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M., Wang, X., 2011. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chemical Engineering Journal* **170**, 395–410.

263. Renner, R., 1997. European bans on surfactant trigger transatlantic debate. *Environmental Science & Technology* **31**, 316-320.

264. Roberts, K.G., Gloy, B.A., Joseph, S., Scott, N.R., Lehmann, J., 2009. Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environmental Science & Technology* **44**, 827–833. <http://dx.doi.org/10.1021/es902266r>.

265. Rochfort, S., Ezernieks, V., Mele, P., Kitching, M., 2015. NMR metabolomics for soil analysis provide complementary, orthogonal data to MIR and traditional soil chemistry approaches - a land use study. *Magn. Reson. Chem.* **53**, 719–725.

266. Rodrigues, B.N., Almeida, F.S., Guia de herbicidas, 5^a ed., Grafmarke: Londrina, 2005

267. Rončević, S., Spasojević, J., Maletić, S., Jazić, J.M., Isakovski, M.K., Agbaba, J., Grgić, M., Dalmacija, B., 2016. Assessment of the bioavailability and phytotoxicity of sediment spiked with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research* **23**, 3239-3246. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5566-4>.

268. Routledge, E.J., Sumpter, J.P., 1996. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, 241-248.

269. Rulkens, W., 2005. Introduction to the treatment of polluted sediments, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **4**, 213–221. DOI 10.1007/s11157-005-2167-6

270. Saez, J.M., Álvarez, A., Benimeli, C.S., Amoroso, M.J., 2014. Enhanced lindane removal from soil slurry by immobilized *Streptomyces* consortium. *International Biodeterioration and Biodegradation* **93**, 63–69.

271. Safaei Khorram, M., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y., 2016. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *Journal of environmental Sciences*, **44**, 269-279.

272. Samuelsson, G.S., Hedman, J.E., Elmquist Kruså, M., Gunnarsson, J.S., Cornelissen, G., 2015. Capping in situ with activated carbon in Trondheim harbor (Norway) reduces bioaccumulation of PCBs and PAHs in marine sediment fauna. *Marine Environmental Research* **109**, 103–112.

273. Samuelsson, G.S., Raymond, C., Agrenius, S., Schaanning, M., Cornelissen, G., Gunnarsson, J.S., 2017. Response of marine benthic fauna to thin-layer capping with activated carbon in a large-scale field experiment in the Greenland fjords, Norway. *Environmental Science and Pollution Research* **1–16**, 14218–14233.

274. Sanders, P.F., Seiber, J.N., 1983. A chamber for measuring volatilization of pesticides for model soil and water disposal system. *Chemosphere*, **12**, 999-1012.

275. Santanu, P., Pak, K., Yuet, N., 2006. Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review. *Environmental Reviews* **14**, 217-255.

276. Sayara, T., Sarra, M., Sanchez, A., 2010. Effects of compost stability and contaminant concentration on the bioremediation of PAHs-contaminated soil through composting. *Journal of Hazardous Materials* **179**, 999–1006.

277. Schielen, P., Pijl, A.V.D., Bleumink R., Pieters R.H., Seinen W., 1996. Local popliteal lymph node reactions to hexachlorobenzene and pentachlorobenzene: comparison with systemic effects. *Immunopharmacology* **31**, 171–181.

278. Schwab, K., Brack, W., 2007. Large volume TENAX® extraction of the bioaccessible fraction of sediment-associated organic compounds for a subsequent effect-directed analysis. *J. Soils Sediments* **7**, 178–186. <https://doi.org/10.1065/jss2007.03.393>

279.Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. Environmental Organic Chemistry, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New Jersey.

280.Semple, K.T., Doick, K.J., Burauel, P., Craven, A., Harms, H., Jones, K.C., 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environmental Science & Technology* **38**, 228A-231A.

281.Semple, K.T., Morriss.A.W.J., Paton.,G.I., 2003. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *Eur. J. Soil Sci.* **54**, 3174–3179. <https://doi.org/10.1021/es990946c>

282.Seth, R., Mackay, D., Muncke, J., 1999. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environmental Science & Technology* **33**, 2390–2394. <https://doi.org/10.1021/es980893j>

283.Shen, L., Wania, F., 2005. Compilation, evaluation, and selection of physical–chemical property data for organochlorine pesticides. *J Chem Eng Data* **50**, 742–768.

284.Shi, J. C., Li, Y., Liang, H., Zheng, G. J., Wu, Y., Lui, W., 2013. OCPs and PCBs in Marine Edible Fish and Human Health Risk Assessment in the Eastern Guangdong, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **64**, 4, 632–642.

285.Shibata, A., Inoue, Y., Katayama, A., 2006. Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils. *Science of the Total Environment* **367**, 979–987. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.031>

286.Silvani, L., Di Palma, P., Riccardi, C., Eek, E., Hale, S., Viotti, P., Papini, M., 2017. Use of biochar as alternative sorbent for the active capping of oil contaminated sediments, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **5**, 5241–5249.

287.Silvani, L., Vrhotova, B, Kastanek, P, Demnerova, K, Pettiti, I., Petrangeli Papini, M., 2017. Characterizing Biochar as Alternative Sorbent for Oil Spill Remediation. *Scientific Reports* **7**, 43912, DOI: 10.1038/srep43912

288.Sl. Glasnik RS br. 50/2012, 2012. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. Sl. Glasnik.

289.Sl. glasnik RS, br. 24/2014, 2014. Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje

290.Sl. glasnik RS, br. 65/2011, 2011. Pravilnik o listi POPs materija načinu i postupku za upravljanje POPs otpadom i graničnim vrednostima koncentracija POPs materija koje se odnose na odlaganje otpada koji sadrži ili je kontaminiran POPs materijama

291.Smebye, A., Alling, V., Vogt, R.D., Gadmar, T.C., Mulder, J., Cornelissen, G., Hale, S.E., 2016. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition. *Chemosphere* **142**, 100–105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.087>

292.Sobiecka, E., Cedzyńska, K., Bielski, C., Antizar-Ladislao, B., 2009. Biological treatment of transformer oil using commercial mixtures of microorganisms. *International Biodeterioration and Biodegradation* **63**, 328–333.

293.Somtrakoon, K., Pratumma, S., 2012. Phytotoxicity of heptachlor and endosulfan sulfate contaminants in soils to economic crops. *Journal of Environmental Biology* **33**, 1097-1101.

294.Song, Y., Wang, F., Bian, Y., Orori Kengarab, F., Jia, M., Xie, Z., Jian, X., 2012. Bioavailability assessment of hexachlorobenzene in soil as affected by wheat straw biochar, *Journal of Hazardous Materials* **217-218**, 391-397. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.055.

295.Sopena, F., Semple, K., Sohi, S., Bending, G., 2012. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. *Chemosphere* **88**, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.066>.

- 296.** Spasojević, J., Maletić, S., Rončević, S., Grgić, M., Krčmar, D., Varga, N., Dalmacija, B., 2018. The role of organic matter and clay content in sediments for bioavailability of pyrene. *Water Science and Technology* **77**, 439–447. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.551>
- 297.** Spasojević, J.M., Maletić, S.P., Rončević, S.D., Radnović, D. V., Čučak, D.I., Tričković, J.S., Dalmacija, B.D., 2015. Using chemical desorption of PAHs from sediment to model biodegradation during bioavailability assessment. *Journal of Hazardous Materials* **283**, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.013>
- 298.** SRPS EN 12176:2005 Karakterizacija mulja - Određivanje pH-vrednosti
- 299.** SRPS EN 12879:2007 Karakterizacija mulja - Određivanje gubitka žarenjem suve mase
- 300.** SRPS EN 12880:2007 Karakterizacija mulja - Određivanje suvog ostatka i sadržaja vode
- 301.** SRPS EN ISO 11348-3:2009 Kvalitet vode - Određivanje efekta inhibicije uzoraka vode na emisiju svetlosti *Vibrio fischeri* (ispitivanje luminescentnim bakterijama)
- 302.** SRPS ISO 11265:2007: Kvalitet zemljišta - Određivanje specifične električne provodnosti.
- 303.** Stevenson J.H., 1994. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions, 2nd Edition, John Wiley and sons, New York.
- 304.** Stigum, H., Iszatt, N., Polder, A., Mandal, S., Eggesbø, M., 2015. A novel model to characterize postnatal exposure to lipophilic environmental toxicants and application in the study of hexachlorobenzene and infant growth, *Environment International*, **85**, 156–162.
- 305.** Sun, K., Jin, J., Keiluweit, M., Kleber, M., Wang, Z., Pan, Z., Xing, B., 2012. Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars. *Bioresource Technology* **118**, 120–127
- 306.** Susarla, S., Yonezawa, Y., Masunaga, S., 1998. Reductive transformations of halogenated aromatics in anaerobic estuarine sediment: kinetics, products and pathways. *Water Research* **32**, 639-648.
- 307.** Swiss Federal Office for the Environment, Octylphenol, nonylphenol and their ethoxylates, (2016). <http://www.bafu.admin.ch/chemikalien/01415/01430/index.html?lang=en> (accessed December 15, 2016).
- 308.** Tabata, A., Kashiwada, S., Ohnishi, Y., Ishikawa, H., Miyamoto, N., Itoh, M., Magara, Y., 2001. Estrogenic influences of estradiol-17 β , p-nonylphenol and bis-phenol-A on Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) at detected environmental concentrations. *Water Science and Technology* **43**, 109–116.
- 309.** Takagi, K., Iwasaki, A., Kamei, I., Satsuma, K., Yoshioka, Y., Harada, N., 2009. Aerobic Mineralization of Hexachlorobenzene by Newly Isolated Pentachloronitrobenzene-Degrading *Nocardioides* sp. Strain PD653. *Applied and Environmental Microbiology* **75**(13), 4452–4458. <https://doi.org/10.1128/AEM.02329-08>
- 310.** Takaoka, M., Yokokawa, H., Takeda, N., 2007. The effect of treatment of activated carbon by H₂O₂ or HNO₃ on the decomposition of pentachlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental* **74**, 179–186.
- 311.** Takeuchi, R., Suwa, Y., Yamagishi, T., Yonezawa, Y., 2000. Anaerobic transformation of chlorophenols in methanogenic sludge unexposed to chlorophenols. *Chemosphere* **41**, 1457-1462.
- 312.** Teixido, M., Pignatello, J.J., Beltran, J.L., Granados, M., Peccia, J., 2011. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology* **45**, 10020–10027.

- 313.**ten Hulscher T.E., Postma J., den Besten P.J., Stroomberg G.J., Belfroid A., Wegener J.W., Faber J.H., van der Pol J.J., Hendriks A.J., van Noort P.C., 2003. Tenax extraction mimics benthic and terrestrial bioavailability of organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**, 2258–2265.
- 314.**Tewari, L., i Saini , J.K., 2012. Bioremediation of pesticides by microorganisms: general aspects and recent advances n book: Bioremediation of Pollutants Publisher: I.K. International Publishing House Pvt. Ltd. New Delhi Editors: Maheshwari, DK; Dubey, RC
- 315.**Timbrell, J.A., 1999. Introduction to Toxicology. London: Taylor & Francis.
- 316.**Tollefsen, K.E., Julie Nilsen, A., 2008. Binding of alkylphenols and alkylated non-phenolics to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatic estrogen receptors, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **69**, 163–172. doi:10.1016/j.ecoenv.2007.04.010.
- 317.**Tomaszewski, J.E., Smithenry, D.W., Cho, Y.M., Luthy, R.G., Lowry, G.V., Reible, D., 2006. Treatment and Containment of Contaminated Sediments. In: Reible, D., Lanczos, T. (Eds.), Assessment and Remediation of Contaminated Sediments. Springer Netherlands, Dordrecht, 137–178.
- 318.**Tomaszewski, J.E., Werner, D., Luthy, R.G., 2007. Activated carbon amendment as a treatment for residual DDT in sediment from a superfund site in San Francisco Bay, Richmond California, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* **26**, 2143–2150.
- 319.**Tomei, M.C., Daugulis, A.J., 2013. Ex situ bioremediation of contaminated soils: an overview of conventional and innovative technologies. *Crit. Rev. Environmental Science & Technology* **43**, 2107–2139, <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2012.672056>.
- 320.**Toyama, T., Murashita, M., Kobayashi, K., Kikuchi, S., Sei, K., Tanaka, Y., Ike, M., Mori, K., 2011. Acceleration of Nonylphenol and 4-tert-Octylphenol Degradation in Sediment by *Phragmites australis* and Associated Rhizosphere Bacteria, *Environmental Science & Technology* **45**, 6524–6530.
- 321.**Tričković, J. 2009. Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda , Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
- 322.**Turunen, L.P., Geyer, R., Wenderoth, D.F., Schlosser, D., 2004. Chlorobenzene biodegradation under consecutive aerobic – anaerobic conditions. *FEMS Microbiology Ecology* **49**, 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.femsec.2003.08.014>
- 323.**U.S. Environmental Protection Agency. 1987. Trifluralin health advisory. Office of Drinking Water, Washington, DC.
- 324.**Uhlik, O., Strejcek, M., Vondracek, J., Musilova, L., Ridl, J., Lovecka, P., Macek, T., 2014. Bacterial acquisition of hexachlorobenzene-derived carbon in contaminated soil. *Chemosphere* **113**, 141–145. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.110>
- 325.**UREDBA KOMISIJE (EU) 2017/999 od 13. lipnja 2017. o izmjeni Priloga XIV. Uredbi (EZ) br. 1907/2006 Europskog parlamenta i Vijeća o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija (REACH)
- 326.**USEPA, 1995. Method 3550B: Ultrasonic Extraction.
- 327.**USEPA, 1996. EPA 8081A: Organochlorine pesticides by gas chromatography
- 328.**USEPA, 1996. Method 3620C: Florisil Cleanup.
- 329.**USEPA, 1996. Method 3630C: Silica Gel Cleanup.
- 330.**USEPA, 1996. Method 3660B: Sulfur Cleanup.

- 331.**USEPA, 1996. Method 8270C: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. (GC/MS.)
- 332.**USEPA, 2014. OSWER Directive 9200.2-128FS - Use of Amendments for In Situ Remediation at Superfund Sediment Sites – April 2013.
- 333.**USEPA, Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program, Remediation Guidance Document EPA 905-B94-003. 1994. <http://epa.gov/glnpo/arcs/EPA-905-B94-003/B94-003.ch3.html>.
- 334.**USEPA. 2005. Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites. Report nos. EPA-540-R-05-012 and OSWER 9355.0-85. December 2005
- 335.**Usman, M., Tascone, O., Faure, P., Hanna, K., 2014. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils. *Science of the Total Environment* **476–477**, 434–439.
- 336.**Van Eekert, M.H.A., Schraa, G., 2001. The potential of anaerobic bacteria to degrade chlorinated compounds. *Water Science and Technology* **44** (8), 49-56.
- 337.**Van Hamme, J.D., 2004. Biodegradation and Bioremediation, A. Singh, O.P. Ward, Eds., Springer-Verlag, Berlin, 37–56.
- 338.**Van Hamme, J.D., Singh, A., Ward, O.P., 2003. Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and molecular biology reviews* **67**, 503–549.
- 339.**Van Noort, P. C.M. 2003. A thermodynamics-based estimation model for adsorption of organic compounds by carbonaceous materials in environmental sorbents. *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**, 1179-1188.
- 340.**Van Zwieten, L., Singh, B., Joseph, S., Kimber, S., Cowie, A., Chan, K.Y., 2009. Biochar and emissions of non-CO₂ greenhouse gases from soil. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 227–249.
- 341.**Vandenwijngaard, A.J., Reuvekamp, P.T.W., Janssen, D.B., 1991. Purification and characterization of haloalcohol dehalogenase from *Arthrobacter* sp. strain AD2. *Journal of Bacteriology* **173** (1), 124-129.
- 342.**Varo-Arguello, W.E., Camacho-Pérez, B., Ríos-Leal, E., Vazquez Landaverde P.A., Ponce-Noyola, M.T., Barrera-Cortés, J., Sastre-Conde, I., Rindernknecht-Seijas N.F., Poggi-Varaldo, H.M., 2012. Triphasic slurry bioreactors for the bioremediation of lindane-impacted soil under aerobic and anaerobic conditions, *Environmental Engineering and Management Journal*, **11**, 1811-1823.
- 343.**Vasilyeva, G.K., Strijakova, E.R., Nikolaeva, S.N., Lebedev, A.T., Shea, P.J., 2010. Dynamics of PCB removal and detoxification in historically contaminated soils amended with activated carbon. *Environmental Pollution* **158**, 770-777. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.010>.
- 344.**Venderbosch, R., Ardiyanti, A., Wildschut, J., Oasmaa, A., Heeres, H., 2010. Stabilization of biomass derived pyrolysis oils. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **85**, 674–686.
- 345.**Venkata Mohan S., Prasanna D., Purushotham Reddy B., Sarma P.N., 2008. Ex situ bioremediation of pyrene contaminated soil in bio-slurry phase reactor operated in periodic discontinuous batch mode: influence of bioaugmentation. *International Biodeterioration and Biodegradation***62**, 162–169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.01.006>.
- 346.**Vidali, M., 2001. Bioremediation an overview. *Pure Appl. Chem.* **73**, 1163–1172.

- 347.** Vigliotta, G., Matrella, S., Cicatelli, A., Guarino, F., Castiglione, S., 2016. Effects of heavy metals and chelants on phytoremediation capacity and on rhizobacterial communities of maize. *Journal of Environmental Management* **179**, 93–102.
- 348.** Vogel, T.M., Criddle, C.S., McCarty, P.L., 1987. ES critical reviews: transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science & Technology* **21** (8), 722–736
- 349.** Volikov, A.B., Kholodov, V.A., Kulikova, N.A., Philippova, O.I., Ponomarenko, S.A., Lasareva, E.V., Parfyonova, A.M., Hatfield, K., Perminova, I.V., 2016. Silanized humic substances act as hydrophobic modifiers of soil separates inducing formation of water-stable aggregates in soils. *Catena* **137**, 229–236.
- 350.** Von Wachenfeldt, E., Tranvik, L.J., 2008. Sedimentation in boreal lakes - the role of flocculation of allochthonous dissolved organic matter in the water column. *Ecosystems* **11**, 803–814.
- 351.** Voncina, B., Vivod, V., 2013. Cyclodextrins in Textile Finishing <http://dx.doi.org/10.5772/53777>
- 352.** W.H.O. World Health Organization: Public health impact of pesticides in agriculture. Geneva, 1992
- 353.** Wallace, D.R., 2014. Trifluralin in encyclopedia of toxicology. In: Wexler, P. (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology*, 3rd ed. Academic Press, Oxford, 388–389.
- 354.** Wang, H., Lin, K., Hou, Z., Richardson, B., Gan, J., 2010. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. *Journal of Soils and Sediments* **10**(2), 283–289.
- 355.** Wang, J., Taylor, A., Schlenk, D., Gan, J., 2018a. Application and validation of isotope dilution method (IDM) for predicting bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soil. *Environmental Pollution* **236**, 871–877.
- 356.** Wang, J., Taylor, A., Xu, C., Schlenk D., Gan, J., 2018b. Evaluation of different methods for assessing bioavailability of DDT residues during soil remediation. *Environmental Pollution* **238**, 462–470.
- 357.** Wang, X., Brusseau, M.L., 1993. Solubilization of Some Low-Polarity Organic Compounds by Hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Environmental Science & Technology* **27**, 2821–2825. <https://doi.org/10.1021/es00049a023>
- 358.** Ward, O.P., Singh, A., Van Hamme, J.D., Voordouw, G., M. Schaechter, 2009. *Encyclopedia of Microbiology*. 3rd ed., Elsevier, Oxford, 443–457.
- 359.** White, J.C., Hunter, M., Nam, K.P., Pignatello, J.J., Alexander, M., 1999. Correlation between biological and physical availabilities of phenanthrene in soils and soil humin in aging experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **18**, 1720–1727.
- 360.** White, J.C., Wang, X., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Schultes, N.P., Arienzo, M., Mattina, M.I., 2003. Subspecies-level variation in the phytoextraction of weathered p,p0-DDE by *Cucurbita pepo*. *Environmental Science & Technology* **37**, 4368–4373. <https://doi.org/10.1021/es034357p>.
- 361.** Wolicka, D., Suszek, A., Borkowski, A., Bielecka, A., 2009. Application of aerobic microorganisms in bioremediation in situ of soil contaminated by petroleum products. *Bioresource Technology* **100**, 3221–3227.
- 362.** Wong, F., Bidleman, T.F., 2010. Hydroxypropyl- β -cyclodextrin as non-exhaustive extractant for organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in muck soil. *Environmental Pollution* **158**, 1303–1310. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2010.01.016>

363. Worthing C.R, ed. The pesticide manual, 9th ed. Farnham, British Crop Protection Council, 1991
364. Wu, T.N., 2008. Environmental perspectives of microwave applications as remedial alternatives: review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* **12**, 102–115.
365. Xu, R.K., Xiao, S.C., Yuan, J.H., Zhao, A.Z., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource Technology* **102**, 10293–10298.
366. Xu, X., Schierz, A., Xu, N., Cao, X., 2016. Comparison of the characteristics and mechanisms of Hg (II) sorption by biochars and activated carbon. *The Journal of Colloid and Interface Science* **463**, 55–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.003>.
367. Xu, Y., Gan, J., Wang, Z., Spurlock, F., 2008. Effect of aging on desorption kinetics of sediment-associated pyrethroids. *Environmental Toxicology and Chemistry* **27**(6), 1293-1301.
368. Xu, Z., Deng, S., Yang, Y., Zhang, T., Cao, Q., Huang, J., Yu, G., 2012. Catalytic destruction of pentachlorobenzene in simulated flue gas by a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst. *Chemosphere* **87**, 1032–1038
369. Yan, Z., Song, Z., Li, D., Yuan, Y., Liu, X., Zheng, T., 2015. The effects of initial substrate concentration, C/N ratio, and temperature on solid-state anaerobic digestion from composting rice straw. *Bioresource Technology* **177**, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.089>
370. Ye, Z., 2016. Application of Activated Carbon Adsorption in Industrial Wastewater Treatment. *International Journal of Science* **3**(4), 141-145.
371. You, J., Harwood, A.D., Li, H., Lydy, M.J., 2011. Chemical techniques for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants: SPME versus Tenax extraction. *Journal of Environmental Monitoring* **13**, 792-800.
372. Yuan, S.Y., Chang, J.S., Yen, J.H., Chang, B.V., 2001. Biodegradation of phenanthrene in river sediment. *Chemosphere* **43**(3), 273–278.
373. Yuan, S.Y., Yu, C.H., Chang, B.V., 2004. Biodegradation of nonylphenol in river sediment. *Environmental Pollution* **127**, 425–430. doi:10.1016/j.envpol.2003.08.010.
374. Zakon o potvrđivanju Stokholmske konvencije o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama („Službeni glasnik RS-Međunarodni ugovori“, broj 42/09)
375. Zarull M., Hartig J., Maynard L., 1999. Ecological Benefits of Contaminated Sediment Remediation in the Great Lakes Basin, Sediment Priority Action Committee, Great Lakes Water Quality Board, www.ijc.org.
376. Zhang, M., Park, H.J., Hong, K., Park, C., Song, H., 2018. Reproductive toxicity of 4-octylphenol induced mitochondria-mediated apoptosis in male mouse specific niche cells.
377. Zhang, N., Yang, Y., Tao, S., Liu, Y., Shi, K.L., 2011. Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content. *Environmental Pollution* **159**, 700-705. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.011>.
378. Zhao, X., Quan, X., Zhao, H.M., Chen, J.W., Chen, S., Zhao, Y.Z., 2003. Effects of natural organic matters and hydrated metal oxides on the anaerobic degradation of lindane, p, p' - DDT and HCB in sediments. *Journal of Environmental Sciences* **15**, 618-621.
379. Zheng, Z., Zhang, T., 2012. Characterization, Modes of Action and Effects of Trifluralin: A Review, in: *Herbicides - Current Research and Case Studies in Use Classification*. Intech, 489–514.

380.Zhou, W., Lu, Y., Jiang, S., Xiao, Y., Zheng,G., Zhou, L., 2018. Impact of sludge conditioning treatment on the bioavailability of pyrene in sewage sludge. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **163**, 196-204.

381.Zhu, T., Cao, T., Ni, L., He, L., Yi, C., Yuan, C., et al., 2016. Improvement of water quality by sediment capping and re-vegetation with *Vallisneria natans* L.: a short-term investigation using an in situ enclosure experiment in Lake Erhai, China. *Ecological Engineering* **86**, 113–119.

382.Zimmerman, J.R., Werner, D., Ghosh, U., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2005. Effects of dose and particle size on activated carbon treatment to sequester polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **24**, 1594–1601.

383.Zimmerman, J.R., Ghosh, U., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2004. Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments:physicochemical tests. *Environmental Science & Technology* **38**, 5458–5464.

384.Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment* **266**, 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00740-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00740-3)

Prilog 1

Tabela P 1.1. Ukupno desorbovane količine pentahlorbenzena sa sedimenta primenom parcijalnih ekstrakcija sa smolama i ciklodekstrinima

Vreme (h)	Tenaks		XAD-4		HPCD		MBCD		BCD	
	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%
2	1603	48,0	1857	55,6	523	15,6	463	13,9	481	14,4
4	1079	32,3	1203	36,0	516	15,5	733	21,9	832	24,9
6	62,9	1,88	79,5	2,38	472	14,1	261	7,82	61,3	1,84
24	75,1	2,25	90,3	2,70	238	7,12	116	3,48	377	11,3
48	11,7	0,35	53,2	1,59	179	5,37	400	12,0	200	6,00
96	6,74	0,20	24,3	0,73	174	5,22	5,57	0,17	8,88	0,27
144	34,9	1,04	25,7	0,77	27,4	0,82	236	7,07	139	4,16
Suma	2873	86	3333	100	2130	63,8	2215	66,3	2099	62,9

Tabela P 1.2. Ukupno desorbovane količine heksahlorbenzena sa sedimenta primenom parcijalnih ekstrakcija sa smolama i ciklodekstrinima

Vreme (h)	Tenaks		XAD-4		HPCD		MBCD		BCD	
	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%
2	376	25,7	287	19,6	295	20,1	58,0	3,95	142	9,68
4	177	12,1	82,3	5,61	104	7,08	137	9,34	177	12,1
6	75,0	5,12	92,0	6,27	46,9	3,20	72,4	4,94	22,2	1,51
24	530	36,1	580	39,5	18,7	1,27	29,8	2,04	89,9	6,13
48	39,9	2,72	230	15,7	22,2	1,51	98,8	6,74	232	15,8
96	42,0	2,86	93,5	6,38	1,54	0,11	0,78	0,05	19,4	1,32
144	23,2	1,58	58,3	3,98	153	10,4	42,4	2,89	152	10,3
Suma	1263	86,2	1423	97,0	641	43,7	439	29,9	834	56,9

Tabela P 1.3. Ukupno desorbovane količine trifluralina sa sedimenta primenom parcijalnih ekstrakcija sa smolama i ciklodekstrinima

Vreme (h)	Tenaks		XAD-4		HPCD		MBCD		BCD	
	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%
2	999	26,4	1045	27,6	508	13,4	679	18,0	825	21,8
4	38,7	1,02	30,6	0,81	321	8,48	870	23,0	209	5,53
6	105	2,77	311	8,24	63,9	1,69	230	6,08	<10,0	/
24	1276	33,8	1454	38,5	<10,0	/	87,1	2,30	131	3,47
48	155	4,11	456	12,1	<25,0	/	195	5,16	237	6,26
96	104	2,76	217	5,74	<10,0	/	74,0	1,96	37,9	1,00
144	60,6	1,60	115	3,04	221	5,85	107	2,83	<25,0	/
Suma	2738	72,4	3628	96,0	1132	30,0	2242	59,3	1470	38,9

Tabela P 1.4. Ukupno desorbovane količine lindana sa sedimenta primenom parcijalnih ekstrakcija sa smolama i ciklodekstrinima

Vreme (h)	Tenaks		XAD-4		HPCD		MBCD		BCD	
	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%
2	2955	76,8	2899	75,3	1649	42,8	2517	65,4	1469	38,2
4	130	3,37	439	11,4	608	15,8	690	17,9	692	18,0
6	76,1	1,98	198	5,13	276	7,16	156	4,05	30,3	0,79
24	33,1	0,86	137	3,55	611	15,9	110	2,87	619	16,1
48	8,89	0,23	48,8	1,27	265	6,88	129	3,36	238	6,17
96	46,9	1,22	23,0	0,60	169	4,39	97,1	2,52	104	2,70
144	44,4	1,15	20,0	0,52	177	4,61	25,7	0,67	259	6,73
Suma	3294	85,6	3765	97,8	3755	97,5	3725	96,8	3411	88,6

Tabela P 1.5. Ukupno desorbovane količine 4-oktilfenola sa sedimenta primenom parcijalnih ekstrakcija sa smolama i ciklodekstrinima

Vreme (h)	Tenaks		XAD-4		HPCD		MBCD		BCD	
	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%
2	380	34,2	306	27,6	512	46,1	372	33,5	293	26,4
4	165	14,9	76,7	6,91	132	11,9	122	11,0	126	11,4
6	183	16,5	180	16,2	70,2	6,33	56,9	5	61,1	5,51
24	95,7	8,62	424	38,2	55,5	5,00	<10,0	/	54,1	4,87
48	51,2	4,61	41,9	3,77	<10,0	/	<10,0	/	<10,0	/
96	<25,0	/	40,0	3,61	<10,0	/	<10,0	/	<10,0	/
144	<10,0	/	<25,0	/	<10,0	/	<10,0	/	<10,0	/
Suma	895	80,6	1090	98,2	770	69,4	550	49,6	534	48,2

Tabela P 1.6. Ukupno desorbovane količine 4-nonilfenola sa sedimenta primenom parcijalnih ekstrakcija sa smolama i ciklodekstrinima

Vreme (h)	Tenaks		XAD-4		HPCD		MBCD		BCD	
	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%	µg/kg	%
2	345	28,0	213	17,3	528	42,9	545	44,3	297	24,2
4	144	11,7	<10,0	/	204	16,6	223	18,1	154	12,5
6	100	8,17	177	14,4	103	8,34	86,0	6,99	78,8	6,40
24	371	30,1	629	51,2	70,8	5,75	<10,0	/	87,7	7,13
48	84,8	6,90	75,2	6,11	<10,0	/	<10,0	/	<10,0	/
96	<25,0	/	81,9	6,66	<10,0	/	<10,0	/	<10,0	/
144	<10,0	/	<25,0	/	<10,0	/	<10,0	/	<10,0	/
Suma	1074	87,3	1200	97,6	905	73,6	854	69,4	618	50,2

Prilog 2

Tabela P 2. 1. Kvalitativna GC-MS analiza uzoraka sedimenta inokuliranih sa sedimentom iz kanala kod Pančeva

NEDELJA	1	2	4	6	8	10
Ugljovodonici						
Dodekan	+	-	-	-	+	+
Heksadekan	+	+	+	+	+	+
Tridekan	+	-	-	-	-	-
2,2-dimetil-tetradekan	+	-	-	-	-	-
Nonadekan	+	-	+	-	-	+
5-metil-tridekan	+	-	-	-	+	-
2-metil-tridekan	+	-	-	-	-	-
3,5-Dimetildodekan	+	-	-	-	-	-
2,6,11-trimetil-dodekan	+	-	-	-	-	-
nonil-ciklopropan	+	-	+	-	-	-
Tetradekan	+	+	+	-	+	+
Pentadekan	+	-	-	-	-	+
Oktakosan	+	-	+	-	-	-
9-metilheptadekan	+	-	-	-	-	-
5-metil-pentadekan	+	-	-	-	+	-
3-metil-heksadekan	+	-	-	-	-	-
Heneikosan	+	+	-	-	-	+
1-heksil-3-metil-ciklopentan	+	-	-	-	+	-
Cikloheksadekan	+	+	-	-	-	-
3-cikloheksil-tridekan	+	-	-	-	-	-
2-metil-heksadekan	+	-	-	-	-	-
Heptadekan	+	+	+	-	-	+
2,6,10,14-tetrametil-pentadekan	+	+	-	-	-	+
11-(1-etilpropil)-heneikosan	+	-	-	-	-	-
Hentriakontan	+	-	+	-	-	-
3-metil-heptadekan	+	-	-	-	+	-
1-Octadecen	+	+	-	-	-	-
Octadekan	+	+	+	+	+	+
5-metil-pentadkan	+	-	-	-	-	-
Eikosan	+	+	+	-	+	+
Etil-ciklooctadekan	+	-	-	-	-	-
Dokosan	+	+	+	-	-	+
Heksakosan	+	-	+	-	-	+
Tetrakosan	+	+	+	-	-	+
Pentakosan	+	-	+	-	-	-
9-oktil-heptadekan	+	-	-	-	-	-
Dekametil-ciklopentasiloksan	+	-	-	-	-	-
Tridekan	+	-	-	-	-	-
Dodekametil-cikloheksilsiloksan	+	-	-	-	-	-
5-metil-tetradekan	+	-	-	-	-	-
1-jodo-2-metilundekan	+	-	-	-	-	-
3-metil-tetradekan	+	-	-	-	-	-
1-Tetradecen	+	+	+	-	+	-
7-metil-pentadekan	+	-	-	-	+	-
5-metil-pentadekan	+	-	-	-	-	-
3-metil-pentadekan	+	-	-	-	+	-
Ciklotridekan	+	-	-	-	-	-
1,1'-oksibis-oktan	+	-	-	-	-	-
Tridekan	+	-	-	-	-	-
2,3,4-trimetil-heksan	+	-	-	-	-	-
2-Metil-Z-4-tetradecen	+	-	-	-	-	-
9-metil-nonadekan	+	-	-	-	-	-
Skvalen	+	-	+	-	-	+
9-Oktadecen	+	-	-	-	-	-
3-trifluoroacetoksipentadekan	+	-	-	-	-	-
Ciklotetradekan	+	+	+	-	-	+
2,6,10,14-tetrametil-heksadekan	-	+	-	-	+	+
2,6,6-trimetil-, (1alfa,2beta,5alfa)Biciklo[3.1.1]heptan	-	-	+	-	-	-

Trikosan	-	-	-	-	-	+
A'-Neogamacer-22(29)-en	-	+	-	+	-	-
2-Tetradecen	-	+	-	-	-	-
Heksatian	-	+	-	-	-	-
1-Nonadecen	-	+	+	-	-	+
9-Trikosen	-	+	-	-	-	-
Nonakosan	-	+	-	-	-	-
1-hloro-heptakosan	-	+	-	-	-	-
1-metil-5-metilen-8-(1-metiletil)-, [S-(E,E)]-1,6-Ciklodekadien	-	+	-	-	+	-
3-etil-5-(2-etilbutil)-oktadekan	-	+	-	-	-	-
1-etil-2-metil-, cis-ciklopentan	-	+	-	-	-	-
1,2-dietil-Cikloheksadekan	-	+	+	-	-	-
2-metil-heptadekan	-	-	+	-	-	-
Eikosamil-ciklodekasiloksan	-	-	+	-	-	-
1-(1,5-dimetilheksil)-4-(4-metilpentil)-Cikloheksan	-	-	+	-	-	-
13-undecil-pentakosan	-	-	+	-	-	-
5-Oktadekan	-	-	+	-	-	-
1-Bromodokosan	-	-	+	-	-	-
1-Eikosen	-	-	+	-	-	-
2-metilheksakosan	-	-	+	-	-	-
13-Metilhentriakontan	-	-	+	-	-	-
Oktadekametil ciklononasiloksan	-	-	+	-	-	-
1-Decen	-	-	+	-	-	+
1,12-Tridekadien	-	-	-	+	-	-
7-heksadecen	-	-	-	-	+	-
Z-8-Heksadecen	-	-	-	-	-	+
1-Dokosen	-	-	-	-	-	+
3-Trifluoroacetoksitetradekan	-	-	-	-	-	+
2,2',5,5'-tetramet-1,1'-bifenil	+	-	-	-	-	-
Aromandendren	+	-	-	-	-	-
Lindan	+	-	-	-	-	-
4,8,12,16-Tetrametilheptadekan-4-olid	-	+	-	+	-	-
Tetratetrakontan	-	-	-	-	-	+
1,1,2,3,4,4-heksahloro-1,3-butadien	-	-	+	-	-	-
4,8,12-Trimetiltridekan-4-olid	-	-	+	-	-	-
Ukupno	59	26	32	5	15	23
Alkoholi i etri estri						
n-Tetrakosanol-1	+	-	-	-	-	-
Izofitol	+	+	+	+	-	+
alfa-kadinol	-	+	-	-	-	+
E,E,Z-1,3,12-Nonadekatriene-5,14-diol	-	+	-	-	-	-
Fitol	-	+	+	-	-	+
Holestan-3-ol	-	+	-	-	-	-
4-metil-4alfa-holestan-3-ol	-	+	+	-	-	-
beta-sitosterol	-	+	+	-	-	+
3-metil-1H-Indol	-	+	-	-	-	-
Vanilin	-	+	-	-	-	-
3,7,11,15-Tetrametil-2-heksadecen-1-ol	-	+	-	-	-	+
2-(dodeciloksi) etanol	-	-	+	-	-	-
Tridekan-1-ol	-	-	+	-	-	-
Nonadekanol-1	-	-	+	-	-	-
3,7,11-trimetil-1-dodekanol	-	-	+	-	-	-
1-Tetradekanol	-	-	+	-	-	-
2-(heksadeciloksi) etanol	-	-	+	-	-	-
1-Heptakosanol	-	-	+	-	-	+
6,10,14-trimetil-pentadekan-2-ol	-	-	-	+	-	-
1-Heksadekanol	-	-	-	-	-	+
Isopropil miristat	+	+	+	-	-	+
4-metil-(3beta,4alfa)-holestan-3-ol	-	-	-	-	-	+
Bakteriohlorofil-c-stearil	-	+	-	-	-	-
Monododecil etar trietilen glikola	-	-	+	-	-	-
Ukupno	3	12	12	2	0	9
Aldehidi i ketoni						
Benzofenon	+	+	-	+	-	+
3-hidroksi-4-metoksi-benzaldehid	-	-	-	-	-	+

2-(fenilmetilen)-oktanal	-	-	+	-	-	-
2-Undekanon	+	-	-	-	-	-
6,10-dimetil-2-undekanon	+	+	+	-	-	-
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-2,5-cikloheksadien-1,4-dion	+	+	-	-	-	-
6,10,14-trimetil 2-pentadekanon	+	+	+	+	+	+
7,9-Di-terc-butil-1-oksaspiro(4,5)deka-6,9-dien-2,8-dion		+	+	+	+	+
3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dekahidro-1,1,4a,7,7-pentametil-[4aR-(4alfa,4beta,10abeta)]-2(1H)-fenantrenon	-	+	-	-	-	-
5,6,7,7a-tetrahidro-4,4,7a-trimetil-2(4H)-benzofuranon	-	+	+	+	+	-
Tetrahidro-6-tridecil-2H-piran-2-on	-	+	-	-	-	-
4'-amino-acetofenon	-	+	-	-	-	-
Heksahidro-4,4,7a-trimetil 2(3H)-benzofuranon	-	+	-	-	-	-
Pentadekanal	-	-	+	-	-	-
Heksaadecil-oksiran	-	-	-	-	-	+
3-Metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofen	+	+	-	+	-	+
3-(4,8,12-Trimetiltridecil)tiofen	-	+	-	-	-	-
6-(3,3-dimetil-oksiran-2-iliden)-5,5-dimetil-heksa-3-en-2-on	-	-	+	-	-	-
Izopropil palmitat	-	-	-	-	-	+
Ukupno	6	12	7	5	3	7
Fenoli						
2,4-bis(1,1-dimetiletil) fenol	+	+	+	+	-	+
2,5-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	+	-	-	+
3,5-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	-	-	-	+
3,4,5-trihlor fenol	-	+	-	+	+	+
2,3,4,5-tetrahaloro fenol	-	+	-	-	-	-
2,3,4,6-tetrahaloro fenol	-	-	+	-	-	-
pentahlor fenol	-	+	+	-	-	-
4-nonilfenol	-	-	-	+	-	-
Ukupno	1	4	4	3	1	4
Organske kiseline i derivati kiselina						
6-etilokt-3-il heptil estar oksalne kiseline	+	-	-	-	-	-
2-tetradecil estar metoksi sircetne kiseline	+	-	-	-	-	-
Butil tridecil estar sumporne kiseline	+	-	-	-	-	-
Butil heptadecil estar sumporne kiseline	+	-	-	-	-	-
Butil pentadecil estar sumporne kiseline	+	-	+	-	-	-
Dodecil 2-propil estar sumporne kiseline	+	-	-	-	-	-
2-propil tetradecil estar sumporne kiseline	+	-	-	-	-	-
Butil heptadecil estar sumporne kiseline	+	-	-	-	-	-
Tetratriacontil trifluoroacetat	+	-	-	-	-	-
etil ester 4-etoksi-benzoove kiseline	+	-	+	-	-	-
bis(2-metilpropil) estar 1,2-benzendikarboksilne kiseline	-	-	+	-	-	-
metil estar 3-okso-2-pentil-ciklopentanske kiseline	-	-	+	+	-	-
5-tetradecil estar heksanske kiseline	-	+	-	-	-	-
1-metiletil estar dodekanske kiseline	-	+	+	-	-	-
2-(4-hidroksibenzil)-Pentanska kiselina	-	+	-	-	-	-
11,13-Dimetil-12-tetradecen-1-ol acetat	-	+	-	-	-	-
bis(2-etilheksil) estar 1,4-Benzenedikarboksilne kiseline	-	+	-	-	-	-
di(2-propilpentil) estar ftalne kiseline	-	+	+	-	-	+
Dodekanska kiselina	-	+	-	-	-	-
Tetradekanska kiselina	-	+	-	-	-	-
Pentadekanska kiselina	-	+	-	-	-	-
Heksadecil estar trihlorsircetne kiseline	-	+	-	-	-	-
n-Hexadekanska kiselina	-	+	+	-	-	-
Oktadekanska kiselina	-	+	-	-	-	-
Monododecil estar 2-butendionične kiseline	-	-	+	-	-	-
Butil oktil estar 1,2-benzenedikarboksilne kiseline	-	-	+	-	-	+
9,12-Oktadekadienska kiselina	-	-	+	-	-	-
bis(2-etilheksil) estar 2-butendionične kiseline	-	-	+	-	-	-
Trimetilsilil estar 2,5-bis(trimetilsiloksi) benzoove kiseline	-	-	+	-	-	-
Decil 2-etilheksil estar fumarinske kiseline	-	-	+	-	-	-
Triacetin	-	-	+	-	-	-
Oleinska kiselina	-	-	+	-	-	-
Izobutil oktil estar ftalne kiseline	-	-	-	+	-	-
Metil estar 9-oktadekanske kiseline (Z)	-	-	-	+	-	-
Undecil estar pentafluoropropionske kiseline	-	-	-	-	-	+

Ukupno	10	12	15	3	0	3
Policiklični aromatični ugljovodoni						
1,2,4a,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-naftalen	+	+	+	+	-	+
2,6-Diisopropilnaftalen	+	-	-	-	-	-
1,6-dimetil-4-(1-metiletil)-naftalen	+	+	+	+	-	+
2,6-Diizopropilnaftalen	+	-	-	-	-	-
1,3-di-izo-propilnaftalen	+	-	-	-	-	-
2,6-Diisopropilnaftalen	+	-	-	-	-	-
1,2,3,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-, [1S-(1alfa,4abeta,8aalfa)] naftalen	+	-	-	+	-	-
1,3,4,6,7,8-heksahidro-4,6,6,7,8,8-heksametil-Ciklopenta[g]-2-benzopiran	-	-	+	-	-	-
1,2,3,4,4a,5,6,8a-oktahidro-7-metil-4-metilen-1-(1-metiletil)-(1 alfa ,4a beta,8a alfa)-naftalen	-	-	+	+	-	+
Ukupno	7	2	4	4	0	3
Ftalati						
Bis(2-etilheksil) ftalat	+	+	+	+	+	+
Dibutil ftalat	-	-	-	+	-	-
Ukupno	1	1	1	2	1	1
Benzen i derivati benzena						
1-metil-2-(fenilmetil)benzen	-	+	-	-	-	-
1-metil-4-(fenilmetil) benzen	-	+	-	+	-	+
Pentahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Heksahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Ukupno	2	4	2	2	2	3
Organoazotna jedinjenja						
Di-amino-1,1,3,3-bis(1,5-ciklooktanediil)-diboran	-	-	-	+	-	-
N-(4-Metilfenil)-N'-butilurea	-	+	-	-	-	-
2,6-Dimetilfenil izocianat	-	+	-	-	-	-
(2-acetilfenil)-formamid	-	+	-	-	-	-
Ceten	+	+	-	-	+	+
1-acetil-1,4,8,8-tetrametil-spiro[2.5]oct-4-en	-	-	+	+	-	+
7-acetil-6-etil-1,1,4,4-tetrametiltetralin	-	-	-	-	-	+
2-Metil-4-hidroksibenzoksazol	-	-	-	-	-	+
Ukupno	1	4	1	2	1	4
Organofosforna jedinjenja						
Gama-murolen	+	+	-	-	-	-
alfa-Murolen	+	-	-	-	-	-
Ukupno	2	1	0	0	0	0
Heterociklična jedinjenja						
Holest-2-en	+	+	-	-	-	+
Holesterol	-	+	+	-	-	+
Lupan-3-on	-	+	-	-	-	-
Stigmastanol	-	-	+	-	-	-
Metil dehidroabietat	-	-	-	+	-	-
Ergostanol	-	-	-	-	-	+
(1R,2S,8R,8Ar)-8-acetoksi-1-(2-hidroksietil)-1,2,5,5-tetrametil-trans-dekalin	-	+	-	-	-	-
Ukupno	1	4	2	1	0	3
UKUPNO IDENTIFIKOVANO	93	82	80	29	23	60

Tabela P 2.2. Kvalitativna GC-MS analiza uzoraka sedimenta inokuliranih sa sedimentom iz kanala kod DTD-Begej

	NEDELJA					
	1	2	4	6	8	10
Ugljovodonici						
Dodekan	+	+	+	-	-	-
Heksadekan	+	+	+	+	+	+
Nonadekan	+	-	+	+	-	+
2,6,11-trimetil-dodekan	-	+	-	-	-	-
Nonil-ciklopropan	-	-	+	-	-	-
Tetradekan	+	+	+	+	+	+
Pentadekan	+	-	-	-	-	-
Oktakosan	-	+	+	-	-	-
Heneikosan	-	-	+	+	-	-
1-heksil-3-metil-ciklopentan	-	-	-	-	+	-
Cikloheksadekan	-	-	-	+	-	-
Heptadekan	+	+	+	+	-	+
2,6,10,14-tetrametil-pentadekan	-	+	+	+	-	+
11-(1-ethylpropil)-heneikosan	-	-	-	-	-	-
Hentriakontan	+	-	+	-	-	-
1-Octadecen	-	+	+	-	-	-
Octadekan	+	+	-	+	+	+
Eikosan	+	+	+	+	+	+
Dokosan	-	-	-	+	+	+
Heksakosan	+	-	+	+	-	-
Tetrakosan	-	+	+	+	-	+
Pentakosan	+	+	+	+	-	-
9-oktil-heptadekan	+	-	-	-	-	-
1-Tetradecen	-	-	-	-	+	+
2-Metil-Z-4-tetradecen	+	-	-	-	-	-
9-metil-nonadekan	-	-	-	-	+	-
Skvalen	+	-	+	-	-	+
3-trifluoroacetoksipentadekan	+	-	-	-	-	-
Ciklotetradekan	-	+	+	+	-	+
2-izopropil-5-metil-9-metilen-Biciklo[4.4.0]dec-1-en	-	-	-	+	-	-
2,2'-dimetilbifenil	-	-	+	-	-	-
2,6,10,14-tetrametil-heksadekan	+	+	+	+	-	+
2,6,6-trimetil-, (1alfa,2beta,5alfa)Biciklo[3.1.1]heptan	-	-	+	-	-	-
1-bromo-11-jodoundekan	+	-	-	-	-	-
Heptakosan	+	+	-	-	-	-
Trikosan	+	+	-	-	-	-
A'-Neogamacer-22(29)-en	+	+	-	+	-	-
2,6,10-trimetil-dodekan	+	-	+	-	-	-
Supraen	+	-	+	-	-	-
Tritetrakontan	+	-	-	-	-	-
5-metil-undekan	+	-	-	-	-	-
3-metil-undekan	+	-	-	-	-	-
2,2,11,11-tetrametil-dodekan	+	-	-	-	-	-
2,5,6-trimetil-oktan	+	-	-	-	-	-
2-Tetradecen	+	+	-	-	-	+
4,8,12,16-Tetrametilheptadekan-4-olid	-	+	-	-	-	+
9-trikosan	-	+	-	-	-	-
Nonakosan	-	+	-	-	-	+
1-hloro-heptakosan	-	+	-	-	-	-
D-Limonen	-	-	-	+	-	-
1-acetil-1,4,8,8-tetrametil-spiro[2.5]oct-4-en	-	-	-	-	-	+
1-Eikosen	-	-	+	-	-	-
Oktadekametil ciklononasiloksan	-	+	+	-	-	-
1-Decen	-	-	+	-	-	-
1-Dokosen	-	-	+	-	-	+
Tetratetrakontan	-	-	+	-	-	-
6-metil-1-okten	-	+	-	-	-	-
5-Metil-1-feniloktan	-	-	+	-	-	-
2-metil-tetrakosan	-	-	+	-	-	-
11-decil-tetrakosan	-	-	+	-	-	-
1-Nonadecen	-	+	+	-	-	-

i-propil 14-metil-pentadekanoat	-	-	+	-	-	+
1-trikosen	-	-	+	-	-	-
1-bromo-triakontan	-	-	+	-	-	-
Metil 2-octilciklopropen-1-oktanoat	-	-	+	-	-	-
1,9-tetradekadien	-	-	-	+	-	-
1,1-bis(dodeciloksi)-heksadekan	-	-	-	+	-	-
Oktahidro-1,7a-dimetil-5-(1-metiletil)-1,2,4-meteno-1H-inden	-	-	-	+	-	-
5-metil-oktadekan	-	-	-	-	+	-
1-Dodecen	-	-	-	-	+	+
3-Dodecen, (Z)-	-	-	-	-	+	-
2-Dodecen, (Z)-	-	-	-	-	+	-
1-Tridecen	-	-	-	-	+	+
5-Tetradecen, (E)-	-	-	-	-	+	-
Ciklododekan	-	-	-	-	+	+
10-metilnonadekan	-	+	-	-	-	-
1,4-Eikosadien	-	-	-	-	+	-
3-Eikosen, (E)-	-	-	-	-	-	+
2,6,10,15-tetrametil heptadekan	-	-	-	-	-	+
1,1,2,3,4,4-heksahloro-1,3-butadien	-	-	+	-	-	-
Z-14-nonakosan	-	-	-	-	-	+
(E)-Dodec-2-enil etil karbonat	-	-	-	-	-	+
Aromandendren	+	-	-	-	-	-
Alfa lindan	+	-	-	-	+	-
Lindan	-	-	-	-	+	-
Heksatian	+	+	+	-	-	-
Ukupno	31	25	37	20	18	26
Alkoholi estri i etri						
n-Tetrakosanol	-	-	+	+	-	+
Izofitol	+	+	+	+	-	+
4,4-dimetil-(3beta,5alfa)-holest-8(14)-en-3-ol	+	-	-	-	-	-
Fitol	-	+	-	-	-	+
4,4,6a,6b,8a,11,11,14b-oktamil-dokosahidropicen-3-ol	-	-	-	+	-	-
1-Heptakosanol	-	-	-	-	-	+
4-metil-, (3beta,4alfa)-holestan-3-ol	-	+	-	+	-	-
3-metil-1H-Indole	-	+	-	+	-	-
2-heksil-1-dodekanol	-	-	+	-	-	-
Alfa kadinol	+	+	+	+	-	+
Isopropil miristat	-	+	+	-	-	-
Dokozan-1-ol	-	-	+	-	-	-
2,3,4,5,6-pentahloro-anisol	-	-	-	-	+	-
6a-metil-heksahidropentalen-1,6-d2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol	-	-	+	-	-	-
Ukupno	3	6	7	6	1	5
Aldehidi i ketoni						
Benzofenon	-	+	-	+	+	-
6,10-dimetil-2-undekanon	-	+	-	-	+	-
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-2,5-cikloheksadien-1,4-dion	+	+	-	-	-	+
6,10,14-trimetil 2-pentadekanon	-	+	+	+	-	+
7,9-Di-terc-butil-1-oksa-spiro(4,5)deka-6,9-dien-2,8-dion	+	+	+	+	-	+
Dodecanal	+	-	-	-	-	-
5-etildihidro-5-metil-etil-2(3H)-Furanon	+	-	-	-	-	-
5,6,7,7a-tetrahidro-4,4,7a-trimetil-2(4H)-Benzofuranon	+	+	+	+	-	-
2,4,4-trimetil-3-(3-okso-1-butenil)-2-Cikloheksen-1-on	+	-	-	-	-	-
Lupan-3-on	-	+	-	-	-	-
2-(fenilmetilen)-oktanal	-	-	+	-	-	-
Pentadekanal	-	-	-	-	-	+
1-(2-aminofenil)-etanon	-	+	-	-	-	-
3-Metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofen	-	+	-	+	-	+
Dibenzotiofen	+	-	-	-	-	-
E-15-heptadecenal	-	-	-	+	-	-
Ukupno	7	9	4	6	2	5
Fenoli						
2,4-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	-	+	-	+
2,5-bis(1,1-dimetiletil) fenol	+	-	+	-	-	-
2,6-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	+	-	-	-
2,3,4-trihlor fenol	-	-	-	+	-	-

3,4,5-trihlor fenol	-	-	-	-	-	+
2,3,4,5-tetrahaloro fenol	-	-	-	-	-	+
2,3,4,6-tetrahaloro fenol	-	-	-	+	-	-
Pentahlor fenol	-	-	-	+	-	+
Ukupno	1	0	2	4	0	4
Organske kiseline i derivati kiseline						
bis(2-metilpropil) estar 1,2-benzendikarboksilne kiseline	+	-	-	-	-	-
Metil estar 3-okso-2-pentil-ciklopentasilnetne kiseline	+	-	-	-	-	-
Izobutil nonil estar oksalne kiseline	+	-	-	-	-	-
5-tetradecil estar heksanoicne kiseline	+	-	-	-	-	-
1-metiletil estar dodekanske kiseline	+	+	-	-	-	-
2-(4-hidroksibenzil)-Pent-4-enoicna kiseline	-	+	-	+	-	+
di(2-propilpentil) estar ftalne kiseline	-	-	+	-	+	+
Dotriakontil pentafluoropropionat	+	-	-	-	-	-
n-Hexadekanska kiseline	-	-	+	-	-	-
Butil oktil estar 1,2-benzenedikarboksilne kiseline	-	-	+	-	-	-
9,12-Oktadekadienska kiseline	-	-	+	-	-	-
bis(2-etilheksil) estar 2-butendionične kiseline	-	-	+	-	-	-
Oleinska kiseline	-	-	+	-	-	-
Butil estar 6-tetradekansulfonske kiseline	-	-	+	-	-	-
2-hidroksi-, 2-metil butil estar benzoove kiseline	-	-	+	-	-	-
Dodecil izobutil estar oksalne kiseline	-	-	+	-	-	-
Heks-3-il izobutil estar ftalne kiseline	-	-	+	-	-	+
1,1-dimetiletil estar heksadekanske kiseline	-	-	+	-	-	-
Butil estar oktadekanske kiseline	-	-	+	-	-	-
Hlorheksadecil estar sircetne kiseline	-	-	-	-	-	+
2,4-dimetilpent-3-il izobutil estar ftalne kiseline	-	-	+	-	-	-
Glicerol 1,2-diacetat	-	-	+	-	-	-
Pentadecil estar heptafluorobuterne kiseline	-	-	+	-	-	-
Bis(2-metilpropil) estar 1,2-Benzenedikarboksilne kiseline	-	-	-	+	-	-
4-amino-4-oksobutanoična kiseline	-	-	-	+	-	-
Oktadecil 2,2,2-trihloretil estar ugljene kiseline	-	-	-	+	-	-
Heptadecil estar 3-hloropropionske kiseline	-	-	-	-	+	-
Heptadecil heptafluorobutirat	-	-	+	-	-	-
Oktakosil acetat	-	-	+	-	-	-
Izobornil acetat	-	-	+	-	-	-
Dodecil akrilat	-	-	+	-	-	-
Izobutil estar 5-metilheks-2-il ftalne kiseline	-	-	-	-	+	-
Ukupno	6	2	19	4	3	4
Policiklični aromatični ugljovodoni						
1,2,4a,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-naftalen	+	-	-	+	+	+
2,6-Diisopropilnaftalen	+	-	-	-	-	-
1,6-dimetil-4-(1-metiletil)-naftalen	+	+	-	+	-	+
1,3-di-izo-propilnaftalen	+	-	-	-	-	-
1,2,3,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-, [1S-(1alfa,4abeta,8aalfa)] naftalen	+	-	-	+	-	-
Fluoranten	+	-	-	-	-	-
Piren	+	-	+	-	-	-
Trifenilen	+	-	-	-	-	-
3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dekahidro-1,1,4a,7,7-pentametil-[4aR-(4aalfa,4bbeta,10abeta)]-2(1H)-fenantrenon	+	+	-	-	-	-
Fenantren	+	-	-	+	-	-
2-metil-naftalen	+	-	-	-	-	-
1,2,3,4,4a,5,6,8a-oktahidro-7-metil-4-metilen-1-(1-metiletil)-(1 alfa ,4a beta,8a alfa)-naftalen	-	-	+	-	-	+
17-(1,5-Dimetilheksil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradekahidro-1H-ciklopenta[a]fenanthren-3-ol	-	+	-	-	-	-
Antracen-d10	-	+	-	-	-	-
Ukupno	11	4	2	4	1	3
Ftalati						
Bis(2-etilheksil) ftalat	-	+	+	+	+	+
Diizooktil ftalat	-	+	-	-	-	-
Dibutil ftalat	+	-	-	+	-	+
Ukupno	1	2	1	2	1	2
Benzen i derivati benzena						

1-metil-4-(fenilmetil) benzen	+	+	-	-	-	-
1-metil-2-(fenilmetil)benzen	-	-	+	-	-	+
Butil-benzen	-	-	+	-	-	-
Pentil-benzen	-	-	+	-	-	-
Heksil-benzen	-	-	+	-	-	-
Heptil-benzen	-	-	+	-	-	-
Nonil-benzen	-	-	+	-	-	-
Pentahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Heksahlorbenzen	+	+	+	-	+	+
Ukupno	3	3	8	1	2	3
Organoazotna jedinjenja						
Trifluralin	-	-	-	-	+	-
N-(3-metilfenil)-acetamid	-	-	-	-	-	+
Ceten	-	+	-	-	+	+
1,2,3,6-tetrahidro-1-metil-4-fenil-piridin	+	-	-	-	-	-
Ukupno	1	0	0	0	2	2
Organofosforna jedinjenja						
Gama-murolen	-	+	-	-	-	-
alfa-Murolen	-	-	-	-	+	-
Ukupno	0	1	0	0	1	0
Heterociklična jedinjenja						
Holest-2-en	+	-	-	-	-	+
Holesterol	-	-	-	-	-	+
Holestan-3-ol	-	+	+	-	-	-
4-metil-4alfa-holestan-3-ol	-	-	+	-	-	+
beta-sitosterol	-	+	+	+	-	-
Stigmastanol	-	-	+	-	-	+
Ergostanol	-	+	-	-	-	+
24-metil-5-holesten-3-ol	-	+	-	-	-	-
gamma-Sitosterol	-	-	+	-	-	+
(5alfa)-holest-2-en	-	-	-	+	-	-
Holestanol	-	-	-	+	-	+
Metil dehidroabietat	-	-	-	+	-	-
Ukupno	1	4	1	0	0	0
UKUPNO IDENTIFIKOVANO	65	56	81	47	31	54

Tabela P 2.3. Kvalitativna GC-MS analiza uzoraka sedimenta inokulisanih sa anaerobnim muljem

	NEDELJA	1	2	4	6	8	10
Ugljovodonici							
Dodekan		+	-	-	-	-	-
Heksadekan		+	+	+	+	+	+
Tridekan		+	-	-	-	-	-
2,2-dimetil-tetradekan		-	+	-	-	-	-
Nonadekan		+	+	-	-	-	-
5-metil-tridekan		+	-	-	-	-	-
3,5-dimetildodekan		+	-	-	-	-	-
Nonil-ciklopropan		-	-	+	-	-	-
Tetradekan		+	+	+	+	+	+
Pentadekan		+	-	-	-	-	-
Oktakosan		+	-	+	-	-	-
5-metil-pentadekan		+	-	-	-	+	-
3-metil-heksadekan		+	-	-	-	-	-
Heneikosan		+	+	+	+	-	-
1-heksil-3-metil-ciklopentan		+	-	-	-	+	-
Cikloheksadekan		+	+	-	+	+	-
Heptadekan		+	+	+	-	+	-
2,6,10,14-tetrametil-pentadekan		-	+	-	-	-	-
Hentriakontan		-	-	-	-	-	+
3-metil-heptadekan		+	-	-	-	+	-
1-Oktadecen		+	-	-	+	-	-
Octadekan		+	-	+	+	+	+
Eikosan		+	+	+	+	+	+
Dokosan		-	+	+	-	+	-
Heksakosan		-	-	+	-	-	-
Tetrakosan		+	+	+	+	+	+
Pentakosan		-	-	-	+	-	-
1-jodo-2-metilundekan		+	-	-	-	-	-
1-Tetradecen		+	+	-	-	+	-
7-metil-pentadekan		+	-	-	-	-	-
5-metil-pentadekan		+	-	-	-	+	-
3-metil-pentadekan		-	-	-	-	+	-
1,1'-oksibis-oktan		+	-	-	-	-	-
9-metil-nonadekan		-	-	-	-	+	-
Skvalen		+	+	+	-	+	+
Ciklotetradekan		+	+	-	-	-	-
2,6-dimetil-heptadekan		+	-	-	-	-	-
2,6,10,14-tetrametil-heksadekan		-	+	-	+	-	+
2,6,6-trimetil-, (1alfa,2beta,5alfa)Biciklo[3.1.1]heptan		+	-	-	-	-	-
Heptakosan		+	-	+	-	-	-
Trikosan		-	-	+	-	-	-
A'-Neogamacer-22(29)-en		+	-	+	+	-	+
5-metil-undekan		+	-	-	-	-	-
3-metil-undekan		+	-	-	-	-	-
2,2,11,11-tetrametil-dodekan		+	-	-	-	-	-
2,5,6-trimetil-oktan		+	-	-	-	-	-
2-Tetradecen		+	+	-	-	-	-
Heksatian		-	+	+	-	-	-
4,8,12,16-Tetrametilheptadekan-4-olid		-	-	+	-	-	-
9-trikosan (Z)-		-	-	+	-	-	-
Nonakosan		-	-	+	+	+	+
Eikosametil-ciklodekasiloksan		-	-	-	-	-	+
1-(1,5-dimetilheksil)-4-(4-metilpentil)-cikloheksan		-	-	+	-	-	-
1-acetil-1,4,8,8-tetrametil-spiro[2.5]okt-4-en		-	-	+	-	-	-
1-Eikosen		-	-	+	-	-	-
Oktadekametil ciklononasiloksan		-	-	-	-	-	+
Z-8-Heksadecen		-	-	+	-	-	-
3,6-dimetil-dekan		+	-	-	-	-	-
1-Dokosen		-	+	-	+	-	-
Tetratrakontan		+	+	-	-	-	-
Hexadecil-oksiran		+	+	+	-	-	-

Heptadecil heptafluorobutirat	+	-	-	-	-	-
i-propil 14-metil-pentadekanoat	+	-	+	-	-	-
1,9-tetradekadien	-	-	-	+	-	-
1,4-Eikosadien	-	-	-	+	-	-
(E)-3-Eikosen	+	-	+	-	-	-
Z-14-nonakosan	-	-	-	-	-	+
2-metil-dodekan	+	-	-	-	-	-
2,4-dimetil-eikosan	+	-	-	-	-	-
1-hloro-oktadekan	+	-	+	-	-	-
Oktil-ciklodekan	+	-	-	-	-	-
[[4-[1,2-bis(trimetilsilil)oksii]etil]-1,2-fenilene]bis(oksi)]bis(trimetil)-silan	+	-	-	-	-	-
2,6-dimetil-heptan	+	-	-	-	-	-
4-Trifluoroacetoksitridekan	+	-	-	-	-	-
1,54-dibromo-tetrapentakontan	+	-	-	-	-	-
1-metil-5-metilene-8-(1-metiletil)-, [S-(E,E)]-1,6-Ciklodekadien	+	-	-	-	-	-
Ciklodekan	+	-	-	+	-	-
1,13-Tetradecadiene	+	-	-	-	-	-
8-Oksabicyclo[5.1.0]oktan	+	-	-	-	-	-
Dokosil pentafluoropropionat	+	-	-	-	-	-
1,7,11-trimetil-4-(1-metiletil)-ciklotetradekan	-	+	+	-	-	-
2,6,10,14-Tetrametil-7-(3-metilpent-4-enilidene) pentadekan	-	+	-	-	-	-
n-Heksan	-	+	+	-	-	-
1,2-dihlor 3,4-bis(dihlormetilen)-ciklobuten	-	+	-	-	-	-
Oktil-benzen	-	-	+	-	-	-
10-Metil-octadec-1-en	-	-	+	-	-	-
Decil-benzen	-	-	+	-	-	-
1-hloreikosan	-	-	+	-	-	-
Ciklotetrakosan	-	-	+	-	-	-
1-hloro-heptakosan	-	-	+	+	-	-
Cikloeikosan	-	-	+	-	-	-
Dotriakontil pentafluoropropionat	+	-	-	-	-	-
1,15-Heksadekadien	-	-	-	+	-	-
Ukupno	56	24	36	18	17	13
Alkoholi estri i etri						
n-Tetrakosanol-1	-	-	-	-	-	+
Izofitol	+	+	+	+	-	-
Alfa kadinol	-	-	+	-	-	-
Fitol	-	-	+	-	-	-
2-(dodeciloksi)-etanol	+	-	-	-	-	-
n-Nonadekanol-1	-	+	-	-	-	-
1-Heksadekanol	-	+	-	-	-	-
2-Metil-4-hidroksibenzoksazol	-	+	-	-	-	-
Dokozan-1-ol	-	-	+	-	-	-
2-heksil-1-dekanol	+	-	-	-	-	-
Isopropil miristat	+	-	+	-	-	-
Ditetradecil etar	+	-	-	-	-	-
Z-10-Pentadecen-1-ol	+	-	-	-	-	-
6,11-Dimetil-2,6,10-dodekatrien-1-ol	-	-	+	-	-	-
Metil 1-oktadecenil etar	-	-	+	-	-	-
Ukupno	6	4	7	1	0	1
Aldehidi i ketoni						
Benzofenon	+	+	+	-	+	-
3-Metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofen	-	+	+	-	-	-
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-2,5-cikloheksadien-1,4-dion	-	-	+	-	-	-
6,10,14-trimetil 2-pentadekanon	+	+	+	+	-	-
7,9-Di-terc-butil-1-oksaspiro(4,5)deka-6,9-dien-2,8-dion	+	+	+	+	+	+
5,6,7,7a-tetrahidro-4,4,7a-trimetil-2(4H)-Benzofuranon	+	+	+	-	-	-
3-(4,8,12-Trimetiltridecil)tiofen	-	-	+	-	-	-
Lupan-3-on	+	+	+	+	-	+
Heksahidro-4,4,7a-trimetil-2(3H)-Benzofuranon	-	-	-	-	+	-
E-15-heptadecenal	+	-	-	+	+	-
E-14-Heksadecenal	-	+	-	-	-	-
2-oktil-ciklopropaneoktanal	-	-	+	-	-	-
Okta-dekanal	-	-	-	-	-	+
15-Nonakosanon	-	-	+	-	-	-

	Ukupno	6	7	10	4	4	3
Fenoli							
2,4-bis(1,1-dimetiletil) fenol	+	+	-	-	-	-	+
2,5-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	+	-	-	-	-
2,4-di-t-butil-6-nitro-fenol	-	-	+	-	-	-	-
3,4-dihloro-fenol	-	-	-	-	-	+	-
3,5-dihlor-fenol	-	-	+	-	-	-	-
3,4,5-trihlor fenol	+	+	-	-	-	-	-
2,3,5,6-tetrahlror-fenol	-	-	+	-	-	-	-
2,3,4,6-tetrahlroro fenol	-	-	-	+	-	-	-
2,3,4,5-tetrahlroro fenol	+	+	-	-	-	-	-
	Ukupno	3	3	4	1	1	1
Organske kiseline i derivati							
Butil heptadecil estar sumporne kiseline	-	+	-	-	-	-	-
Butil pentadecil estar sumporne kiseline	-	-	-	-	-	-	-
Etil estar 4-etoksi-benzoeve kiseline	+	-	-	+	-	-	-
Metil estar 3-okso-2-pentil-ciklopentasilnetne kiseline	+	-	-	-	-	-	-
1-metiletil estar dodekanske kiseline	-	+	-	-	-	-	-
2-(4-hidroksibenzil)-Pent-4-enoicna kiselina	-	+	-	-	-	-	-
bis(2-etilheksil) estar 1,4 benzendikarboksilne kiseline	+	-	-	-	-	-	-
di(2-propilpentil) estar ftalne kiseline	-	-	-	+	+	-	-
Tetradekanska kiselina	-	-	+	+	-	-	-
Pentadekanska kiselina	-	-	-	+	-	-	-
n-Heksadekanska kiselina	-	+	+	+	-	-	+
9,12-Oktadekadienoicna kiselina (Z,Z)-	-	-	+	-	-	-	-
Trimetilsilil estar 2,5-bis(trimetilsiloksi) benzoave kiseline	-	-	+	-	-	-	-
Triacetin	-	-	+	-	-	-	-
Oleinska kiselina	-	-	+	-	-	-	-
2,4-dimetilpent-3-il izobutil estar ftalne kiseline	-	-	-	-	-	-	+
Bis(2-metilpropil) estar 1,2-benzendikarboksilne kiseline	-	-	-	+	-	-	-
Butil tetradecil estar sumporne kiseline	+	-	+	-	-	-	-
Heksatriakontil trifluoroacetat	+	-	-	-	-	-	-
Decil estar hloroformne kiseline	+	-	-	-	-	-	-
4-heksadecil estar dihlorsircetne kiseline	+	-	-	-	-	-	-
Fitol acetate	-	+	-	-	-	-	+
Trimetilsilil estar 2,4-bis(trimetilsilil)oksi]-benzoave kiseline	-	-	+	-	-	-	-
E-8-Metil-9-tetradecen-1-ol acetat	-	-	+	-	-	-	-
Pentadecil estar trihlorsircetne kiseline	-	-	+	-	-	-	-
Palmitinska kiselina	-	-	+	+	-	-	-
Heksadecil estar dodekanske kiseline	-	-	+	-	-	-	-
3-fluorofenil pentil estar ftalne kiseline	-	-	-	-	-	-	+
	Ukupno	7	5	12	7	1	4
Policiklični aromatični ugljovodonici							
1,2,4a,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-naftalen	-	+	+	-	-	-	+
2,6-Diisopropilnaftalen	-	-	+	-	-	-	-
1,6-dimetil-4-(1-metiletil)-naftalen	+	+	+	-	-	-	-
1,2,3,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-, [1S-(1alfa,4abeta,8aalfa)] naftalen	-	-	+	-	-	-	-
Fluoranten	+	-	+	-	-	-	-
Piren	+	-	-	-	-	-	-
Trifenilen	+	-	-	-	-	-	-
Fenantren	+	-	-	-	-	-	-
2-metil-naftalen	+	-	-	-	-	-	-
1,3,4,6,7,8-heksahidro-4,6,6,7,8,8-heksametil-ciklopenta[g]-2-benzopiran	-	-	-	+	+	+	+
1,2,3,4,4a,5,6,8a-oktahidro-7-metil-4-metilen-1-(1-metiletil)-(1 alfa ,4a beta,8a alfa)-naftalen	-	+	-	-	-	-	-
17-(1,5-Dimetilheksil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradekahidro-1H-ciklopenta[a]fenanthren-3-ol	-	+	-	-	-	-	-
Antracen-d10	-	-	+	-	-	-	+
2,3-dihidro-1H-Ciklopenta[l]fenantren	+	-	-	-	-	-	-
	Ukupno	7	4	6	1	1	3
Ftalati							
Bis(2-etilheksil) ftalat	+	+	+	+	+	+	+
Dibutil ftalat	+	-	-	-	-	-	-
Diizooktil ftalat	+	-	+	-	-	-	-

Ukupno	3	1	2	1	1	1
Benzen i derivati benzena						
1-metil-4-(fenilmetil) benzen	-	-	+	-	-	-
Butil-benzen	-	-	+	-	-	-
Pentil-benzen	-	-	+	-	-	-
Heptil-benzen	-	-	+	-	-	-
Nonil-benzen	-	-	+	-	-	-
(1-butilheptil)-benzen	+	-	-	-	-	-
(1-pentilheptil)-benzen	+	+	+	-	-	-
(1-butiloktil)-benzen	+	-	+	-	-	-
1-metil-3-(fenilmetil) benzen	-	+	-	-	-	-
Pentahlorbenzen	+	+	-	+	+	+
Heksahlorbenzen	+	+	+	+	+	+
Ukupno	5	4	7	2	2	2
Organoazotna jedinjenja						
Ceten	+	-	-	-	+	-
N'-hidroksi-N-[2-(trifluorometil)fenil]piridin-3-karboksimidamid	+	+	+	-	-	-
3,5,8-Tribromo-1,10-fenantrolin	-	-	+	-	-	+
7-Acetil-6-etil-1,1,4,4-tetrametil-tetralin	+	+	+	-	-	-
N-(2-metilfenil)-acetamid	-	+	-	-	-	-
Ukupno	3	3	2	0	1	1
Organofosforna jedinjenja						
Gama-murolen	+	+	-	-	-	-
Ukupno	1	1	0	0	0	0
Heterociklična jedinjenja						
Holest-2-en	+	+	-	-	-	-
beta-sitosterol	-	-	-	+	-	+
Stigmastanol	+	+	-	+	+	-
4-metil-, (3beta,4alfa)-holestan-3-ol	-	+	+	+	-	+
Ergostanol	-	-	-	-	-	+
gamma-Sitosterol	-	-	-	-	-	+
Holestanol	-	+	+	+	+	+
(3beta,5beta)-holestan-3-ol	+	+	+	-	-	-
(5 alfa)-holestan-3-on	+	+	+	+	+	+
Holest-4-en-3-on	+	+	+	+	-	+
Tonalid	+	-	-	-	-	-
(5beta)-holestan-3-on	-	+	-	+	-	-
Holesta-3,5-dien	-	-	+	-	-	-
Stigmast-8(14)-en-3beta-ol	-	-	+	+	-	-
Stigmasterol	-	-	+	-	-	-
Holestan-3-on	-	-	-	+	+	+
Holesterol epoksid	-	-	-	+	-	-
(3 beta,5 alfa,6 alfa ,17 alfa ,20S)-holestan-3,6-diol	-	-	-	-	-	+
Holest-5-en-3-one	-	-	-	-	-	+
(3beta)-holest-7-en-3-ol	-	-	-	-	-	+
3,4-epoksi-(3 alfa,4,alfa,5alfa)-holestan	-	-	-	-	-	+
Metil dehidroabietat	-	-	+	-	-	-
Ukupno	6	8	9	10	4	12
UKUPNO IDENTIFIKOVANO	103	64	95	45	32	41

Tabela P 2.4. Kvalitativna GC-MS analiza uzoraka sedimenta inokuliranih sa sedimentom iz kanala u Vrbasu

	NEDELJA					
	1	2	4	6	8	10
Ugljovodonici						
Dodekan	+	+	+	-	-	+
Heksadekan	+	+	+	+	+	+
Tridekan	+	-	-	-	-	-
2,2-dimetil-tetradekan	+	-	-	-	-	-
Nonadekan	+	+	+	-	-	+
5-metil-tridekan	+	-	-	-	-	-
2-metil-tridekan	+	-	-	-	-	-
3,5-dimetildodekan	+	-	-	-	-	-
2,6,11-trimetil-dodekan	+	+	-	-	-	-
Tetradekan	+	+	+	-	+	+
Pentadekan	+	-	-	-	-	+
Oktakosan	-	+	-	-	-	-
Lindan	+	-	-	-	-	-
5-metil-pentadekan	-	-	-	-	+	-
Heneikosan	+	+	+	-	-	+
1-heksil-3-metil-ciklopentan	+	-	-	-	+	-
Cikloheksadekan	+	-	+	+	-	-
2-metil-heksadekan	-	-	-	-	+	-
Heptadekan	+	+	+	-	-	+
Heksatien	+	-	-	+	-	-
2,6,10,14-tetrametil-pentadekan	+	+	+	-	-	+
Hentriakontan	-	-	-	-	+	-
3-metil-heptadekan	+	-	-	-	-	-
1-Oktadecen	-	+	-	-	+	-
Octadekan	+	+	+	+	+	+
Eikosan	+	+	+	+	+	+
Dokosan	-	+	-	-	+	+
Heksakosan	+	-	-	-	-	+
Tetrakosan	+	+	+	-	+	+
Pentakosan	+	-	+	-	-	-
5-metil-tetradekan	-	-	-	-	+	-
1-Tetradecen	-	-	-	-	+	+
7-metil-pentadekan	+	-	-	-	-	-
3-metil-pentadekan	+	-	+	-	+	+
1,1'-oksibis-oktan	+	-	-	-	-	-
Ciklotetradekan	+	-	-	-	+	+
2-izopropil-5-metil-9-metilen-biciklo[4,4,0]dec-1-en	-	+	-	-	-	-
2,6,10,14-tetrametil-heksadekan	+	+	+	-	-	+
2,6,6-trimetil-, (1alfa,2beta,5alfa)Biciklo[3,1,1]heptan	-	-	+	-	-	-
1-Bromo-11-jodoundekan	-	+	-	-	-	-
Dotriakontil pentafluoropropionat	-	+	-	-	-	-
Heptakosan	+	-	+	-	-	-
Trikosan	-	+	+	-	-	-
A'-Neogamacer-22(29)-en	+	+	-	+	-	+
Tritetrakontan	+	-	-	-	-	-
5-metil-undekan	+	-	-	-	-	-
3-metil-undekan	+	-	-	-	-	-
2-Tetradecen	+	-	-	-	-	-
Nonakosan	-	+	+	-	-	+
1-hloro-heptakosan	+	-	-	-	-	+
1,2-dietil-cikloheksadekan	-	-	-	-	-	+
1-acetil-1,4,8,8-tetrametil-spiro[2,5]okt-4-en	-	-	-	-	-	+
1-Eikosan	+	-	-	-	-	-
Oktadekamil ciklononasiloksan	-	-	+	-	-	-
1-Decen	-	-	-	+	-	-
Metil dehidroabietat	-	-	+	-	-	-
7-Heksadecen, (Z)-	+	-	-	-	-	-
Z-8-Heksadecen	-	-	-	-	-	+
1-Dokosen	-	-	-	-	-	+
10-Metilnonadekan	+	-	-	-	-	-
2-metiltetrakosan	+	+	-	-	-	-

i-Propil 14-metil-pentadekanoat	-	-	-	-	+	-
2,3,4,5,6-pentahloro-anisol	-	-	-	-	-	+
1-Dodecen	+	+	-	-	-	-
1-Tridecen	+	-	-	-	-	-
2,2'-dimetilbifenil	-	+	-	-	-	-
Ciklododekan	+	-	-	-	-	+
2-metil-dodekan	-	-	-	-	+	-
2,4-dimetil-eikosan	+	-	-	-	-	-
1,5,4-dibromo-tetrapentakontan	+	+	+	-	-	-
Oktil-ciklodekan	-	-	-	-	+	-
[[4-[1,2-bis(trimetilsilil)oksii]etil]-1,2-fenilene]bis(oksi)]bis(trimetil)-silan	+	-	-	-	-	-
1,13-Tetradekadien	-	+	-	+	-	-
1,7,11-trimetil-4-(1-metiletil)-ciklotetradekan	-	+	-	-	-	-
n-Heksan	-	+	+	-	-	-
Undekan	+	-	-	-	-	-
2,6,10-trimetil-pentadekan	+	-	-	-	-	-
Oktatriakontil pentafluoropropionat	+	-	-	-	-	-
1-jodo-heksadekan	+	+	-	-	-	-
Ciklopentadekan	-	+	-	-	-	-
Oktakosil heptafluorobutirat	-	+	-	-	-	-
17-Pentatriakonten	-	-	+	-	-	-
8-heptil-pentadekan	-	-	+	-	-	-
1-Trifluoroacetoksi-10-undecen	-	-	+	-	-	-
4-(4-etilcikloheksil)-1-pentil-cikloheksan	-	-	+	-	-	-
3-Metoksiergost-8(14)-en	-	-	+	-	-	-
3'-Spirocikloheksil-3,3-dimetil-3,4,3',4'-tetrahidro-[1,1']biizokvinolinil	-	-	+	-	-	-
7-metil-heptadekan	-	-	-	-	+	-
1-metil-ciklododecen	-	-	-	-	+	-
Tetradecil-oksiran	-	-	-	-	+	-
3-Trifluoroacetoksitridekan	-	-	-	-	+	-
5-metil-2-undekan	-	-	-	-	-	+
17-hloro-7-heptadecen	-	-	-	-	-	+
6-etenil-6-metil-1-cikloheksen	-	-	-	-	-	+
6-cikloheksil-dodekan	-	-	-	-	+	-
2,6,10,14,18-Pentametil-2,6,10,14,18-eikosapenten	-	-	-	-	-	+
1-Heksakosan	-	-	-	-	-	+
Skvalen	+	+	+	-	-	+
Nonadecil pentafluoropropionat	-	-	-	-	-	+
di-.mu.-amino-1,1:3,3-bis(1,5-ciclooctanediiil)-diboran(6)	-	-	-	+	-	-
17-Pentatriakonten	-	-	+	-	-	-
Ukupno	51	31	30	9	23	32
Alkoholi estri i etri						
n-Tetrakosanol-1	+	-	-	-	-	-
Izofitol	-	+	+	-	+	-
Fitol	-	+	+	-	-	-
Vanilin	-	+	-	+	-	-
n-Nonadekanol-1	-	-	-	-	-	+
3,7,11-trimetil-1-dodekanol	-	-	+	-	-	-
1-Heptakosanol	-	+	+	-	-	+
alfa kardinol	-	-	-	-	-	+
1-Trikosanol	-	-	+	-	-	-
Isopropil miristat	+	+	+	-	-	-
1-(2-butoksietoksi)-etanol	-	+	-	-	-	-
2-(9-oktadeceniloksi)-etanol, (Z)-	-	+	-	-	-	-
2-(2-butoksietoksi)-etanol	-	-	-	-	+	-
n-Heptadekanol-1	-	-	-	-	-	+
Ukupno	2	7	6	1	2	3
Aldehidi i ketoni						
Benzofenon	+	+	+	-	+	-
6,10-dimetil-2-undekanon	+	-	-	-	-	-
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-2,5-cikloheksadien-1,4-dion	+	+	+	-	-	-
6,10,14-trimetil 2-pentadekanon	+	+	+	+	+	-
7,9-Di-terc-butil-1-oksaspiro(4,5)deka-6,9-dien-2,8-dion	-	+	-	+	+	+
Dodekanal	+	-	-	-	-	-
5,6,7,7a-tetrahidro-4,4,7a-trimetil-2(4H)-Benzofuranon	-	+	-	+	-	-

2-(fenilmetilene)-oktanal	-	-	+	-	-	-
Pentadekanal	-	+	-	-	-	+
3-Metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofen	-	+	+	-	-	-
E-15-heptadecenal	-	-	-	+	+	-
2-Heptadecenal	+	-	-	-	-	-
4,4,6a,6b,8a,11,12,14b-oktametil-1,4,4a,5,6,6a,6b,7,8,8a,9,10,11,12,12a,14,14a,14b-oktadekahidro-2H-picen-3-on	+	-	-	-	-	-
4-fenil-3-buten-2-on, (E)-	-	-	-	-	-	+
2-(3-bromobenzilideno)-tiazolo[3,2-a]benzimidazol-3(2H)-on	-	-	-	-	-	+
(4-metilfenil)fenil-metanon	-	-	-	-	+	-
Ukupno	7	7	5	4	5	4
Fenoli						
2,4-bis(1,1-dimetiletil) fenol	+	+	+	-	+	+
2,6-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	-	+	-	-	-
3,5-bis(1,1-dimetiletil) fenol	-	+	-	-	-	-
2-metil-5-(1-metiletil) fenol	-	-	-	-	-	+
4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol	+	-	-	-	-	-
3,4-dihloro-fenol	-	-	-	+	+	-
3,5-dihlor-fenol	-	-	-	-	+	+
3,4,5-trihlor fenol	-	-	+	+	-	+
2,3,4,5-tetrahaloro fenol	-	+	-	-	-	-
2,3,4,6-tetrahaloro fenol	+	-	-	-	-	-
Pentahlor fenol	-	+	-	-	-	-
4-oktil-fenol	-	+	-	-	-	-
Ukupno	3	5	3	2	3	4
Organske kiseline i derivati						
Butil tridecil estar sumporne kiseline	+	-	-	-	-	-
di(2-propilpentil) estar ftalne kiseline	-	-	+	-	-	+
Dodekanska kiselina	-	+	-	+	-	-
n-Heksadekanska kiselina	-	+	+	+	-	-
Oktadekanska kiselina	-	+	-	-	-	-
9,12-Oktadekadienoicna kiselina (Z,Z)-	-	-	+	-	-	-
5-tetradecil estar heksanske kiseline	-	-	-	-	-	-
1-metiletil estar dodekanske kiseline	+	+	-	-	+	-
2-(4-hidroksibenzil)-Pent-4-enoicna kiselina	-	-	-	-	+	+
Izobutil oktil estar ftalne kiseline	-	-	-	-	-	+
Triacetin	-	-	+	-	+	-
Fitol acetat	-	-	-	-	+	-
Bis(2-metilpropil) estar 1,2-Benzenedikarboksilne kiseline	-	-	-	-	-	+
Heksil pentadecil estar sumporne kiseline	+	-	-	-	-	-
Butil oktadecil estar sumporne kiseline	+	-	-	-	-	-
Butil dodecil estar sumporne kiseline	-	+	-	-	-	-
cis-9-Heksadekanoicna kiselina	-	+	-	-	-	-
cis-13-Octadekanoicna acid	-	-	+	-	-	-
Nonahexacontanska kiselina	-	-	+	-	-	-
6-Oktadekanoicna kiselina, (Z)-	-	-	+	-	-	-
9-Oktadekanoicna kiselina, (E)-	-	-	+	-	-	-
4-terc-Butilfenil acetat	-	-	+	-	-	+
4-(1,1-Dimetilpropil)fenil acetat	-	-	+	-	-	+
isobutil 3-metilbut-3-enil estar ftalne kiseline	-	-	+	-	-	-
Oktadek-9-enoicna kiselina	-	-	+	-	-	-
cis-13,16-Dokasadienoicna kiselina	-	-	+	-	-	-
Heptadecil estar dichlorsircetne kiseline	-	-	+	-	-	-
3,5,5-trimetil-heksanska kiselina	-	-	-	+	-	-
Nonanska kiselina	-	-	-	+	-	-
n-Decanska kiselina	-	-	-	+	-	-
Decil trifluoroacetat	-	-	-	-	-	+
Ukupno	4	6	14	5	4	7
Policiklični aromatični ugljovodonici						
1,2,4a,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-naftalen	+	+	-	-	-	+
Dekahidro-8a-etil-1,1,4a,6-tetram etilnaftalen	-	+	-	-	-	-
2,6-Diisopropilnaftalen	+	-	-	-	-	-
Citronelil izobutirate	-	+	-	-	-	-
1,6-dimetil-4-(1-metiletil)-naftalen	+	+	-	-	+	+
1,3-di-izo-propilnaftalen	-	-	-	-	+	-

1,2,3,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-, [1S-(1alfa,4abeta,8aalfa)] naftalen	-	+	-	-	-	-
Fluoranten	+	-	-	-	-	-
Piren	+	-	-	-	-	-
1,2,3,4,4a,5,6,8a-oktahidro-7-metil-4-metilen-1-(1-metiletil)-(1 alfa ,4a beta,8a alfa)-naftalen	-	-	+	-	-	+
17-(1,5-Dimetilheksil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradekahidro-1H-ciklopenta[a]fenantren-3-ol	-	+	-	-	-	-
Antracen-d10	-	-	+	-	-	-
2-dodeciltetradekahidoro-fenantren	+	+	-	-	-	-
Naftalen	+	-	-	-	-	-
2,6-dimetil-naftalen	+	-	-	-	-	-
9-metilen-9H-fluoren	+	-	-	-	-	-
3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dekahidro-1,1,4a,7,7-pentametil-, [4aR-(4a.alfa.,4b.beta.,10a.beta.)]-2(1H)-fenantrenon	+	-	-	-	-	-
7-Izopropenil-1,4a-dimetil-4,4a,5,6,7,8-heksahidro-3H-naftalen-2-on	+	+	-	-	+	+
1,2,4a,5,8,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-, [1S-(1.alfa.,4a.beta.,8a.alfa.)]-naftalen	+	-	-	-	-	-
Dekahidro-4a-metil-1-metilen-7-(1-metiletenil)-, [4aR-(4a.alfa.,7.alfa.,8a.beta.)]naftalen	-	+	-	-	-	-
Ukupno	12	9	2	0	3	4
Ftalati						
Bis(2-etilheksil) ftalat	+	+	+	+	+	+
Diizooktil ftalat	-	-	-	-	+	-
Ukupno	1	1	1	1	2	1
Benzen i derivati benzena						
1-metil-4-(fenilmetil) benzen	-	+	-	-	-	+
1-metil-2-(penilmetil)-benzen	-	-	+	-	-	+
(1-propilnonil)-benzen	-	-	+	-	-	-
1,3,5-trihlor benzen	+	+	-	-	-	-
1,2,4,5-tetrahaloro benzen	-	-	-	-	-	+
Pentahlorbenzen	+	+	+	-	+	+
Heksahlorbenzen	+	+	+	-	-	+
Ukupno	3	4	4	0	1	5
Organoazotna jedinjenja						
Ceten	+	+	+	-	+	+
N-(3-metilphenil)-acetamid	-	-	-	-	+	-
N'-hidroksi-N-[2-(trifluorometil)fenil]piridin-3-karboksimidamid	-	+	-	-	-	-
N-metil-N-fenil-acetamid	+	-	-	-	-	-
3-[N-[4-Bromofenil]sulfonilamino] benzamid	-	+	-	-	-	-
Ukupno	2	3	1	0	2	1
Organofosforna jedinjenja						
Gama-murolen	+	+	-	+	-	-
Trifenil fosfat	-	+	-	-	-	-
Ukupno	1	2	0	1	0	0
Heterociklična jedinjenja						
Holesterol	-	+	-	-	-	+
Holestan-3-ol	-	+	-	-	-	-
beta-sitosterol	-	+	+	-	-	+
Stigmastanol	-	+	+	+	+	+
4-metil-, (3beta,4alfa)-holestan-3-ol	-	-	+	-	-	+
Ergostanol	-	-	-	-	-	+
Holestanol	-	-	+	-	+	+
Stigmasterol	-	-	+	-	-	+
Holestan-3-on	-	-	+	-	-	-
(3 beta ,5 alfa ,6alfa,17alfa,20S)-holestane-3,6-diol	-	+	-	-	-	-
(5 alfa)-holest-7-en	-	-	-	-	-	+
1-Eikosanol	+	-	-	-	-	-
Ajmalin	+	+	-	+	-	+
Ukupno	2	5	6	2	2	9
UKUPNO IDENTIFIKOVANO	88	80	72	25	47	70

Prilog 3

Tabela P 3.1. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 0,5% aktivnog uglja

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	99,3	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	41,1	3,68	<0,200	<0,200
4h	6,38	<0,200	<0,200	3,22	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	19,9	<0,200	<0,200	6,14
6h	<0,200	22,3	<0,200	<0,200	<10,0	362	<10,0	<10,0	4,52	38,7	<0,200	3,35
24h	122	11,7	<0,200	<0,200	194	82,2	<10,0	<10,0	192	44,4	<0,200	12,6
48h	9,25	4,30	1,46	22,7	61,5	81,7	<10,0	<10,0	82,4	37,2	13,6	34,4
96h	<0,200	<0,200	<0,200	14,3	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	6,24	<0,200	<0,200	40,6
144h	<0,200	<0,200	74,1	8,83	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	41,9	<0,200	48,2	27,2
Suma	237	38,0	75,5	49,0	256	526	<10,0	<10,0	388	124	61,8	124
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	88,1	<10,0	<10,0	<10,0	132	22,8	10,8	28,7	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0
4h	104	74,5	35,2	<10,0	101	21,1	<3,07	28,0	51,5	70,1	<10,0	<10,0
6h	39,7	57,4	<10,0	<10,0	45,3	101	<3,07	12,8	43,2	58,1	<10,0	<10,0
24h	155	98,8	<25,0	<10,0	243	111	20,7	27,3	210	140	36,6	<10,0
48h	133	98,0	<10,0	<10,0	200	98,9	95,7	49,8	187	106	<10,0	<10,0
96h	<25,0	84,8	<10,0	<10,0	70,2	23,8	<3,07	59,9	29,4	72,5	<10,0	<10,0
144h	<25,0	43,9	<10,0	<10,0	169	13,2	<3,07	43,7	<10,0	36,9	<10,0	<10,0
Suma	520	457	35,2	<10,0	961	392	127	250	521	484	36,6	<10,0

Tabela P 3.2. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 1% aktivnog uglja

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	37,5	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	18,6	<0,500	<0,200	<0,200
4h	30,6	<0,200	<0,200	<0,200	35,4	<10,0	<10,0	<10,0	31,0	<0,200	<0,200	3,28
6h	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	1,02	<0,500	<0,200	2,19
24h	53,7	0,95	<0,200	<0,200	193	<25,0	<10,0	<10,0	64,3	10,1	<0,200	<0,200
48h	<0,200	0,500	<0,500	15,2	142	<10,0	<10,0	<10,0	36,4	10,4	11,0	24,2
96h	<0,200	<0,200	22,4	11,1	38,1	<10,0	<10,0	<10,0	7,48	<0,200	25,2	28,4
144h	9,72	<0,200	55,7	10,5	55,6	<10,0	<10,0	<10,0	44,4	<0,200	36,4	23,6
Suma	132	1,45	78,1	36,8	464	<10,0	<10,0	<10,0	203	20,5	72,6	81,7
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	31,6	<7,68	10,1	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
4h	54,6	37,3	<25,0	<10,0	85,3	46,7	<3,07	11,4	57,1	46,7	<10,0	<10,0
6h	<25,0	<25,0	<10,0	<10,0	19,1	23,2	<7,68	<7,68	<25,0	<25,0	<10,0	<10,0
24h	76,8	91,1	49,1	<10,0	182	70,6	15,5	8,54	75,2	34,6	61,6	<10,0
48h	73,9	89,6	<10,0	<10,0	203	42,9	92,8	45,9	70,7	28,8	<10,0	<10,0
96h	52,6	69,9	<10,0	<10,0	158	43,2	245	78,8	58,2	27,1	<10,0	<10,0
144h	<25,0	74,7	<10,0	<10,0	173	46,1	<3,07	46,2	<25,0	30,4	<10,0	<10,0
Suma	258	363	49,1	<10,0	852	273	363	191	261	168	61,6	<10,0

Tabela P 3.3. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 5% aktivnog uglja

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200
4h	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200
6h	<0,200	119	<0,200	<0,200	<10,0	67,7	<10,0	<10,0	<0,200	108	<0,200	<0,200
24h	2,43	1,21	<0,200	<0,200	41,6	<25,0	<10,0	<10,0	3,37	2,11	<0,200	6,38
48h	<0,200	0,55	<0,200	3,51	40,2	<25,0	<10,0	<10,0	2,04	<0,200	0,53	3,13
96h	<0,200	<0,200	5,17	6,26	<25,0	<10,0	<10,0	<25,0	<0,200	<0,200	4,59	6,80
144h	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200	71,2	<10,0	<10,0	<10,0	2,23	<0,200	<0,200	3,47
Suma	2,43	1201	5,17	9,76	153	67,7	<10,0	<10,0	7,60	110	5,12	19,8
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<7,68	<3,07	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
4h	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<3,07	<3,07	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
6h	<10,0	101	<10,0	<10,0	<3,07	129	<3,07	<3,07	<10,0	97,6	<10,0	<10,0
24h	34,2	<25,0	<10,0	<10,0	40,2	21,6	<3,07	<7,68	<10,0	<25,0	<10,0	<10,0
48h	41,8	<25,0	<10,0	<10,0	53,9	26,5	<3,07	12,1	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
96h	42,1	<25,0	<10,0	<10,0	43,2	31,7	<3,07	25,8	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
144h	<10,0	<25,0	<10,0	<10,0	62,9	13,9	<3,07	14,1	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Suma	118	101	<10,0	<10,0	200	223	<3,07	51,9	<10,0	97,6	<10,0	<10,0

Tabela P 3.4. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 10% aktivnog uglja

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	3,66	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	1,88	<0,200	<0,200	<0,200
4h	7,61	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	2,27	7,06	<0,200	<0,200
6h	0,84	13,4	<0,200	<0,200	<10,0	31,2	<10,0	<10,0	<0,200	13,2	<0,200	<0,200
24h	1,41	1,95	<0,200	<0,200	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	1,86	<0,200	<0,200	<0,200
48h	<0,200	26,1	<0,200	2,69	<25,0	160	<10,0	<10,0	1,29	<0,200	0,71	3,76
96h	<0,200	<0,200	15,5	<0,200	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	<0,200	<0,200	10,3	<0,200
144h	0,53	<0,200	<0,200	<0,200	35,7	<10,0	<10,0	<10,0	4,02	0,66	<0,200	<0,200
Suma	14,0	41,1	15,5	2,69	35,7	191	<10,0	<10,0	11,3	20,9	11,0	3,76
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<3,07	<3,07	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
4h	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<7,68	<3,07	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
6h	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<3,07	35,1	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
24h	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	10,6	<3,07	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
48h	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	11,6	59,1	<3,07	<7,68	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
96h	<10,0	<25,0	<10,0	<10,0	13,2	<3,07	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
144h	<10,0	<25,0	<10,0	<10,0	35,9	<3,07	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Suma	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	71,1	94,2	<3,07	<3,07	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0

Tabela P 3.5. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 0,5% biouglja

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	1350	17,8	1,44	3,16	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	249	97,8	19,1	37,6
4h	53,2	<0,200	<0,200	9,41	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	89,7	4,84	1,24	41,7
6h	<0,200	30,1	<0,200	10,5	<25,0	55,9	<10,0	<10,0	55,5	81,7	1,40	39,9
24h	1239	2,86	<0,200	5,84	156	28,2	<10,0	<10,0	820	161	29,7	147
48h	38,4	19,2	<0,200	17,7	30,3	<25,0	<10,0	<10,0	204	144	23,7	126
96h	<0,200	<0,200	96,7	47,3	<25,0	<10,0	<10,0	<25,0	25,8	1,24	86,5	106
144h	4,69	<0,200	61,2	33,8	<25,0	<10,0	<10,0	<25,0	51,2	<0,200	23,4	45,1
Suma	2685	70,0	159	128	186	83,9	<10,0	<10,0	1495	491	185	543
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	153	76,6	<10,0	<10,0	1769	451	37,2	31,9	82	<25,0	<10,0	<10,0
4h	184	288	82,9	<10,0	491	63,3	8,41	24,8	74,4	204	<10,0	<10,0
6h	176	189	<25,0	<10,0	152	95,5	<3,07	10,8	175	144	<10,0	<10,0
24h	236	261	67,8	<10,0	332	116	95,1	16,6	327	350	97,2	<10,0
48h	129	98,2	59,7	<10,0	211	123	70,7	24,6	208	184	35,2	<10,0
96h	134	68,6	110	<10,0	165	38,2	237	22,4	43,6	109	113	<10,0
144h	<25,0	72,4	<10,0	<10,0	82,1	27,8	142	20,8	47,5	88,1	<10,0	<10,0
Suma	1012	1054	320	<10,0	3202	915	590	152	958	1079	245	<10,0

Tabela P 3.6. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 1% biouglja

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	<0,200	20,8	0,65	<0,200	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	216	118	29,7	17
4h	104	<0,200	<0,200	3,05	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	115	5,27	<0,200	35,8
6h	<0,200	6,26	<0,200	24,2	<10,0	33,3	<10,0	<10,0	21,1	126	11,1	<0,200
24h	137	3,72	<0,200	15,6	144	<25,0	<10,0	<10,0	520	111	106	153
48h	7,10	4,10	22,1	36,3	<25,0	<25,0	<25,0	<10,0	142	<0,200	94,3	128
96h	<0,200	<0,200	107	43,7	<10,0	<25,0	<10,0	<10,0	4,84	10,8	82,8	138
144h	15,7	<0,200	91,4	8,44	<25,0	<10,0	<10,0	51,5	62,3	<0,200	35,2	6,12
Suma	264	34,9	221	131	144	33,3	<10,0	51,5	1081	371	359	478
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	130	138	<10,0	<10,0	1555	336	26,1	34,8	58,0	16,2	<25,0	<10,0
4h	163	278	44,2	<10,0	520	63,8	14,4	30,6	105	195	<25,0	<10,0
6h	144	236	49,3	<10,0	123	126	<3,07	15,2	106	371	47,7	<10,0
24h	390	179	152	<10,0	306	97,4	77,7	38,6	508	256	207	<10,0
48h	117	76,8	122	<10,0	160	104	84,3	36,4	189	85,1	144	<10,0
96h	107	68,0	<10,0	<10,0	96,4	29,4	60,6	63,2	103	89,7	<10,0	<10,0
144h	51,2	51,6	<10,0	<10,0	125	<7,68	98,2	31,8	67,7	86,8	<10,0	<10,0
Suma	1102	1028	368	<10,0	2885	757	361	251	1137	1099	399	<10,0

Tabela P 3.7. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 5% biogljja

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	612	24,1	<0,200	<0,200	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	184	91,3	<0,200	19,9
4h	16,5	<0,200	<0,200	5,41	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	79,3	10,1	18,3	35,9
6h	<0,200	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<0,200	83,4	1,32	<0,200
24h	973	<0,200	<0,200	<0,200	180	<25,0	<10,0	<10,0	667	70,3	4,47	52,3
48h	3,81	1,12	0,61	371	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	97,6	73,5	34,5	299
96h	<0,200	0,81	99,4	73,2	27,9	<10,0	<10,0	<25,0	24,5	<0,200	67,7	108
144h	39,7	<0,200	107	18,5	34,2	<10,0	<10,0	<25,0	119	<0,200	15,8	47,2
Suma	1645	26,0	207	468	242	<10,0	<10,0	<10,0	1171	329	142	562
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	107	37,3	<10,0	<10,0	1661	387	10,9	28,6	105	<10,0	<10,0	<10,0
4h	178	210	37,2	<10,0	427	57,8	52,6	23,2	104	180	<25,0	<10,0
6h	111	212	35,3	<10,0	28,4	75,6	<3,07	9,69	71,2	259	<25,0	<10,0
24h	298	210	121	<10,0	317	64,7	25,9	32,8	452	302	66,7	<10,0
48h	153	102	<25,0	<10,0	161	57,6	44,5	57,9	153	170	48,4	<10,0
96h	71,6	88,8	<10,0	<10,0	199	<3,07	76,4	96,9	194	132	<10,0	<10,0
144h	73,5	60,1	<10,0	<10,0	163	<3,07	<3,07	40,4	86,7	76,7	<10,0	<10,0
Suma	992	920	194	<10,0	2956	643	210	289	1167	1119	115	<10,0

Tabela P 3.8. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 10% biogljja

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	26,6	<0,200	0,29	<0,200	34,4	<10,0	<10,0	<10,0	91,7	61,9	10,1	21,3
4h	12,7	<0,200	<0,200	<0,200	33,1	<10,0	<10,0	<10,0	72,7	8,58	1,10	24,3
6h	1,55	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	2,14	28,7	<0,200	93,1
24h	10,6	<0,200	<0,200	6,87	235	<25,0	<10,0	<10,0	225	46,7	22,2	133
48h	2,04	15,9	<0,200	84,9	35,9	<25,0	<10,0	<10,0	67,3	153	24,3	153
96h	1,92	<0,200	129	17,8	63,8	<10,0	<10,0	<10,0	103	20,2	74,3	101
144h	71,9	<0,200	149	49,5	28,9	<10,0	<10,0	<10,0	117	4,06	22,3	71,1
Suma	127	15,9	278	159	431	<10,0	<10,0	<10,0	679	323	154	597
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	110	139	<10,0	<10,0	1250	567	16,8	102	55,7	37,7	<10,0	<10,0
4h	143	266	92,3	<10,0	486	127	15,1	54,4	92,7	243	<25,0	<10,0
6h	61,1	130	26,7	<10,0	25,9	83,2	<3,07	12,7	56,6	123	<10,0	<10,0
24h	299	210	137	<10,0	303	94,9	40,1	182	483	279	125	<10,0
48h	109	171	<25,0	<10,0	151	183	35,3	200	124	242	<10,0	<10,0
96h	265	135	<10,0	<10,0	311	71,2	106	299	321	145	<10,0	<10,0
144h	76,8	136	<10,0	<10,0	156	53,5	<3,07	66,4	84,2	93,9	<10,0	<10,0
Suma	1064	1187	256	<10,0	2683	1180	213	917	1217	1163	125	<10,0

Tabela P 3.9. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 0,5% humusa

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	1223	16,2	<0,200	2,52	28,3	<10,0	<10,0	<10,0	227	85,6	0,625	14,1
4h	54,9	<0,200	<0,200	15,8	25,9	<10,0	<10,0	<10,0	107	9,19	0,922	0,508
6h	0,53	88,8	<0,200	27,2	<25,0	60,1	<10,0	<10,0	37,9	147	3,41	56,4
24h	760	2,87	<0,200	4,33	211	27,4	<10,0	<10,0	761	182	40,5	10,2
48h	<0,200	23,8	<0,200	7,28	31,2	139	<10,0	<10,0	71,7	138	4,20	93,6
96h	<0,200	<0,200	115	41,3	37,4	75,7	<10,0	<25,0	49,3	1,89	70,2	90,2
144h	3,11	<0,200	68,7	9,07	26,8	<10,0	<10,0	<10,0	66,4	0,68	12,2	31,1
Suma	2042	132	184	108	361	302	<10,0	<10,0	1320	564	132	296
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	104	<25,0	<10,0	<10,0	1597	399	40,8	12,2	47,6	<10,0	<10,0	<10,0
4h	136	150	72,9	<10,0	605	94,6	<3,07	20,3	78,4	164	31,7	<10,0
6h	127	251	<10,0	<10,0	146	110	<3,07	14,4	79,2	159	<10,0	<10,0
24h	291	202	70,1	<10,0	420	126	60,7	44,2	529	439	126	<10,0
48h	106	66,3	70,7	<10,0	159	105	23,4	41,2	179	153	28,5	<10,0
96h	193	78,9	<10,0	<10,0	163	117	63,6	46,8	185	143	<10,0	<10,0
144h	51,3	50,4	<10,0	<10,0	87	<3,07	189	23,4	76,8	81,4	<10,0	<10,0
Suma	1008	799	214	<10,0	3177	952	377	202	1175	1139	186	<10,0

Tabela P 3.10. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 1% humusa

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	434	8,94	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	174	71,6	<0,200	10,6
4h	845	<0,200	<0,200	28,6	27,6	<10,0	<10,0	<10,0	261	16,8	3,11	52,1
6h	<0,200	36,1	<0,200	29,4	<25,0	35,4	<10,0	<10,0	41,5	65,8	1,60	52,7
24h	560	11,7	<0,200	9,17	187	33,1	<10,0	<10,0	681	239	10,1	141
48h	<0,200	13,8	<0,200	38,5	33,8	<25,0	<10,0	<10,0	82,3	194	12,0	126
96h	<0,200	<0,200	75,5	29,1	37,2	<10,0	<10,0	<10,0	50,3	4,97	81,1	74,9
144h	23,3	<0,200	41,8	10,2	29,9	<10,0	<10,0	<10,0	92,2	<0,200	12,6	37,3
Suma	1862	70,5	117	145	316	68,5	<10,0	<10,0	1382	592	121	494
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	72,6	<25,0	<10,0	<10,0	1317	720	13,4	58,4	52,6	<10,0	<25,0	<10,0
4h	249	251	64,2	<10,0	1022	202	24,3	34,9	153	218	<25,0	<10,0
6h	104	99,1	<25,0	<10,0	151	73,2	<3,07	30,6	88,5	79,5	<25,0	<10,0
24h	349	367	<25,0	<10,0	328	94,3	25,1	38,7	515	551	<25,0	<10,0
48h	87,1	77,5	66,8	<10,0	145	25,5	19,2	71,2	182	188	47,2	<10,0
96h	158	45,2	<10,0	<10,0	177	9,97	107	51,8	98,2	105	33,2	<10,0
144h	55,4	<25,0	<10,0	<10,0	68,4	<3,07	<3,07	35,1	71,1	33,9	<10,0	<10,0
Suma	1075	840	131	<10,0	3208	1125	189	321	1161	1176	80,4	<10,0

Tabela P 3.11. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 5% humusa

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	453	8,39	<0,200	8,26	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	144	63,2	0,715	34,1
4h	513	<0,200	<0,200	6,67	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	198	2,93	2,45	28,5
6h	<0,200	271	<0,200	35,9	<25,0	52,9	<10,0	<10,0	10,3	87,1	<0,200	46,3
24h	84,2	3,34	<0,200	21,2	164	<25,0	<10,0	<10,0	430	147	7,29	180
48h	1,26	<0,200	<0,200	27,2	38,4	<10,0	<10,0	<10,0	123	54,2	1,93	104
96h	<0,200	<0,200	105	20,3	39,4	<10,0	<10,0	<25,0	81,1	3,67	85,1	111
144h	15,3	<0,200	46,2	24,2	29,2	<10,0	<10,0	<10,0	81,9	<0,200	14,4	49,3
Suma	1067	283	151	143	271	52,9	<10,0	<10,0	1068	358	112	553
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	63,3	<25,0	<10,0	<10,0	960	433	58,6	52,9	47,1	<10,0	<10,0	<10,0
4h	201	172	94,0	<10,0	893	104	40,6	39,5	110	162	<25,0	<10,0
6h	98,2	148	<25,0	<10,0	150	125	<7,68	19,2	79,4	116	<25,0	<10,0
24h	285	322	<25,0	<10,0	234	129	52,3	72,8	367	549	<25,0	<10,0
48h	71,5	63,2	64,8	<10,0	43,6	52,2	<3,07	60,6	171	128	34,7	<10,0
96h	132	142	<10,0	<10,0	82,9	54,8	<3,07	70,9	307	108	<10,0	<10,0
144h	48,9	70,9	<10,0	<10,0	44,6	<3,07	<3,07	39,4	57,3	59,7	<10,0	<10,0
Suma	900	918	159	<10,0	2408	898	152	355	1138	1123	34,7	<10,0

Tabela P 3.12. Ukupno desorbovane količine ispitivanih jedinjenja sa sedimenta nakon primene 10% humusa

Dani	Pentahlorbenzen (µg/kg)				Trifluralin (µg/kg)				Heksahlorbenzen (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	319	<0,200	<0,200	<0,200	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	110	28,5	<0,200	14,8
4h	95,6	<0,200	<0,200	<0,200	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0	117	4,11	1,38	20,7
6h	<0,200	40,8	<0,200	4,35	<10,0	<25,0	<10,0	<10,0	<0,200	37,3	0,759	27,5
24h	0,73	<0,500	2,27	31,8	130	<25,0	<25,0	<10,0	139	99,3	33,8	204
48h	<0,200	8,91	<0,200	51,9	60,9	<25,0	<10,0	<10,0	135	104	18,3	128
96h	<0,200	<0,200	68,1	51,1	66,4	<10,0	<10,0	<10,0	67,3	10,4	97,1	146
144h	2,11	<0,200	89,1	9,16	31,1	<10,0	<10,0	<10,0	89,5	<0,200	21,7	51,1
Suma	417	49,7	159	148	288	<10,0	<10,0	<10,0	658	284	173	592
Dani	4-oktilfenol (µg/kg)				Lindan (µg/kg)				4-nonilfenol (µg/kg)			
	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
2h	48,4	<25,0	<10,0	<10,0	775	393	10,2	31,4	<25,0	<10,0	<10,0	<10,0
4h	142	220	78,6	<10,0	684	107	39,7	30,2	106	190	38,4	<10,0
6h	104	49,3	25,9	<10,0	86	34,2	9,64	19,5	90,3	<25,0	<25,0	<10,0
24h	287	259	127	<10,0	244	122	76,2	87,7	326	368	231	<10,0
48h	105	149	107	<10,0	89,5	144	66,8	61,7	229	240	105	<10,0
96h	158	86,9	<10,0	<10,0	124	72,6	99,5	80,3	312	144	<10,0	<10,0
144h	26,5	67,8	<10,0	<10,0	39,9	18,4	<3,07	35,8	53,3	113	<10,0	<10,0
Suma	870	832	339	<10,0	2042	891	302	347	1117	1055	374	<10,0

Tabela P 3.25. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 0,5% aktivnog uglja

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	6,55	1,27	100	2,52	8,97	15,1	/	/	24,0	9,09	100	14,6
F _{spori} (%)	92,9	98,9	0,00	97,5	91,7	86,3	/	/	76,4	91,4	0,252	85,5
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,118	0,0897	1,20x10 ⁻⁴	6,60x10 ⁻³	0,0485	0,102	/	/	0,0514	0,0543	2,53x10 ⁻⁴	6,24x10 ⁻³
k _{spori} (h ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,20x10 ⁻⁵	/	/	2,05x10 ⁻⁴	1,55x10 ⁻¹⁸	2,53x10 ⁻⁴	0,00
R ²	0,934	0,872	0,368	0,941	0,975	0,810	/	/	0,986	0,961	0,702	0,993
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	38,3	22,8	6,59	/	13,2	9,41	3,71	2,05	47,0	28,8	3,89	/
F _{spori} (%)	60,9	78,1	94,0	/	86,4	90,7	96,4	98,0	54,2	71,9	96,3	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,113	0,0849	0,169	/	0,111	0,0576	0,0256	0,255	0,0399	0,0577	0,0719	/
k _{spori} (h ⁻¹)	1,60x10 ⁻³	2,05x10 ⁻³	0,00	/	9,65x10 ⁻⁴	6,96x10 ⁻⁵	0,00	3,38x10 ⁻⁴	0,00	1,24x10 ⁻⁰³	0,00	/
R ²	0,976	0,978	0,909	/	0,988	0,973	0,861	0,989	0,992	0,987	0,926	/

Tabela P 3.26. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 1% aktivnog uglja

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	3,49	0,05	2,09	0,00	11,9	/	/	/	7,77	1,66	100	86,1
F _{spori} (%)	96,5	100	98,1	100	88,6	/	/	/	92,2	98,5	0,000	14,0
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,172	0,0427	1,43x10 ⁻⁴	0,0575	0,0364	/	/	/	0,0994	0,0359	3,37x10 ⁻⁴	4,76x10 ⁻⁴
k _{spori} (h ⁻¹)	2,33x10 ⁻⁵	0,00	1,43x10 ⁻⁴	8,21x10 ⁻⁵	9,91x10 ⁻⁵	/	/	/	4,39x10 ⁻⁴	0,00	0,00	1,40x10 ⁻⁹
R ²	0,980	0,946	0,693	0,948	0,990	/	/	/	0,982	0,948	0,910	0,978
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	20,4	15,4	6,57	/	8,93	3,82	20,7	16,6	17,4	7,85	7,15	/
F _{spori} (%)	79,5	85,1	94,0	/	90,9	96,4	79,7	83,4	82,3	92,8	93,5	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,0440	0,0463	0,0821	/	0,0538	0,109	5,08x10 ⁻³	2,63x10 ⁻³	0,0424	0,156	0,0728	/
k _{spori} (h ⁻¹)	5,48x10 ⁻⁴	1,71x10 ⁻³	0,00	/	1,07x10 ⁻³	2,67x10 ⁻⁴	0,00	0,00	5,47x10 ⁻⁴	6,05x10 ⁻⁴	0,00	/
R ²	0,981	0,995	0,954	/	0,994	0,990	0,898	0,985	0,979	0,968	0,937	/

Tabela P 3.27. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 5% aktivnog uglja

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	0,09	4,21	0,00	0,68	1,03	2,57	/	/	0,336	8,80	99,8	1,55
F _{spori} (%)	99,9	96,3	100	99,3	99,1	97,7	/	/	99,7	92,3	0,178	98,5
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,0628	0,151	0,0632	4,80x10 ⁻³	0,0602	0,116	/	/	0,0451	0,150	2,83x10 ⁻⁵	0,0125
k _{spori} (h ⁻¹)	0,00	0,00	1,25x10 ⁻⁵	0,00	2,61x10 ⁻⁴	2,42x10 ⁻⁵	/	/	1,38x10 ⁻⁵	0,00	2,73x10 ⁻⁵	7,74x10 ⁻⁶
R ²	0,879	0,638	0,742	0,882	0,967	0,796	/	/	0,943	0,642	0,801	0,989
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	13,0	13,2	/	/	1,43	4,62	/	0,00	/	10,6	/	/
F _{spori} (%)	87,7	88,2	/	/	98,7	95,9	/	100	/	90,7	/	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,0170	0,116	/	/	0,0287	0,121	/	1,13x10 ⁻⁴	/	0,138	/	/
k _{spori} (h ⁻¹)	0,00	3,78x10 ⁻⁴	/	/	2,84x10 ⁻⁴	1,32x10 ⁻⁴	/	0,00	/	6,13x10 ⁻⁵	/	/
R ²	0,974	0,845	/	/	0,989	0,832	/	0,984	/	0,735	/	/

Tabela P 3.28. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 10% aktivnog uglja

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	0,44	1,34	0,00	0,10	0,45	6,11	/	/	0,343	1,61	0,000	0,322
F _{spori} (%)	99,6	98,7	100	99,9	99,6	94,2	/	/	99,7	98,6	100	99,7
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,307	0,0322	0,0377	0,0199	0,252	0,0237	/	/	0,306	0,196	0,0322	0,0199
k _{spori} (h ⁻¹)	0,00	0,00	3,75x10 ⁻⁵	0,00	1,27x10 ⁻⁴	0,00	/	/	2,69x10 ⁻⁵	0,00	6,10x10 ⁻⁵	0,00
R ²	0,918	0,880	0,742	0,747	0,969	0,841	/	/	0,934	0,765	0,780	0,747
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	/	/	/	/	0,00	2,63	/	/	/	/	/	/
F _{spori} (%)	/	/	/	/	100	97,4	/	/	/	/	/	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	/	/	/	/	0,0150	0,0332	/	/	/	/	/	/
k _{spori} (h ⁻¹)	/	/	/	/	1,29x10 ⁻⁴	0,00	/	/	/	/	/	/
R ²	/	/	/	/	0,961	0,859	/	/	/	/	/	/

Tabela P 3.29. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 0,5% biougolja

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	72,1	1,76	0,01	14,4	7,15	2,83	/	/	44,6	32,3	1,18	25,9
F _{spori} (%)	21,2	98,3	100	85,4	93,3	97,4	/	/	55,2	66,2	98,8	73,3
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,163	0,167	3,38x10 ⁻⁴	2,03x10 ⁻³	0,0525	0,0931	/	/	0,0661	0,0567	1,36	0,0411
k _{spori} (h ⁻¹)	7,10x10 ⁻⁴	3,00x10 ⁻⁵	3,35x10 ⁻⁴	0,00	1,70x10 ⁻⁵	1,78x10 ⁻⁵	/	/	0,0661	0,00	9,26x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻³
R ²	0,905	0,880	0,842	0,974	0,980	0,884	/	/	0,990	0,979	0,966	0,996
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	59,1	73,9	15,4	/	65,9	17,9	0,71	2,03	69,1	59,9	24,2	/
F _{spori} (%)	42,9	30,7	85,6	/	33,8	81,7	99,3	98,0	31,5	43,3	76,8	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,188	0,163	0,135	/	0,549	0,378	1,55	0,288	0,0657	0,0986	0,0166	/
k _{spori} (h ⁻¹)	0,0143	0,0106	1,69x10 ⁻³	/	5,71x10 ⁻³	5,51x10 ⁻⁴	1,14x10 ⁻³	1,43x10 ⁻⁴	2,49x10 ⁻³	9,80x10 ⁻³	0,00	/
R ²	0,990	0,971	0,946	/	0,994	0,964	0,993	0,991	0,990	0,986	0,968	/

Tabela P 3.30. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 1% biougolja

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	7,97	0,89	42,3	4,45	5,92	2,34	/	0,00	65,7	24,8	25,6	35,2
F _{spori} (%)	92,5	99,1	58,1	95,6	94,5	97,8	/	100	32,4	75,1	74,1	65,0
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,108	0,390	4,68x10 ⁻⁴	0,0164	0,0577	0,0573	/	0,0251	0,0815	0,154	0,0203	0,0224
k _{spori} (h ⁻¹)	1,72x10 ⁻⁵	1,17x10 ⁻⁵	4,68x10 ⁻⁴	0,00	0,00	3,44x10 ⁻⁵	/	7,77x10 ⁻⁵	1,24x10 ⁻³	3,57x10 ⁻⁵	0,00	0,00
R ²	0,952	0,933	0,904	0,974	0,966	0,949	/	0,408	0,990	0,961	0,998	0,995
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	65,0	57,4	35,5	/	61,5	16,0	2,81	2,62	80,7	44,3	38,6	/
F _{spori} (%)	36,6	51,4	66,2	/	38,2	83,6	97,0	97,4	21,8	66,6	63,6	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,127	0,163	0,0501	/	0,501	0,288	0,0546	0,222	0,0583	0,141	0,0473	/
k _{spori} (h ⁻¹)	0,0197	0,163	0,00	/	3,18x10 ⁻³	3,42x10 ⁻⁴	4,65x10 ⁻⁴	3,00x10 ⁻⁴	6,86x10 ⁻³	0,141	0,00	/
R ²	0,997	0,841	0,984	/	0,995	0,970	0,991	0,991	0,997	0,731	0,983	/

Tabela P 3.31. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 5% biougolja

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	46,0	0,72	29,4	18,0	7,06	/	/	/	70,6	19,1	17,5	44,3
F _{spori} (%)	50,9	99,3	71,1	83,0	93,3	/	/	/	29,6	80,3	82,3	56,1
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,102	5,23	4,16x10 ⁻⁴	0,0152	0,0607	/	/	/	0,0709	0,133	5,79x10 ⁻³	0,0160
k _{spori} (h ⁻¹)	0,00	4,78x10 ⁻⁶	4,16x10 ⁻⁴	0,00	1,03x10 ⁻⁴	/	/	/	1,96x10 ⁻³	2,94x10 ⁻⁴	0,00	0,00
R ²	0,938	0,998	0,813	0,831	0,975	/	/	/	0,978	0,955	0,951	0,939
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	28,4	62,5	21,2	/	57,3	14,7	5,45	8,94	29,1	60,5	13,8	/
F _{spori} (%)	73,2	41,9	80,3	/	42,6	85,1	94,0	90,5	71,5	44,4	86,7	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,264	0,146	0,0768	/	0,665	0,448	0,0190	0,0106	0,109	0,111	0,0534	/
k _{spori} (h ⁻¹)	0,0280	6,17x10 ⁻³	0,00	/	4,55x10 ⁻³	1,83x10 ⁻⁴	0,00	0,00	0,0274	0,0113	0,00	/
R ²	0,977	0,963	0,980	/	0,995	0,970	0,911	0,973	0,992	0,968	0,988	/

Tabela P 3.32. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 10% biougolja

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	20,9	0,60	71,9	7,92	9,73	/	/	/	22,4	21,0	21,0	26,9
F _{spori} (%)	78,4	99,4	28,8	92,3	90,6	/	/	/	77,1	77,2	78,8	73,3
k _{brzi} (h ⁻¹)	1,84x10 ⁻⁴	0,0200	5,58x10 ⁻⁴	6,73x10 ⁻³	0,0606	/	/	/	0,120	0,0315	4,95x10 ⁻³	0,0431
k _{spori} (h ⁻¹)	1,84x10 ⁻⁴	0,00	5,58x10 ⁻⁴	0,00	1,72x10 ⁻⁴	/	/	/	2,45x10 ⁻³	0,00	0,00	1,48x10 ⁻³
R ²	0,611	0,749	0,801	0,910	0,986	/	/	/	0,994	0,934	0,976	0,988
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	30,5	48,7	26,7	/	48,4	21,6	6,81	25,3	22,1	36,2	14,6	/
F _{spori} (%)	70,3	53,9	74,8	/	51,6	78,2	93,0	73,2	79,8	67,0	86,5	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,212	0,264	0,0980	/	0,549	0,479	0,0120	0,0158	0,0975	0,184	0,0717	/
k _{spori} (h ⁻¹)	0,0171	0,0240	0,00	/	3,94x10 ⁻³	9,41x10 ⁻⁴	0,00	0,00	0,0237	0,0213	0,00	/
R ²	0,993	0,972	0,971	/	0,996	0,975	0,957	0,984	0,986	0,981	0,954	/

Tabela P 3.33. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 0,5% humusa

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	54,0	3,91	49,9	1,35	9,14	9,09	/	/	85,3	38,2	13,0	23,4
F _{spori} (%)	42,1	96,4	50,6	98,8	91,2	91,1	/	/	14,7	61,3	87,2	76,1
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,265	0,146	3,93x10 ⁻⁴	0,224	0,0633	0,0207	/	/	0,0765	0,0657	9,16x10 ⁻³	0,0135
k _{spori} (h ⁻¹)	7,29x10 ⁻⁴	2,59x10 ⁻⁵	3,93x10 ⁻⁴	1,52x10 ⁻⁴	1,00x10 ⁻⁴	0,00	/	/	1,80x10 ⁻³	0,00	0,00	0,00
R ²	0,884	0,795	0,839	0,919	0,986	0,951	/	/	0,985	0,975	0,956	0,962
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	47,1	60,7	19,2	/	67,2	18,0	41,6	2,61	10,2	66,3	17,2	/
F _{spori} (%)	54,5	44,1	80,7	/	32,4	81,6	57,8	97,3	91,9	38,1	83,7	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,151	0,129	0,0579	/	0,445	0,326	6,08x10 ⁻⁴	0,062	0,0821	0,079	0,0652	/
k _{spori} (h ⁻¹)	0,0128	3,54x10 ⁻³	0,00	/	4,87x10 ⁻³	6,62x10 ⁻⁴	6,08x10 ⁻⁴	1,92x10 ⁻⁴	0,0317	0,011	0,00	/
R ²	0,995	0,949	0,943	/	0,995	0,976	0,913	0,990	0,989	0,987	0,981	/

Tabela P 3.34. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 1% humusa

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	56,8	2,07	100	2,30	7,98	2,60	/	/	83,2	41,4	43,7	27,1
F _{spori} (%)	44,8	98,0	0,00	97,9	92,5	97,6	/	/	17,7	58,6	56,5	73,1
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,222	0,109	2,50x10 ⁻⁴	0,153	0,0575	0,0708	/	/	0,0962	0,0483	1,59x10 ⁻³	0,0426
k _{spori} (h ⁻¹)	3,77x10 ⁻³	1,13x10 ⁻⁵	0,00	1,76x10 ⁻⁴	1,07x10 ⁻⁴	1,36x10 ⁻⁶	/	/	6,00x10 ⁻³	0,00	0,00	6,94x10 ⁻⁴
R ²	0,956	0,888	0,841	0,929	0,982	0,943	/	/	0,992	0,989	0,918	0,993
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	60,0	75,3	12,7	/	73,2	81,0	6,47	4,01	39,0	33,3	10,9	/
F _{spori} (%)	43,2	28,5	87,9	/	27,7	0,11	93,2	96,0	61,6	72,0	88,2	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,149	0,102	0,161	/	0,375	1,36x10 ⁻³	9,57x10 ⁻³	0,219	0,0429	0,059	0,0234	/
k _{spori} (h ⁻¹)	0,0157	2,09x10 ⁻³	3,80x10 ⁻⁴	/	3,73x10 ⁻³	0,00	0,00	3,41x10 ⁻⁴	0,0429	0,059	0,00	/
R ²	0,986	0,978	0,883	/	0,989	-0,269	0,916	0,978	0,971	0,988	0,942	/

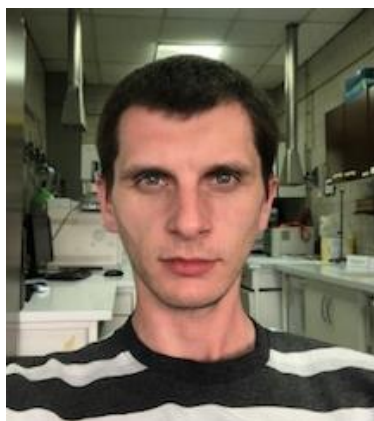
Tabela P 3.35. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 5% humusa

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	32,7	9,80	100	2,22	7,02	2,40	/	/	53,9	24,5	32,4	25,7
F _{spori} (%)	68,1	91,4	0,00	97,9	93,5	97,8	/	/	45,8	75,5	67,9	74,3
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,395	0,156	3,32x10 ⁻⁴	0,116	0,0503	0,104	/	/	0,105	0,0774	5,95x10 ⁻⁴	0,0471
k _{spori} (h ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	1,57x10 ⁻⁴	1,07x10 ⁻⁴	2,91x10 ⁻⁵	/	/	3,62x10 ⁻³	0,00	5,95x10 ⁻⁴	1,26x10 ⁻³
R ²	0,950	0,653	0,836	0,964	0,981	0,866	/	/	0,993	0,985	0,870	0,999
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	56,3	58,4	14,8	/	59,6	19,8	4,04	4,32	23,3	43,9	6,33	/
F _{spori} (%)	46,3	45,6	86,3	/	41,5	79,9	95,9	95,6	78,2	60,7	93,2	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,136	0,112	0,207	/	0,354	0,329	0,217	0,161	0,123	0,0842	0,0623	/
k _{spori} (h ⁻¹)	6,37x10 ⁻³	7,16x10 ⁻³	3,84x10 ⁻⁴	/	6,81x10 ⁻⁴	3,35x10 ⁻⁴	2,27x10 ⁻⁶	3,81x10 ⁻⁴	0,0176	0,0276	3,83x10 ⁻⁵	/
R ²	0,987	0,981	0,857	/	0,981	0,984	0,989	0,990	0,995	0,976	0,915	/

Tabela P 3.34. Kinetički parametri desorpcije izabranih jedinjenja nakon primene 10% humusa

Dani	14	30	90	180	14	30	90	180	14	30	90	180
	Pentahlorbenzen				Trifluralin				Heksahlorbenzen			
F _{brzi} (%)	12,6	1,59	100	5,54	6,78	/	/	/	22,8	19,9	0,00	37,9
F _{spori} (%)	87,5	98,6	0,00	94,7	93,4	/	/	/	77,0	80,2	100	62,9
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,758	0,126	3,13x10 ⁻⁴	0,0142	0,0357	/	/	/	0,198	0,042	0,291	0,0256
k _{spori} (h ⁻¹)	0,00	6,56x10 ⁻⁶	0,00	0,00	1,44x10 ⁻⁴	/	/	/	2,41x10 ⁻³	0,00	9,57x10 ⁻⁴	4,93x10 ⁻⁴
R ²	0,996	0,720	0,808	0,982	0,995	/	/	/	0,980	0,985	0,953	0,998
	4-oktilfenol				Lindan				4-nonilfenol			
F _{brzi} (%)	51,6	50,9	31,4	/	46,9	16,2	8,18	4,49	13,8	51,5	35,6	/
F _{spori} (%)	50,4	51,4	69,2	/	53,8	83,5	91,6	95,3	87,9	50,2	66,8	/
k _{brzi} (h ⁻¹)	0,105	0,114	0,0553	/	0,347	0,387	0,0222	0,0719	0,140	0,0627	0,0515	/
k _{spori} (h ⁻¹)	6,44x10 ⁻³	5,63x10 ⁻³	0,00	/	1,02x10 ⁻³	6,78x10 ⁻⁴	0,00	3,38x10 ⁻⁴	0,0191	9,65x10 ⁻³	0,00	/
R ²	0,990	0,978	0,976	/	0,985	0,964	0,983	0,993	0,995	0,990	0,981	/

Biografija



Ime i prezime: Marko Grgić

Datum rođenja: 27.04.1988.

Mesto rođenja: Bačka Topola, Republika Srbija.

Obrazovanje:

2012 – Stekao zvanje master hemičar-kontrole kvaliteta i upravljanja životnom sredinom na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na Departmanu za hemiju.

2012 – Upisao doktorske studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, gde je položio sve ispite sa prosečnom ocenom 9,83

Zaposlenje:

2015. – Asistent na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu

2015. – Analitičar Laboratorije za hemijska ispitivanja životne sredine „dr. Milena Dalmacija“ akreditovane prema ISO 17025 Standardu

Publikacije:

Autor i koautor

4 rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21),

2 rada u međunarodnom časopisu (M23),

3 rada sa međunarodnih skupova (M33),

3 saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34),

koautor jednog poglavlja u knjizi (M45) i

31 saopštenja sa domaćih naučnih skupova (M63),

6 saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)

sa ukupnim indeksom kompetentnosti 60,7

Projekti:

2 projekta finansiranih od strane Ministarstva za prosvetu i tehnološki razvoj Republike Srbije

3 projekta finansirana od strane Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj Autonomne pokrajine Vojvodine

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

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: msc Marko Grgić

AU

Mentor: dr Snežana Maletić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

MN

Naslov rada:

Procena remedijacionog potencijala sedimenta zagađenog prioriternim organskim zagađujućim materijama

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: Autonomna Pokrajina Vojvodina

ZGP

Godina: 2019.

GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

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

Fizički opis rada: (6/153/384/41/34/-/3)
(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)
FO

Naučna oblast: hemija
NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: sediment, prioritetni polutanti, biodostupnost, biodegradacija, sorpcija, ugljenični agensi, aktivan ugalj, biougalj, humus
PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
ČU

Važna napomena:
VN

Izvod:

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je procena potencijalno biodostupne frakcije odabranih prioritetnih organskih polutanata (pentahlorbenzena, heksahlorbenzena, lindana, trifluralina, 4-oktilfenola i 4-nonilfenola) u sedimentu, ispitivanje biodegradacionog potencijala ovih jedinjenja u sedimentu u različitim uslovima, kao i procena potencijala stabilizacije sedimenta dodatkom ugljeničnih sorpcionih agenasa. U cilju razvoja metoda za određivanje biodostupnosti odabranih organskih polutanata ispitivane su i optimizovane metode višestepene i jednostepene parcijalne ekstrakcije primenom sledećih hemijskih agenasa: Tenaks smole, XAD-4 smole i rastvora ciklodekstrina (2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina, β -ciklodekstrina i metil- β -ciklodekstrina). Optimalni agens za procenu biodostupne frakcije odabranih organskih zagađujućih materija sa sedimenta XAD-4 smola, a optimalno vreme ekstrakcije primenom jednostepenih ekstrakcija je oko 8 h. Procena biodegradacionog potencijala odabranih prioritetnih organskih zagađujućih materija u sedimentu ispitana je u različitim aerobnim i anaerobnim uslovima uz optimizaciju uslova putem biostimulacije i bioaugmentacije. Pokazano je da svih šest odabranih jedinjenja poseduju značajan potencijal biodegradacije u anaerobnoj sredini pri čemu u slučaju lindana i trifluralina dolazi do potpunog uklanjanja biodostupne količine jedinjenja primenom sva četiri ispitana inokuluma. Aerobni potencijal u ispitanim uslovima pokazali su samo alkil fenoli, gde je takođe uklonjena skoro celokupna količina

biodostupne frakcije jedinjenja u sedimentu (78-85%). Potencijal remedijacije sedimenta dodatkom ugljeničnih materijala ispitan je sa aspekta odabira ugljeničnih sorpcionih agenasa (aktivni ugalj, biougalj i humus); određivanja optimalne količine materijala; ispitivanja dugoročnih i kratkoročnih efekata dodatka ovih agenasa na biodostupnost organskih zagađujućih materija kako bi se ispitaio efekat starenja i toksičnosti dobijenih smeša. Rezultati stabilizacije zagađujućih supstanci u sedimentu pokazuju da: (1) povećanje doze sva tri sorpciona agensa dovodi do povećanja efikasnosti imobilizacije i smanjenja biodostupne frakcije odabranih organskih jedinjenja; (2) starenjem smeša sedimenta i sorbenata u toku prvih 90 dana dolazi do daljeg smanjenja biodostupne frakcije svih jedinjenja, nakon čega se biodostupna koncentracija ispitivanih jedinjenja primenom aktivnog uglja ne menja, dok primenom biouglja i humusa dolazi do porasta biodostupne frakcije jedinjenja. Testovi fitotoksičnosti su pokazali da je *Zea mays* akumulirao značajno veće količine ispitivanih jedinjenja iz netretiranog sedimenta u poređenju sa *Cucurbita pepo* i *Lactuca sativa*. Toksičnost smeša sedimenta sa aktivnim ugljom i humusom procenjena na osnovu inhibicije luminiscencije na *Vibrio fischeri* kao i ispitivanjem *Zea mays* germinacije i produkcije biomase je pokazala značajno smanjenje u odnosu na netretirani sediment. Akumulacija ispitivanih jedinjenja u biomasi *Zea mays* u netretiranom sedimentu je bila značajno veća u odnosu na sve smeše sedimenta i aktivnog uglja i humusa. Sva tri sorbenta pokazala su veliki remedijacioni potencijal za sediment zagađen organskim zagađujućim supstancama, ali je aktivni ugalj pokazao najbolje performance.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 2019.

DP

Datum odbrane: 2019.

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, predsednik

Član: dr Snežana Maletić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentor

Član: dr Srđan Rončević, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, član

Član: dr Jelena Petrović, naučni saradnik Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

u Beogradu, član

Član: dr Marijana Kragulj Isakovski, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, član

KO

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: textual material, printed

TR

Contents code: theses

CC

Author: Marko Grgić, MSc.

AU

Mentor: dr Snežana Maletić, Associate Professor

MN

Title: Investigation of remediation potential of sediment polluted with priority organic pollutants

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: Autonomous Province of Vojvodina

LP

Publication year: 2019

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
PP

Physical description: (6/153/384/41/34/-/3)
(Chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
PD

Scientific field: Chemistry
SF

Scientific discipline: Environmental protection
SD

Subject/Key Words: sediment, sediment, priority pollutants, bioavailability biodegradation, sorption, carbon rich sorbents, active carbon, biochar, humus
SKW

UC:
Holding data: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection (library),
21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
HD

Note:
N

Abstract:

The aim of the research in this PhD dissertation is the assessment of the potentially biodegradable fraction of selected organic pollutants (pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, lindane, trifluraline, 4-octylphenol and 4-nonylphenol) in the sediment, estimation of the biodegradation potential of these compounds in sediment in different conditions, as well as the assessment of the stabilization potential sediment by the sediment amendment with of carbon rich sorption agents. In order to develop and optimise methods for the bioavailability assessment of the selected organic pollutants, methods of multistage and single-step non exhaustive extraction were studied using the following chemical agents: Tenax resin, XAD-4 resin and a cyclodextrin solution (2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin, β -cyclodextrin and methyl- β -cyclodextrin). Results showed that optimal agent for estimating the bioavailable fraction of selected organic pollutants from the sediment is XAD-4 resins, and that the optimum extraction time using single-step extraction is about 8 h. The assessment of the biodegradation potential of selected priority organic pollutants in the sediment was examined in various aerobic and anaerobic conditions, with the optimization of conditions through biostimulation and bioaugmentation. It has been shown that all six selected compounds possess significant biodegradation potential in the anaerobic environment, where in the case of lindane and trifluraline there is complete removal of the bioavailable amount of the compound using all four inoculum tested. Aerobic potential under the applied conditions has been shown only for alkyl phenols, where almost all of the bioavailable fraction of the compound in the sediment was removed (78-85%). The potential of sediment remediation with the amendment of sediment with

carbon rich materials was examined from the aspect of selecting carbon sorption agents (activated carbon, biochar and humus); estimation the optimal material doses; the long-term and short-term effects of the addition of these agents on the bioavailability of organic pollutants in order to examine the effect of aging and the toxicity of the resulting mixtures. The results of the stabilization of pollutants in the sediment show that: (1) increasing the dose of all three sorption agents leads to an increase in the immobilization efficiency and reduction of the bioavailable fraction of the selected organic compounds; (2) aging of the amended sediment during the first 90 days results in a further reduction of the biodegradable fraction of all compounds, after which the biodegradable concentration of the selected compounds remain the same in the case of activated carbon amendment, while the bioavailable fraction of the compound increases with the use of biohar and humus. Phytotoxicity tests showed that *Zea mays* accumulated significantly higher amount of selected organic pollutants from unamended sediment, comparing to *Cucurbita pepo* and *Lactuca sativa*. Toxicity of activated carbon and humus amended sediment assessed by *Vibrio fischeri* luminescence inhibition test and by measuring *Zea mays* germination and biomass yield was significantly reduced in the amended sediment samples. Accumulation of the selected organic pollutants in the *Zea mays* biomass in the unamended sediment were a significantly higher than in the humus and activated carbon amended sediment. Both sorbents show potential to be used as remediation agents for organically contaminated sediment, but activated carbon exhibited the better performance.

A

Accepted by the Scientific Board on: 2019.

ASB

Defended: 2019.

DE

Thesis defends board: (Degree/name/surname/title/faculty)

President: Dr Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr Snežana Maletić, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr Srđan Rončević, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr Jelena Petrović, Research Associate, Institute for Technology of Nuclear and other Mineral Raw Materials, Belgrade

Member: Dr Marijana Kragilj Isakovski, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

DB