



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA U NOVOM
SADU



Marija Perović

**PROCENA UTICAJA I REGIONALNE
SPECIFIČNOSTI HIDROGEOHEMIJSKIH
USLOVA NA TRANSFORMACIJU AZOTNIH
JEDINJENJA U PODZEMNIM VODAMA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Novi Sad, 2019. godine



КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска документација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	Марија Перовић
Ментор, МН:	др Милан Димкић, научни саветник
Наслов рада, НР:	Процена утицаја и регионалне специфичности хидрогеохемијских услова на трансформацију азотних једињења у подземним водама
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	Српски/Енглески
Земља публиковања, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	Аутономна Покрајина Војводина
Година, ГО:	2019
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Трг Доситеја Обрадовића 6, 21000 Нови Сад
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	7/ 249/ 201/ 46/ 100/ 0/ 7
Научна област, НО:	Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду
Научна дисциплина, НД:	Инжењерство заштите животне средине
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Азот, подземна вода, процеси трансформације
УДК	
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука у Новом Саду
Важна напомена, ВН:	
Извод, ИЗ:	Циљ истраживања докторске дисертације је утврђивање концентрационих нивоа, односа, условљености и корелација између једињења која учествују у трансформацији азотних једињења у одабраним површинским и подземним водама. Праћене су промене концентрација физичко-хемијских параметара које указују на испуњеност услова за одвијање појединих процеса трансформације, порекло подземне воде и антропогене утицаје на квалитет. Дефинисан је потенцијал подземних вода за конзервацију азота, а детаљна хидрогеохемијска, микробиолошка, изотопска и статистичка анализа, спроведена је за два аквифера испод пољопривредних површина, као репрезента различитих утицаја услова оксичности на трансформацију и транспорт азотних једињења, регионално извориште Кључ и дренажни систем Ковин-Дубовац. Резултати лабораторијског и теренског огледа су коришћени за утврђивање доминантних путева и моделовање кинетике редукције нитрата.
Датум прихватања теме, ДП:	21.06.2018.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: др Мирјана Војиновић Милорадов, професор емеритус
	Члан: др Маја Турк Секулић, ванредни професор
	Члан: др Ивана Михајловић, доцент
	Члан: др Зоран Стевановић, редовни професор
	Члан, ментор: др Милан Димкић, научни саветник
	Потпис ментора



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :		
Identification number, INO :		
Document type, DT :	Monograph documentation	
Type of record, TR :	Textual printed material	
Contents code, CC :	Ph.D. Thesis	
Author, AU :	Marija Perović, M.Sc.	
Mentor, MN :	dr Milan Dimkić, Full Research Professor	
Title, TI :	Impact assessment and regional specificities of hydrogeochemical conditions on the transformation of nitrogenous compounds in groundwater	
Language of text, LT :	Serbian	
Language of abstract, LA :	Serbian/English	
Country of publication, CP :	Republic of Serbia	
Locality of publication, LP :	Autonomous Province of Vojvodina	
Publication year, PY :	2019	
Publisher, PB :	Author's reprint	
Publication place, PP :	Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad	
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	7/ 249/ 201/ 46/ 100/ 0/ 7	
Scientific field, SF :	Environmental Engineering and Occupational Safety and Health	
Scientific discipline, SD :	Environmental Engineering	
Subject/Key words, S/KW :	Nitrogen, groundwater, transformation processes	
UC		
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad	
Note, N :		
Abstract, AB :	<p>The aim of the dissertation research is to determine concentration levels, relationships, conditionalities and correlations between compounds involved in nitrogen transformations in selected surface and groundwaters. Changes in the concentration levels of physicochemical parameters which indicate the fulfillment of conditions for certain transformation processes, the origin of groundwater and anthropogenic impacts on water quality were all analysed. Groundwater potential for nitrogen conservation was determined. Detailed hydrogeochemical, microbiological, isotopic and statistical analysis were conducted for two aquifers under agricultural areas, representing different effects of the oxicity conditions on the nitrogen transformation and transport, the regional groundwater source Klujuč and drainage system Kovin-Dubovac. The results of the laboratory and field experiments were used to identify the pathways and model the kinetics of nitrate reduction.</p>	
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	21 st June 2018	
Defended on, DE :		
Defended Board, DB :		
President:	Professor emeritus Mirjana Vojinović Miloradv, PhD	Menthor's sign
Member:	Associate professor Maja Turk Sekulić, PhD	
Member:	Assistant professor Ivana Mihajlović, PhD	
Member:	Full professor Zoran Stevanović, PhD	
Member, Mentor:	Full research professor Milan Dimkić, PhD	

Sadržaj

REZIME	15
ABSTRACT	16
1 Uvodna razmatranja	17
1.1 Predmet i problem istraživanja	20
1.2 Ciljevi i hipoteze istraživanja	21
1.3 Struktura disertacije.....	23
2 Pregled stanja u oblasti istraživanja.....	25
2.1 Azot u životnoj sredini.....	25
2.1.1 Uticaj uslova sredine na transformaciju i transport azotnih jedinjenja	27
2.1.1.1 Redoks potencijal.....	27
2.1.1.2 Sadržaj kiseonika	29
2.1.1.3 Anaerobni uslovi u zemljištu	30
2.1.2 Ravnotežna i kinetička izotopska frakcionacija	31
2.2 Izotopske frakcionacije procesa ciklusa azota.....	33
2.2.1 Fiksacija azota.....	34
2.2.2 Asimilacija azota.....	38
2.2.3 Mineralizacija organskog azota.....	39
2.2.4 Nitrifikacija	40
2.2.5 Proces denitrifikacije.....	42
2.2.5.1 Transformacioni produkti denitrifikacije.....	43
2.2.5.2 Uticaj uslova sredine na denitrifikaciju.....	44
2.2.5.3 Respiratorna heterotrofna denitrifikacija u podzemnim vodama	45
2.2.5.4 Autotrofna denitrifikacija redukovanim gvožđem	45
2.2.5.5 Autotrofna denitrifikacija uz pomoć redukovanog sumpora	46
2.2.6 Disimilatorna redukcija nitrata do amonijum jona.....	48
2.2.7 Biodegradacija amonijum jona	50
2.2.8 Anaerobna amonijum oksidacija – Anammox.....	51
2.2.9 Anaerobna amonijum oksidacija – Feammox.....	51
2.3 Varijabilnost $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- u podzemnoj vodi.....	53
2.3.1 Nitrati poreklom iz đubriva	53

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

2.3.2	Nitrati poreklom iz zemljišta.....	54
2.3.3	Nitrati poreklom iz komunalne otpadne vode.....	54
2.3.4	Nitrati poreklom iz atmosferskih padavina	55
2.3.5	Faktori koji utiču na nitratnu produkciju/konzumaciju i njihov uticaj na $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ varijabilnost	56
2.4	Varijabilnost $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ u podzemnoj vodi.....	58
2.4.1	Amonijum jon poreklom iz zemljišta	58
2.4.2	Amonijum jon poreklom iz đubriva.....	58
2.4.3	Amonijum jon poreklom iz komunalnih otpadnih voda	59
2.4.4	Amonijum jon poreklom iz atmosferskih padavina.....	59
2.4.5	Izotopski efekti procesa amonijum produkcije/konzumacije.....	60
2.4.6	Faktori koji kontrolišu procese amonijum produkcije/potrošnje i njihov uticaj na $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ varijabilnost	60
2.5	Komplementarna analiza bazirana na ispitivanju obrazaca promene koncentracija konzervativnih trasera, indikatora porekla i drugih stabilnih izotopa	61
2.5.1	Bor kao traser i odabrani indikator uticaja na kvalitet podzemne vode.....	61
2.5.2	Arsen kao traser i odabrani indikator određenih procesa transformacije	62
2.5.3	Analiza $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti nitrata u podzemnoj vodi.....	64
2.5.4	Analize izotopa ugljenika i sumpora u podzemnoj vodi	65
2.6	Uticaj povišenih koncentracija azota u vodnim telima na ekološke i zdravstvene probleme	69
2.7	Podzemne vode kao resurs u Srbiji.....	71
2.7.1	Geološka građa Srbije	72
2.8	Potencijalni pritisci azota na kvalitet vodnih tela u Srbiji i dosadašnja istraživanja..	76
2.8.1	Upotreba i namena zemljišta u Srbiji.....	77
2.8.2	Uticaj kanalizacionih voda na kvalitet površinske i podzemne vode - koncentrisani izvori.....	80
2.8.3	Uticaj rasutih izvora zagađenja na kvalitet voda	85
2.8.4	Kvalitet površinske i podzemne vode u Srbiji u odnosu na azotna jedinjenja.....	86
2.8.5	Nitratna direktiva, nitratima ranjiva područja i pravila dobre poljoprivredne prakse	93
2.8.6	Prirodna ugroženost podzemnih voda od zagađenja u Srbiji - IZDAN.....	96

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

2.8.7	Ugroženost kvaliteta podzemnih voda u Srbiji kao rezultat prirodnih i antropogenih uticaja	97
2.9	Koncentracioni nivoi azotnih jedinjenja u vodama u Evropi.....	98
3	Materijal i metode istraživanja	101
3.1	Lokacije sprovedenih istraživanja	102
3.1.1	Lokacije analize kvaliteta površinske vode	102
3.1.2	Lokacije uzorkovanja za analize kvaliteta podzemne vode	104
3.1.2.1	Regionalno izvoriste Ključ	106
3.1.2.2	Istorijat razvoja regionalnog izvorišta Ključ	107
3.1.2.3	Hidrogeološke, geomorfološke i pedološke karakteristike.....	108
3.1.2.4	Poljoprivredne površine i poljoprivredna praksa.....	112
3.1.2.5	Drenažni sistem Kovin-Dubovac	114
3.1.2.6	Istorijat razvoja drenažnog sistema Kovin-Dubovac.....	116
3.1.2.7	Hidrogeološke i geomorfološke karakteristike	118
3.1.2.8	Poljoprivredne površine i poljoprivredna praksa.....	118
3.1.3	Lokacije izotopskih analiza	120
3.2	Metode uzorkovanja i analitičke metode.....	120
3.2.1	Metode analize hemijskih parametara kvaliteta vode	121
3.2.2	Metode analize mikrobioloških parametara kvaliteta vode.....	121
3.2.3	Metode analize izotopskog potpisa vode	123
3.3	Hidrogeološke metode	124
3.3.1	Merenje nivoa podzemnih voda	124
3.4	Računske metode.....	125
3.4.1	Softver PHREEQC	125
3.5	Statistička obrada podataka - faktorska i klaster analiza	130
3.6	Terenski eksperiment.....	131
3.7	Laboratorijski eksperiment.....	134
4	Rezultati i diskusija.....	137
4.1	Pregled i analiza odabranih parametara kvaliteta površinskih voda	137
4.1.1	Kvalitet površinske vode reke Save i azotna jedinjenja	138
4.1.2	Kvalitet površinske vode reke Dunav i azotna jedinjenja	140

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

4.1.3	Kvalitet površinske vode reke Velike Morave i azotna jedinjenja	143
4.1.4	Analiza rezultata kvaliteta površinskih voda većih reka u Srbiji	146
4.2	Rezultati analize kvaliteta podzemnih voda.....	149
4.2.1	Rezultati analize kvaliteta podzemnih voda “prvih” izdani u Srbiji.....	149
4.2.2	Uporedni pregled i analiza rezultata kvaliteta podzemnih voda u Srbiji.....	154
4.2.3	Rezultati analize porekla azotnih jedinjenja na izvoru Ključ	161
4.2.3.1	Analiza izotopskih potpisa nitrata i sulfata na izvoru Ključ.....	172
4.2.4	Rezultati analize porekla i procesa transformacije azotnih jedinjenja na Kovin-Dubovcu.....	181
4.2.4.1	Analiza izotopskih potpisa amonijaka i sulfata na Kovin-Dubovcu.....	194
4.3	Rezultati sprovedenih terenskih eksperimenata	200
4.4	Rezultati laboratorijskog oglada	209
5	Zaključna razmatranja	214
6	Literatura	224
7	Prilozi	237
	Prilog 1	238
	Prilog 2	239
	Prilog 3	240
	Prilog 4	241
	Prilog 5	242
	Prilog 6	243
	Prilog 7	244

Zahvalnost

Pre svega se zahvaljujem suprugu Veljku i deci Milanu i Tari, na ljubavi, razumevanju i podršci za vreme koje sam provela u pisanju disertacije, na uštrb našeg zajedničkog vremena. Zahvaljujem vam se na svim inspirativnim trenucima koje smo proveli zajedno i koji su mi dali snage da završim doktorat. Izuzetnu zahvalnost dugujem majci Mileni i sestri Ljubici na ljubavi i podršci.

Posebno se zahvaljujem svom mentoru, prof. dr Milanu Dimkiću, koji me je uključio u istraživanja, u okviru projekta „Metodologija ocene, projektovanja i održavanja izvorišta podzemnih voda u aluvijalnim sredinama u zavisnosti od stepena aerobnosti“ ev. br. TR37014, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, čiji je rukovodilac. Zahvaljujem Vam se profesore na ukazanom poverenju i prenesenom znanju, na pruženim savetima i afirmativnim kritikama, tokom pisanja doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Mirjani Vojinović-Miloradov, profesoru emeritus, na znanju, stručnim, naučnim, životnim savetima i pozitivnoj energiji koje je nesebično delila sa mnom tokom osnovnih, master i doktorskih studija. Zahvaljujem se na strpljenu i nesebičnom ukazivanju na sve pravilnosti i nepravilnosti u mom istraživačkom radu i na ukazanom poverenju.

Zahvaljujem se i članovima komisije profesorki dr Maji Turk-Sekulić, doc. dr Ivani Mihajlović i profesoru dr Zoranu Stevanoviću na konstruktivnim i korisnim savetima prilikom izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se koleginicama i kolegama iz Laboratorije “Jaroslav Černi”, pri čemu posebno moram da izdvojim moju dragu koleginicu Vesnu Obradović dipl. biolog, spec. mikrobiolog. Draga Vesna, veliko hvala, za to što ste od prvog dana od mog dolaska na Institut uvek imali strpljenja i vremena za moja pitanja, što ste nesebično sa mnom delili svoje veliko znanje i literaturu. Zahvaljujem se na svim prijateljskim savetima, razumevanju, stručnim sugestijama, nesebičnoj velikoj pomoći i ličnom i profesionalnom zalaganju u izradi ove teze.

Zahvaljujem se i Anđelki Petković dipl. inž. tehn., na podršci i razumevanju. Takođe, zahvaljujem se za sprovedene analize, u toku mog porodiljskog odsustva koleginicama Tanji Vučković dipl. ekologu mast. mikrobiologu i Snežani Popović hem. tehn.

Posebno se zahvaljujem i kolegi Davidu Mitrinoviću dipl. inž. tehn. spec. inž. zašt. živ. sred., na nesebičnoj pomoći, trudu i vremenu uloženom za modelovanje i analize dobijenih rezultata laboratorijskog oglada.

Zahvaljujem se profesoru dr Kay Knoeleru za sprovedene analize izotopa.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Zahvalna sam i firmi GDi Solutions za srdačnost i stručnost tokom održane obuke, koja mi je puno značila.

Zahvaljujem se koleginicama i kolegama iz Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“: Vesni Zuber-Radenković dipl. inž. geol., mr Đuliji Boreli-Zdravković dipl. inž. građ., Zoranu Radenkoviću dipl. inž. građ., Milici Milovanović dipl. inž. građ., Jovani Radanović dipl. inž. geol., dr Srđanu Kovačeviću, Neveni Živančev mast. inž. zžs, Goranu Jevtiću dipl. inž. geol. i Predragu Vojtu dipl. inž. građ., koji su nesebično delili sa mnom znanje stečeno u okviru višegodišnjeg istraživačkog i radnog iskustva.

Disertaciju posvećujem svojoj porodici,

Milanu, Tari i Veljku

Marija Perović

Spisak slika

Slika 1.1 Šema sprovedenih istraživanja	23
Slika 2.1 Potencijalni putevi kretanja nutrijenata primenjenih putem đubriva.....	26
Slika 2.2 Termodinamičke sekvence elektron akceptora za oksidaciju organskog ugljenika u zasićenoj zoni (Korom, 1992, usvojeno iz Rivett i sar., 2008)	28
Slika 2.3 Prikaz glavnih puteva transformacije nitrata i ključnih faktora od značaja za transformaciju nitrata u podzemnoj vodi (C:N - odnos ukupnog organskog ugljenika i nitrata) (Burgin i Hamilton, 2007)	30
Slika 2.4 Biogeohemijski i fizičko-hemijski procesi koji uticu na formiranje azotnih specija u akvatičnim sistemima (Bohlke i sar., 2006)	33
Slika 2.5 Količina azota dospela vlažnom depozicijom u Srbiji u periodu 2012-2016 godine.....	37
Slika 2.6 Uprošćen prikaz glavnih procesa ciklusa azota sa navedenim prosečnim vrednostima procesa frakcionacije $\delta^{15}\text{N}$ produkt - $\delta^{15}\text{N}$ izvor (Sharp, 2007)	48
Slika 2.7 a) Tipologija vodnih tela podzemnih voda b) Šematska karta rasprostranjenja hidrogeoloških rejona (Stevanović, 1995).....	71
Slika 2.8 a) Broj izdvojenih vodnih tela po vodnim područjima (SUVRS, 2015) b) Udeo korišćenja podzemnih voda iz različitih tipova akvifera (VOS, 2001) *OVK – osnovni vodonosni kompleks.....	72
Slika 2.9 Karakteristični hidrogeološki presek u Vojvodini (pravac zapad-istok) (Dimkić i sar., 2007)	74
Slika 2.10 Udeli korišćenja zemljišta u Srbiji po regionima (RZS, 2015)	77
Slika 2.11 a) uvoz b) izvoz đubriva u tonama u Srbiji u periodu 2010-2017 godine (podaci RZS)	78
Slika 2.12 a) Procenat stanovnika priključenih na javnu kanalizaciju po oblastima (2016 godina), b) procenat neprečišćenih otpadnih voda po oblastima u 2016. godini (IZŠŽS, 2018).....	81
Slika 2.13 Pregled emitovanih količina azota (N) i fosfora (P) u otpadnim komunalnim i industrijskim vodama po godinama u Srbiji (IZŠŽS, 2018)	82
Slika 2.14 Otpadne vode ispuštene u javnu kanalizaciju u R. Srbiji prema poreklu (mil. m ³) (RZS, 2018)	82
Slika 2.15 Broj stanovnika po vodnim područjima, prema popisu stanovništva iz 2011. godine	83
Slika 2.16 a) Trend i srednja vrednost koncentracija amonijum jona u vodotocima Srbije (2006-2015); b) trend i srednja vrednost koncentracija nitrata u vodotocima Srbije (2006-2015); c) trend i srednja vrednost koncentracija nitrata u podzemnim vodama Srbije (2006-2015); (IZŠŽS, 2017) ..	88
Slika 2.17 Interkvartilni opsezi i medijana odabranih parametara kvaliteta podzemne vode po vodnim područjima	91
Slika 2.18 Mapa predloženih zona ugroženih nitratima u Republici Srbiji (NRP, 2016.).....	96

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Slika 2.19 Karta prirodne ranjivosti podzemnih voda u Srbiji -IZDAN (IJČ, 2017b)	97
Slika 2.20 Prikaz vodnih tela koja su pod rizikom i koja nisu pod rizikom (Stevanović i Dokmanović, 2015)	98
Slika 2.21 Trend promene koncentracionih nivoa a) nitrata u površinskim i podzemnim vodama i b) amonijum jona u površinskim vodama u EU u periodu 2000-2012 godine (izvor podataka EEA, 2018)	99
Slika 2.22 Trendovi N bilansa za odabrane zemlje Evrope	101
Slika 3.1 Prikaz lokacija uzorkovanja površinskih voda	103
Slika 3.2 Prikaz lokacija uzorkovanja podzemnih voda	105
Slika 3.3 Mesta uzorkovanja podzemne vode na izvorištu Ključ i Kovin-Dubovac, sa obeleženim eksperimentalnim lokacijama	105
Slika 3.4 Lokaliteta uzorkovanja "prvih" izdani u Srbiji	106
Slika 3.5 Pregled hidroizohipsi na širem osmatranom području (IJČ, 2015)	110
Slika 3.6 a) Lokacije bunara uz Veliku Moravu i pijezometara u zaleđu, sa hidroizohipsama i udelima rečne vode u vodi iz bunara (Mitrinović i sar., 2016) b) objekti na širem prostoru izvorišta	110
Slika 3.7 Hidrogeološki profil u zoni vodozahvatnih bunara izvorišta Ključ	111
Slika 3.8. Gradijent pH vrednosti zemljišta i procenat a) humusa b) azota u zemljištu na parcelama u okolini izvorišta	113
Slika 3.9 Prikaz različitih slivova i drenažnih linija na Kovin-Dubovcu (IJČ, 2011b)	115
Slika 3.10 Hidrogeološki profil na Kovin-Dubovcu	115
Slika 3.11 Nivo podzemnih voda i kapacitet crpnih stanica na Kovin-Dubovcu (2015. godina)	117
Slika 3.12 Litološki profil na slivu crpne stanice Vrba na području Kovin-Dubovac	119
Slika 3.13 Uzorkovanje podzemne vode za izotopsku analizu (foto. M. Perović)	123
Slika 3.14 Prikaz osmatranih pijezometara i bunara	133
Slika 3.15 Šema aparature za izvođenje oglada sa kolonom sa vodozasićenim zemljištem sa područja Kovin-Dubovac, sa logerima, sondama, protočnom ćelijom vagama sa logerima i destilovanom vodom za ispiranje protočne ćelije	134
Slika 3.16 Kolona sa vodozasićenim zemljištem sa područja Kovin-Dubovac, sa logerima, sondama, protočnom ćelijom i vagama sa logerima	136
Slika 4.1 Interkvartilni opsezi i medijana odabranih parametara kvaliteta vode na toku Save kroz Srbiju u periodu 2010-2014.godine (podaci AZŽS)	138
Slika 4.2 Koncentracija nitrata u Dunavu u periodu 2010-2004. godine	141
Slika 4.3 Koncentracija amonijum jona u Dunavu u periodu 2010-2014.godine	141

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Slika 4.4 Koncentracija nitrata u Dunavu u periodu 2010-2014. godine.....	141
Slika 4.5 Koncentracija kiseonika u Dunavu u periodu 2010-2014. godine	142
Slika 4.6 Koncentracija nitrata u Velikoj Moravi u periodu 2010-2014. godine.....	143
Slika 4.7 Koncentracija amonijum jona u Velikoj Moravi u periodu 2010-2014. godine.....	144
Slika 4.8 Koncentracija kiseonika u Velikoj Moravi u periodu 2010-2014. godine	144
Slika 4.9 Koncentracija ukupnog organskog ugljenika u Velikoj Moravi u periodu 2010-2014. godine	144
Slika 4.10 Prosečne vrednosti odabranih parametara po mesecima i profilima u periodu od pet godina (reka Sava, 2010-2014)	146
Slika 4.11 Prosečne vrednosti odabranih parametara po mesecima i profilima u periodu od pet godina (reka Dunav, 2010-2014).....	147
Slika 4.12 Prosečne vrednosti odabranih parametara po mesecima i profilima u periodu od pet godina (reka Velika Morava, 2010-2014)	148
Slika 4.13 koncentracioni nivoi a) nitrata b) amonijum jona i 3) rastvorenog gvožđa u plitkim podzemnim vodama “prvih” izdani	152
Slika 4.14 Potencijal za N transformaciju i koncentracija amonijum jona u “prvim” intergranularnim izdanima u Srbiji	153
Slika 4.15 a) Mapa sa obeleženim brojem stanovnika sa nesanitarnim septičkim jamama i naselja sa manje od 2 000 stanovnika b) mapa upotrebe zemljišta u Srbiji.....	154
Slika 4.16 Odnos koncentracija a) NO_3^- b) NH_4^+ u periodu malih (MV) i velikih voda (VV) (podaci RGF, 2018)	156
Slika 4.17 Potencijal za N transformaciju i koncentracija amonijum jona u odabranim izdanima u Srbiji.....	157
Slika 4.18 Uporedni prikaz koncentracija NH_4^+ u aluvijalnim izdanima u odnosu na reke u čijem se aluvijonu nalaze (plavi i žuti stubići – podaci RHMZ i AZŽS (2011-2016); zeleni-podaci Operativnog monitoringa-RGF,2018; crveni-podaci IJČ, 2018).....	159
Slika 4.19 Uporedni prikaz koncentracija NO_3^- u aluvijalnim izdanima u odnosu na reke u čijem se aluvijonu nalaze (plavi i žuti stubići – podaci RHMZ i AZŽS; zeleni-podaci- RGF, 2018; crveni-podaci IJČ, 2018).....	160
Slika 4.20 Odnosi koncentracija odabranih parametara i Eh vrednosti u aluvijonima Dunava, Save i V. Morave (podaci IJČ, 2018)	161
Slika 4.21 Prosečne koncentracije nitrata (mgN/L) za period 2010-2019. godine (levo svi osmatrani objekti, desno uvećan deo uz reku)	165
Slika 4.22 Prostorni koncentracioni gradijenti parametara koji su povezani u okviru prvog faktora (PC1) za Ključ (prosečne koncentracije u periodu 2010-2019.godine)	167

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Slika 4.23 Prostorni koncentracioni gradijenti parametara koji su povezani u okviru trećeg faktora (PC3) za područje Ključ (prosečne koncentracije u periodu 2010-2019.godine).....	168
Slika 4.24 Prikaz osmatranog terena i uzorkovanih objekata sa označenim kotama nivoa, okolina izvorišta Ključ.....	169
Slika 4.25 Vrednosti BART testova u objektima na izvorištu Ključ u periodu 2011-2012. godine (log p.a.c/ml)	170
Slika 4.26 a) Dendrogram objekata prema PC1 b) Dendrogram objekata prema PC3.....	171
Slika 4.27 Odnos izotopa $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u odabranim pijezometrima na izvorištu Ključ	175
Slika 4.28 Odnos izotopa $\delta^{15}\text{N}$ i koncentracije NO_3^-	175
Slika 4.29 Odnos izotopa nitrata sa karakterističnim potpisima različitih izvora	176
Slika 4.30 Pijezometri prema porastu koncentracije NO_3^- (mgN/l)	176
Slika 4.31 Pijezometri prema porastu vrednosti $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ (‰).....	177
Slika 4.32 Odnos izotopa sulfata sa karakterističnim potpisima različitih izvora 2018. god na području izvorišta Ključ.....	179
Slika 4.33 Odnos stabilnih izotopa sumora i kiseonika u sulfatima (2018. godina).....	179
Slika 4.34 Odnos stabilnih izotopa sumpora $\delta^{34}\text{S}$ i koncentracije sulfata (2018. godina).....	180
Slika 4.35 Prosečne vrednosti koncentracija amonijum jona na odabranim reprezentativnim lokalitetima na Kovin-Dubovcu 2010-2018. godine.....	185
Slika 4.36 Prosečne vrednosti koncentracija Fe^{2+} jona na odabranim reprezentativnim lokalitetima na Kovin-Dubovcu 2010-2018. godine.....	185
Slika 4.37 Prostorni koncentracioni gradijenti parametara koji su povezani u okviru prvog faktora (PC1) za Kovin-Dubovac (prosečne koncentracije u periodu 2010-2018.godine; plavim linijama označen je Dunav)	188
Slika 4.38 Prostorni koncentracioni gradijenti parametara koji su povezani u okviru drugog faktora (PC2) za Kovin-Dubovac a) Fe^{2+} (mg/l) b) Feuk (mg/l) c) TOC (mg/l) (prosečne koncentracije u periodu 2010-2018.godine; plavim linijama označen je Dunav)	189
Slika 4.39 Prostorni koncentracioni gradijenti parametara koji su povezani u okviru četvrtog faktora (PC4) za Kovin-Dubovac a) pH b) Eh (mv) c) NH_4^+ (mgN/l) (prosečne koncentracije u periodu 2010-2018.godine; plavim linijama označen je Dunav)	190
Slika 4.40 Hidroizopijeze na ispitivanom delu drenažnog sistema Kovin-Dubovac	191
Slika 4.41 Vrednosti BART testova na području Kovin-Dubovac (log p.a.c/ml)	191
Slika 4.42 Dendrogram objekata grupisanih prema a) faktoru PC2, b) faktoru PC4	193
Slika 4.43 Izotopski potpis $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ u bunarima na Kovin-Dubovcu i karakteristični potpisi različitih izvora.....	196

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Slika 4.44 Odnos koncentracija amonijum katjona i $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ na Kovin-Dubovcu.....	196
Slika 4.45 Prostorni gradijent koncentracija SO_4^{2-} na području Kovin-Dubovac (2010-2018. god)	198
Slika 4.46 Karakterističan opseg izotopskih vrednosti različitih izvora sulfata	199
Slika 4.47 Koncentracija sulfata vs $\delta^{34}\text{S}$ na odabranim objektima na Kovin-Dubovcu.....	199
Slika 4.48 Kriva proboja trasera.....	201
Slika 4.49 Promene Eh i pH vrednosti tokom eksperimenta za objekte: Bp-2/P2, Bp-2/P1 and Bp-2	202
Slika 4.50 Promena koncentracije NO_3^- za objekte: Bp-2/P2, Bp-2/P1 and Bp-2 tokom eksperimenta	202
Slika 4.51 Koncentracioni nivoi praćenih parametara za Bp-2/P2	205
Slika 4.52 Promene koncentracionih nivoa osmatranih parametara za Bp-2/P1.....	205
Slika 4.53 Promene koncentracionih nivoa osmatranih parametara za Bp-2.....	206
Slika 4.54 Mapa drenažnog sistema Kovin-Dubovac sa obeleženim osmatranim objektima i potencijalom za uklanjanje nitrata, bazirano na sveobuhvatnoj i komplementarnoj analizi hemijskih i mikrobioloških parametara u periodu 2010-2013. godine (zvezdica označava potencijal za DNRA, strelica označava potencijal za respiratornu denitrifikaciju) (Perović i sar., 2017c)	208
Slika 4.55 Rezultati granulometrijske analize uzorka homogenizovane zemlje	210
Slika 4.56 Rezultati praćenja promene koncentracije rastvorenog kiseonika (O_2), redoks potencijala (Eh), el.provodljivosti (SEP) i pH u perkolatu u protočnoj ćeliji prilikom jednog od puštanja rastvora iz kolone, i protok kroz protočnu ćeliju	210
Slika 4.57 Dijagram promene koncentracije kalcijumovih, bikarbonatnih i hloridnih jona tokom ogleada, modelovane vrednosti i dobijene u laboratoriji, nakon kalibracije.....	212
Slika 4.58 Modelovane vrednosti koncentracije amonijum jona u uzorcima rastvora iz kolone i koncentracije određene u laboratoriji i promene u količini vezanih amonijum jona u donjoj trećini kolone (razlika između uzoraka O-II-3 z i O-II-0 z) i modelovanih količina u donje tri ćelije modela	213
Slika 5.1 Šematski prikaz aluvijalnih akvifera podzemnih voda (Dimikić, 2012)	214
Slika 5.2 a) karta nitrat ranjivih zona (NRZ, 2016) b) karta rizika (Stevanović i Dokmanović, 2015) c) i d) potencijal odabranih podzemnih voda za transformaciju azota.....	219
Slika 5.3 Karakteristični opsezi izotopskih potpisa stabilnih izotopa N u zavisnosti od izvora.....	221

Spisak tabela

Tabela 2.1 Količina azota ($\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NH}_4\text{-N}$) u kgN/ha dospela vlažnom depozicijom na zemljište po mesecima u periodu 2012-2016 godine (prema podacima RHMZ).....	36
Tabela 2.2 Podaci o prosečnoj godišnjoj koncentraciji u vazduhu, vlažnoj i suvoj depoziciji jedinjenja azota u zemljama EU 27 i Srbiji (EMEP, 2015).....	37
Tabela 2.3 Procesi transformacije azota, očekivane promene i potrebni uslovi.....	52
Tabela 2.4 N izotopski potpis mineralnih đubriva koja se koriste u Srbiji (Miljević i sar., 2012)	54
Tabela 2.5 Vrednosti $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ i $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ za različite izvore u podzemnoj vodi (na osnovu podataka iz Nikolenko i sar., 2018).....	56
Tabela 2.6 Količine podzemnih voda prema vrsti izdani (l/s) (Dimkić i sar., 2007)	72
Tabela 2.7 Prosečna količina mineralnih đubriva primenjenih po 1 ha.....	79
Tabela 2.8 Otpadne vode ispuštene u javnu kanalizaciju (mil. m^3) (RZS, 2018).....	83
Tabela 2.9 Pritisak od stanovništva priključenog na kanalizacione sisteme za naselja veća od 2 000 stanovnika (SUVRS, 2015).....	84
Tabela 2.10 Efekti tretmana otpadnih voda (SUVRS, 2015; podaci RZS).....	84
Tabela 2.11 Statistika odabranih parametara kvaliteta podzemne vode uzorkovane u okviru projekta “Optimizacije mreže monitoringa podzemnih voda” u Srbiji (srednjih vrednosti po objektima)	92
Tabela 2.12 Deskriptivna statistika odabranih parametara kvaliteta podzemne vode aluvijalnih izdani uzorkovanih u cilju izrade “Studije definisanja stanja, analize procesa geneze, korišćenja, zaštite i obogaćivanja resursa podzemnih voda u periodu 2016-2017” (srednjih vrednosti po objektima)	93
Tabela 3.1 Granulometrijske analize odabranih bušotina na izvorištu Ključ.....	112
Tabela 3.2 Statistička obrada osnovnih parametara kvaliteta zemljišta (izvor podataka PSSP)	113
Tabela 3.3 Primenjene metode analize i limiti kvantifikacije	122
Tabela 4.1 Statistika odabranih parametara za reku Savu.....	139
Tabela 4.2 Procenat varijanse odabranih parametara za reku Savu.....	139
Tabela 4.3 Matrica sklopa odabranih parametara za Savu, Dunav i Veliku Moravu	140
Tabela 4.4 Deskriptivna statistika odabranih parametara za Dunav za period 2010-2014.godine	142
Tabela 4.5 Procenat varijanse odabranih parametara za reku Dunav	142
Tabela 4.6 Statistika obrada odabranih parametara kvaliteta za Veliku Moravu u periodu 2010-2014. godine	145
Tabela 4.7 Procenat varijanse za Veliku Moravu	145

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 4.8 Statistička obrada odabranih parametara za podzemne vode "prvih" izdani u Srbiji u periodu 2011-2016. godine.....	150
Tabela 4.9 Procenat varijanse za odabrane parametre kvaliteta podzemne vode "prvih" izdani....	150
Tabela 4.10 Matrica sklopa za podzemne vode "prvih" izdani u Srbiji	151
Tabela 4.11 Odabrani parametri kvaliteta podzemnih voda uzorkovanih u okviru projekta "Operativni monitoring površinskih i podzemnih voda R. Srbije"	155
Tabela 4.12 Statistička obrada odabranih parametara kvaliteta podzemne vode za područje izvorišta Ključ za period 2010-2019. godine	163
Tabela 4.13 Prosečne vrednosti odabranih parametara kvaliteta podzemne vode na izvorištu Ključ	164
Tabela 4.14 Procenat varijanse za izvorište Ključ	166
Tabela 4.15 Matrica sklopa za izvorište Ključ	166
Tabela 4.16 Prosečne vrednosti parametara u objektima grupisanim u klastere prema PC1 na Ključu	170
Tabela 4.17 Prosečne vrednosti koncentracija parametara izdvojenih u okviru PC3 po objektima klasifikovanim u okviru klastera.....	172
Tabela 4.18 Prosečne vrednosti odabranih parametara kvaliteta podzemne vode na području izvorišta Ključ (2010-2019. god)	174
Tabela 4.19 Tabela deskriptivne statistike za odabrane pijezometre i bunare na području Kovin-Dubovca u periodu 2010-2018. godine.....	182
Tabela 4.20 Prosečne vrednosti odabranih parametara kvaliteta podzemne vode na području Kovin-Dubovac u periodu 2010-2018. godine.....	183
Tabela 4.21 Procenat ukupno objašnjene varijanse	186
Tabela 4.22 Matrica sklopa.....	186
Tabela 4.23 Prosečne vrednosti parametara u objektima grupisanim u klastere prema PC2 na području Kovin-Dubovac.....	192
Tabela 4.24 Prosečne vrednosti parametara u objektima grupisanim u klastere prema faktoru PC4	193
Tabela 4.25 Srednje vrednosti koncentracija odabranih parametara na Kovin-Dubovcu.....	197
Tabela 4.26 Vrednosti selektovanih parametara u Kovin-Dubovcu u periodu 2010-2013. godine	207
Tabela 4.27 Prosečne vrednosti odabranih fizičko-hemijskih parametara za Bp2/P-2, Bp-2/P1 i Bp-2 u toku 2011-2014. godine	207
Tabela 4.28 Rezultati BART testova, srednje logaritmovane vrednosti za Bp-2/P2, Bp-2/P1 i Bp-2 tokom eksperimenta (3.4. i 5. dan.)	208

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 4.29 Količina zemlje kojom je napunjena kolona i njena svojstva	209
Tabela 4.30 Uzorci zemlje iz kolone	211
Tabela 5.1 Procesi transformacije, potrebni uslovi i očekivan stepen frakcionacije	223

Lista Skraćenica

ANRA – Asimilatorna redukcija nitrata

AP – Akcioni program

AZŽS – Agencija za zaštitu životne sredine

CA – Klaster analiza

DDT – dihlor-difenil-trihloretan

DN - Denitrifikacija

DNRA – Disimilatorna redukcija nitrata

DOC – Rasvoreni organski ugljenik

DON – Rastvoreni organski azot

EMEP – Međunarodni program saradnje za praćenje i procenu prekograničnog prenosa zagađujućih materija u vazduhu na velikim udaljenostima u Evropi

IARC – Međunarodna agencija za istraživanje raka

NRZ – Nitrat ranjiva zona

PCA – Analiza glavnih komponenti

PDPP – Pravila dobre poljoprivredne prakse

POC – Čestični organski ugljenik

PSEP – Program za edukaciju o bezbednosti upotrebe pesticida

PSSP – Poljoprivredna savetodavna služba Požarevac

RHMZ – Republički hidrometeorološki zavod

RZS – Republički zavod za statistiku

SUVRS – Strategija upravljanja vodama na teritoriji Republike Srbije

TIC – Ukupan neorganski ugljenik

TN – Ukupan azot

TOC – Ukupan organski ugljenik

USEPA - Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država

VOS – Vodoprivredna osnova Republike Srbije

WHO – Svetska zdravstvena organizacija

REZIME

Cilj istraživanja doktorske disertacije je utvrđivanje koncentracionih nivoa azotnih jedinjenja, odnosa, uslovljenosti i korelacija između jedinjenja koja učestvuju u transformaciji azotnih jedinjenja i specija koje mogu biti indikatori porekla azota u odabranim površinskim i podzemnim vodama. Analizirano je prisustvo i obrasci promena koncentracionih nivoa elektron donora: ukupnog organskog ugljenika, Fe (II), sulfida i elektron akceptora: rastvorenog kiseonika, nitrata, Fe (III) i sulfata. Pored supstanci koje učestvuju u oksido-redukcionim reakcijama, praćene su i promene parametara stanja, pH vrednosti i redoks potencijala (Eh), kao i promene koncentracija specija koje indikuju ispunjenost uslova za odvijanje pojedinih procesa transformacije: odnos koncentracije ukupnog organskog ugljenika i nitrata (C:N), simultane promene koncentracije nitrata, gvožđa, arsena, sulfata i kalcijuma. Indikatori porekla podzemne vode i antropogenih uticaja na kvalitet: obrasci promena koncentracija hlorida, natrijuma i bora uz izotopske potpise amonijaka, nitrata i sulfata su takođe kvantifikovani. Iako se sprovedena istraživanja dominantno odnose na kvalitet podzemnih voda, dat je i koncizan pregled odabranih parametara kvaliteta površinskih voda za tri najveće reke u Srbiji - Dunav, Savu i Veliku Moravu. Kvalitet podzemne vode i koncentracioni nivoi azotnih jedinjenja proučavani su za 55 pijezometara "prvih", uglavnom aluvijalnih, izdani čiji kvalitet se prati u okviru redovnog godišnjeg republičkog monitoringa (za period 2011-2016. godine), za 21 pijezometar koji su analizirani sa ciljem optimizacije mreže monitoringa podzemnih voda na teritoriji Srbije (2017. godina) i za 22 bunara i pijezometra koji su uzorkovani u aluvijonima Dunava, Save i Velike Morave sa ciljem definisanja stanja, analize procesa geneze, korišćenja, zaštite i obogaćivanja resursa podzemnih voda (2016-2017. godina). Detaljna simultana hidrogeohemijska, mikrobiološka i izotopska analiza, sprovedena je za dva akvifera ispod poljoprivrednih površina, kao reprezentiva različitih uticaja uslova oksičnosti na transformaciju i transport azotnih jedinjenja - regionalno izvorište Ključ (2010-2019. godina) i drenažni sistem Kovin-Dubovac (2010-2018. godina). Rezultati laboratorijskog oglada su korišćeni za modelovanje kinetike redukcije nitrata u zasićenim uslovima u zemljištu. Rezultatima terenskog oglada utvrđena je pojava disimilatorne redukcije nitrata do amonijum jona i određen potencijal podzemnih voda za konzervaciju azota. Naučni doprinos i novi rezultati istraživanja odnose se na definisanje: uticaja zastupljene poljoprivredne prakse, uticaja neprečišćenih otpadnih voda na kvalitet površinskih i podzemnih voda, porekla azota u oksičnim i anoksičnim podzemnim vodama kao i potencijala podzemnih voda za konzervaciju/emisiju azota. Ovakva simultana i kompleksna hidrogeo-hemijska, izotopska, mikrobiološka i statistička analiza odabranih parametara, značajna je u determinaciji uticaja poljoprivredne prakse na hemijski status površinskih i podzemnih voda, sa ciljem adekvatnog planiranja i održivog upravljanja budućim potencijalnim izvorštima voda i razvoja smernica za unapređenje održive poljoprivredne proizvodnje. Poznavanje sudbine nitrata u podzemnoj vodi je od izuzetne važnosti u cilju upravljanja rizikom od zagađenja nitratima kao i u cilju očuvanja kvaliteta i kvantiteta zaliha podzemne vode i hidraulički povezanih površinskih voda.

KLJUČNE REČI: azot, podzemna voda, procesi transformacije

ABSTRACT

The aim of the research was to determine the concentration levels of nitrogenous compounds, ratios, conditionality and correlation between compounds involved in the transformation processes and species that might be the indicators of nitrogen origin in selected surface and groundwaters. The concentration levels and concentration trends patterns of electron donors: total organic carbon, Fe (II), and sulphide and electron acceptors: dissolved oxygen, nitrate, Fe (III), sulphate were all analysed. Beside the behavior of the substances involved in oxido-reduction reactions, changes in pH and Eh values were also observed, as well as changes in the concentration of chemical species indicating the fulfillment of conditions for certain transformation processes: the ratio of total organic carbon and nitrate concentrations, the simultaneous change in the concentration of nitrates, iron, arsenic, sulphate and calcium. Indicators of groundwater origin and anthropogenic impacts on its quality: patterns of chloride, sodium and boron concentration changes with isotopic signatures of ammonia, nitrate and sulphates are also quantified. Although the main goal of the conducted research was groundwater quality, a concise overview of selected parameters of surface water composition for the three largest rivers in Serbia: Danube, Sava and Velika Morava, was also presented. Groundwater quality, considering nitrogen compounds, was examined for 55 piezometers of the shallow groundwaters (mainly alluvial), whose quality is regularly annually monitored within the republic monitoring program (2011-2016 year), for groundwater from 21 piezometer analysed with the aim of groundwater quality monitoring network optimization (2017th year) and 22 facilities sampled from Danube, Sava and Velika Morava alluvions with the aim of defining the situation, analysis of the genesis process, use, protection and enrichment of groundwater resources (2016-2017 period). Detail simultaneous hydrogeochemical, microbiological and isotopic analysis for two aquifers under agricultural land, representing different impact of the oxic conditions on transformation and transport of nitrogen compounds - regional groundwater source Ključ (2010-2019) and drainage system Kovin-Dubovac (2010-2018) was also conducted. Laboratory results were used to model the kinetics of nitrate reduction in saturated soil conditions. The results of the field experiment defined a process of dissimilatory nitrate reduction to ammonium and qualified the potential of groundwater for nitrogen conservation/emission. One of the main objectives of the research was to identify the most probable sources and pathways of transformation of nitrogenous compounds in groundwater, considering the impact of agricultural practice and the impact of untreated sewage inflow. The simultaneous and complex hydrogeo-chemical, isotopic, microbiological and statistical analysis of the selected parameters is important in defining the extent of the impact of agricultural practice on the chemical status of surface and groundwater, with the aim of adequately managing of water bodies, development of guidelines for the improvement of agricultural production, and integral sustainable management of future potential groundwater sources. Knowing the fate of nitrates in groundwater is important in order to manage the risk of nitrate pollution as well as to preserve the quality and quantity of groundwater supplies and hydraulically connected surface water bodies.

KEYWORDS: nitrogen, groundwater, transformation processes

1 Uvodna razmatranja

Više od 97% od ukupnih količina slatke vode na Zemlji čine podzemne vode, i predstavljaju najveće zalihe slatke vode na svetu (izuzeti su glečeri i zaleđene oblasti), dok preostalih 3% dominantno čine površinske vode (reke, jezera i močvare) (Lvovich, 1970; Zekster i Everett, 2004; Dimkić i sar., 2008). Tipične brzine toka podzemne vode variraju od 1 m/dan do 1 m/godinu i pri relativno sporom kretanju, sveobuhvatni, kompleksni i specifični procesi sorpcije, rastvaranja, konvekcije, disperzije i oksidacije-redukcije u okviru samoprečišćavajućeg potencijala akvifera kao biohemijskog reaktora, su prisutni (Dimkić i sar., 2008). Većina ekonomski najrazvijenih zemalja i veliki broj zemalja u razvoju koriste podzemne vode kao osnovni izvor snabdevanja vodom za piće. Oko 75% stanovništva EU koristi podzemne vode za vodosnabdevanje. Značaj podzemne vode u Republici Srbiji kao izvora za vodosnabdevanje je izuzetan, što se može uočiti iz udela korišćenih podzemnih voda za vodosnabdevanje od 75%. Preko 50% podzemnih voda korišćenih za vodosnabdevanje u Srbiji, potiče iz aluvijalnih izvorišta podzemne vode. Stoga je od izuzetnog značaja da se koncentracije azotnih jedinjenja koja bi dospela u podzemnu vodu nalaze ispod granica propisanih zakonom. Usled male brzine kretanja podzemne vode, supstance nošene fluksom dugo su izložene različitim fizičko-hemijskim i mikrobiološkim transformacijama, koje se odvijaju u podzemnoj vodi, skeletu porozne sredine i na granici faza heterogenog sistema (gas/čvrsto/tečno). Za upravljanje podzemnim vodama, važno je uzeti u obzir vrednost samoprečišćavajućeg potencijala akvifera, koji u slučaju azotnih jedinjenja može biti posebno značajan. Proces sorpcije, biodegradacije, oksido-redukcije, praćeni efektima, disperzije, difuzije i advekcije, dovode do značajnog poboljšanja kvaliteta vode.

Izvori azotnih jedinjenja su: organski otpad, otpadna voda, neorganska i organska đubriva, procesi koji se prirodno odvijaju u zemljištu (mineralizacija), životinjski stajnjak, septičke jame, divlje deponije i atmosferska precipitacija. Sa porastom populacije u svetu, značajno su se povećale potrebe za hranom što je uslovalo intenzivan razvoj savremene poljoprivredne proizvodnje, posebno primenom agrohemijskih mera, obogaćenjem zemljišta azotnim nutrijentima. Primena đubriva u poljoprivrednoj proizvodnji jedna je od najvažnijih mera za ostvarivanje visokih prinosa i kvalitetnih proizvoda ali istovremeno neadekvatna i povišena upotreba može predstavljati direktan negativni uticaj i visoku kontaminaciju životne sredine. Koristeći naučni i tehnološki napredak, sastav i osobine zemljišta se značajno menjaju i prilagođavaju potrebama gajenih biljaka. Preterana upotreba mineralnih đubriva i pesticida predstavlja direktnu kontaminaciju postojećih ekosistema usled poljoprivrednih aktivnosti. Povišeni aplikacioni nivoi azotnih đubriva često u kombinaciji sa nedovoljno prečišćenim komunalnim otpadnim vodama indukuju pogoršanje kvaliteta podzemnih voda povišenim koncentracionim nivoima azotnih jedinjenja. Povišeni koncentracioni nivoi nitratnih anjona u vodi (NO_3^-) zabeleženi su u mnogim akviferima širom sveta i od sredine dvadesetog veka se obično pripisuju poljoprivrednim aktivnostima (Pasten-Zapata i sar., 2014). Značaj poljoprivredne emisije azota u životnu sredinu ogleda se u posebnoj Direktivi koja je usvojena od strane svih članica Evropske Unije i koja ograničava koncentraciju nitrata na 50 mg/l u svim slatkovodnim telima (Direktiva 91/676/EEC, 1991). Više država članica Evropske Unije (Danska, Belgija, Francuska, Nemačka, Holandija, Luksemburg, Engleska i Finska) zabeležilo je i prikazalo problem poljoprivredne emisije azota u Nacionalnim izveštajima u okviru implementacije Nitratne direktive (Dimkić i sar., 2008). Proceđivanje N jedinjenja sa poljoprivrednih površina, pored negativnog uticaja

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

na kvalitet podzemne vode utiče i na globalni ciklus azota, usled sporog kretanja podzemnih voda, akumuliranja i bioloških transformacija N jedinjenja (Nikolenko i sar., 2018).

Azot je u zemljištu prisutan dominantno u organskom obliku (oko 98%), koji nije direktno dostupan biljkama i nije podložan proceđivanju. Rezerve neorganskog azota (nitrarnog i amonijum jona) u zemljištu su obično veoma male i brzo potrošene, usvajanjem od strane biljaka i mikroorganizama. Neadekvatno navodnjavanje kao i obilne padavine, mogu prouzrokovati proceđivanje mobilnih i u oksidnoj sredini postojanih oblika azotnih jedinjenja, nitrata, ispod zone korenovog sistema. Azot se može ukloniti iz zemljišta na nekoliko načina: isparavanjem, proceđivanjem, uklanjanjem sa usevima, denitrifikacijom, erozijom zemljišta i površinskim oticajem. Zemljišta sa visokim koeficijentom vodopropusnosti, kao i krupnozrna zemljišta su u većem riziku od proceđivanja nitrata.

Određene količine azotnih jedinjenja u vodi su prirodno prisutne i potiču iz atmosfere, od životinja, od degradacije organske materije zemljišta. Sprovedene su različite studije sa ciljem utvrđivanja prirodnih koncentracionih nivoa azota u vodi. U istraživanjima Pano i sar. (2006) navodi se da je prirodni koncentracioni nivo nitrata u opsegu 1,8 - 11,7 mgNO₃⁻/l, a za podzemnu vodu 0,4-9,3 mgNO₃⁻/l. U istraživanjima Cruz i Andrade (2015) navedeni su opsezi od 8,5-11,7 mgNO₃⁻/l za izvore, dok Kim i sar. (2015), navodi da je prirodni nivo azota u podzemnoj vodi aluvijalnih akvifera 3,0 i 5,5 mgNO₃⁻/l. Koncentracije nitrarnog azota u vodi iznad 1 ili 3 mgNO₃-N/l (Dimkić i sar., 2008; Kaown i sar., 2009; Pastén-Zapata i sar., 2014) i amonijum jona iznad 0,2 mgN/l (WHO, 2004) predstavljaju antropogeni uticaj. Amonijum katjon (NH₄⁺) u podzemnoj vodi može biti autohtonog porekla, kao rezultat anaerobne degradacije organske materije i veštačkog, kao rezultat odlaganja organskog otpada (stajnjak, kanalizacione vode, septičke jame). Izrazito povišene koncentracije NH₄⁺ u opsegu od 14-140 mg/l su uočene u akviferima kontaminiranim procednim vodama deponija ili usled odlaganja otpadnih voda (Bohlke i sar., 2006). Neadekvatna aplikacija azotnih đubriva, neodgovarajuće: količine, meteorološki uslovi, vrste đubriva i vrste zemljišta, kao i prisustvo septičkih jama, uzrokuju povišene koncentracije NH₄⁺ (Bohlke i sar., 2006). Prirodno povišene koncentracije NH₄⁺ (do 3 mg/l) su zabeležene u slojevima bogatim huminskim materijama, katjonima gvožđa ili u akviferima formiranim ispod šumskih ekosistema (Lindebaum, 2012).

Azotna jedinjenja se u formulacijama đubriva nalaze u amidnom, amonijačnom (NH₄⁺) i nitrarnom (NO₃⁻) obliku. Amidni azot podleže procesima amonifikacije i mineralizacije, amonijačni azot sorpciji, nitrifikaciji i isparavanju, dok je nitrarni oblik direktno biodostupan ali i veoma pokretan. Izuzetak su kisela zemljišta, kod kojih može doći do značajne sorpcije nitrata (Cahn i sar., 1992; Yao i sar., 2012). Ukoliko je primena đubriva neadekvatna (količine, vreme aplikacije, neadekvatan oblik azota ili vrsta zemljišta na koju se đubrivo primenjuje), azot se može infiltrirati kroz nezasićeni sloj i tako dospeti do podzemne vode. Konstantan porast pritisaka azotnog opterećenja na akvifere i hidraulički povezana vodna tela, često prevazilazi kapacitet prirodnih servisa ekosistema – samoprečišćavajućeg potencijala vode. Koliko azota će biti dostupno za infiltraciju, zavisice od: poljoprivredne prakse, oblika i načina primenjene formulacije, od vremena primene i vremenskih prilika, od vrste zemljišta, vrste kulture koja se đubri. Karakteristike oblasti, kao što su klima, geologija, morfologija i hidrologija imaju značajan uticaj na sudbinu azotnih jedinjenja. Klimatski faktori utiču na sudbinu azotnih jedinjenja, tako što povišene temperature ubrzavaju denitrifikaciju i isparavanje, povišena temperatura i vlažnost mineralizaciju, dok povećane padavine uzrokuju brži transport hemikalija kroz nezasićenu zonu do podzemne vode. Mobilnost

nitrate je detaljno izučavana i najčešće definisana kao kretanje trasera, usled stabilnosti anjona nitrate u oksidnoj sredini i nemogućnosti sorpcije negativno naelektrisanih jona na česticama sedimenta i zemljišta. Redoks uslovi (R, Eh) utiču na rastvorljivost i dekompoziciju različitih jedinjenja. Rastvoreni kiseonik, redoks i dostupnost elektron donora se smatraju geohemijskim indikatorima za uslove koji pogoduju denitrifikaciji. Ne postoje "striktno" granice koncentracije rastvorenog kiseonika za pojavu procesa denitrifikacije. Najčešće se u literaturi navodi da proces redukcije nitrate počinje da se odvija u prisustvu organskih supstanci, pri sadržaju kiseonika od oko 0,5 mg/l i Eh vrednosti nižoj od 250 mV. Korom (1992), Thayalakumaran i sar. (2007) i Bottrell i sar. (2008) navode da se proces denitrifikacije može odvijati i pri vrednostima rastvorenog kiseonika oko 2,00 mg/l. Nakon što je kiseonik potrošen, različite jonske i molekulske specije: nitrate (NO_3^-), mangan (Mn^{4+}), gvožđe (Fe^{3+}), sulfat (SO_4^{2-}) i CO_2 respektivno su pogodni elektron akceptori.

Jedinjenja azota dospela u podzemnu vodu, podležu kompleksnoj dinamici različitih biogeohemijskih procesa transformacije N ciklusa: denitrifikaciji (DN), disimilatornoj i/ili asimilatornoj redukciji do amonijum jona (DNRA, ANRA), nitrifikaciji, anaerobnoj amonijum oksidaciji (Anamoks, Feamoks), nitrifikujućoj denitrifikaciji, sorpciji i mineralizaciji organske materije (Weng i sar., 2017; Nikolenko i sar., 2018). U anoksičnim/redukcionim uslovima azot će postati subjekat reduktivnih transformacija: asimilacije u biomasu, respiratorne denitrifikacije, anamoksa, feamoksa i disimilatorne/asimilatorne nitrate redukcije, obično asocirane sa produkcijom amonijum katjona (Perović i sar., 2017).

Savremena biogeohemijska istraživanja fokusirana su na definisanje uzročno-posledične korelacije između hidrogeoloških, fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara zemljišta i vode u cilju definisanja dominantnog uticaja na finalni proces transformacije. Prema konsultovanoj naučnoj literaturi dominantan uticaj na transformaciju azota imaju: koncentracija kiseonika i redoks potencijal, pH vrednost, količina i kvalitet dostupnog organskog ugljenika, odnos C:N ($\text{DOC}:\text{NO}_3^-$), koncentracija ostalih elektron donora - katjona gvožđa, mangana i anjona sulfida (Burgin i Hamilton 2007; Dimkić i sar., 2008; Rivett i sar., 2008; Nikolenko i sar., 2018). Istraživanja u okviru doktorske disertacije deo su republičkog projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: *Metodologija ocene projektovanja i održavanja izvorišta podzemnih voda u aluvijalnim sredinama u zavisnosti od stepena aerobnosti*, u okviru koga je sproveden monitoring površinskih i podzemnih voda u Republici Srbiji (Projekat TR37014). Uzorci su prikupljeni sa nekoliko većih izvorišta u Republici Srbiji: Beogradsko izvorište, Izvorište Trnovče, Izvorište Ključ, Izvorište Medijana – Niš, kao i sa dva drenažna sistema: drenažni sistem Kovin – Dubovac i drenažni sistem Knićanin – Čenta. Nakon evaluacije rezultata fizičko-hemijskih i mikrobioloških analiza, kao i raspoloživih hidrogeoloških podataka, odabrani su lokaliteti od značaja za ispitivanje porekla i sudbine azotnih jedinjenja u aluvijalnim akviferima ispod poljoprivrednih površina. U okviru doktorske disertacije detaljno je razmatran kvalitet vode aluvijalnih izvorišta: 1) koja se nalaze ispod poljoprivrednih površina i 2) koja su predstavnici dva ključna scenarija transformacije - oksidnih i anoksičnih uslova. Izvorište Ključ (aluvijon Velike Morave) je oksidno i karakterišu ga značajno povišene koncentracije nitrate anjona, dok je drenažni sistem Kovin – Dubovac (aluvijon Dunava), koga karakterišu povišene koncentracije amonijum katjona, izabran za proučavanje procesa transformacije nitrate u anoksičnim uslovima. Nakon preliminarnog istraživačkog postupka, obim istraživanja proširen je na ispitivanje transformacije azotnih jedinjenja u zemljištu, kao i na utvrđivanje porekla azota u podzemnim vodama određivanjem izotopskih potpisa.

Kako bi se definisalo da li postoji antropogeni uticaj na vodna tela, kao i potencijal za konzervaciju ili emisiju azotnih jedinjenja, potrebno je definisati preovlađujuće uslove sredine za odvijanje pojedinih procesa, utvrditi trend promena koncentracionih nivoa i korelacije između supstanci uključenih u oksido-redukcione reakcije, kao i hemijskih specija koje mogu biti indikatori antropogenog uticaja. Trend promene koncentracionih nivoa azotnih jedinjenja i parametara od značaja za njihovu transformaciju može se utvrditi na osnovu višegodišnjeg monitoringa u površinskim i podzemnim vodama. Osnovna hipoteza i zadatak doktorske disertacije je da se odrediti razlika u uticaju aerobne/anaerobne sredine na potencijalni transport i transformaciju, i da se definiše koliko trenutno zastupljene poljoprivredne mere (aplikacija azotnih đubriva) i ispuštanje neprečišćenih kanalizacionih voda (ne)utiču na koncentracione nivoe odabranih hemijskih specija u odabranim rekama i podzemnim vodama u Srbiji. Osnovni cilj istraživanja je utvrđivanje porekla nitrata i amonijaka u podzemnim vodama, definisanje dominantnih mehanizama transformacije i faktora koji su uticali na transformaciju i izrada modela redukcije nitrata u zasićenoj sredini, koji bi se mogao upotrebiti u predviđanju sudbine đubriva primenjenih u zemljištu.

Na osnovu rezultata dobijenih u prikazanom istraživanju u okviru doktorske disertacije, moguće je utvrditi koji su dominantni mehanizmi transformacije azotnih jedinjenja, koji su faktori transformacije azota determinišući, kao i koji procesi se mogu očekivati u zavisnosti od parametara sredine. Rezultati modelovanja kinetike redukcije nitrata, daju uvid u značaj i ulogu zemljišta kao izolatora, u smislu zaštite i očuvanja kvaliteta podzemnih voda.

1.1 Predmet i problem istraživanja

Predmet istraživanja u okviru doktorske disertacije je utvrđivanje koncentracionih nivoa, obrazaca i trendova promena koncentracija azotnih jedinjenja, indikatora porekla i jedinjenja koja ukazuju na ispunjenost uslova za odvijanje pojedinih procesa transformacije u površinskim i podzemnim vodama. Poreklo, procesi transporta i transformacije kao i stepen zagađenja površinskih i podzemnih voda proučavan je radi bližeg definisanja opterećenosti vodnih tela azotnim jedinjenjima, sa posebnim osvrtom na uticaj primene azotnih đubriva. Kompleksnost fenomena transformacije i transporta nitrata u nezasićenoj i zasićenoj sredini reflektuje se u mnogim fizičko-hemijskim i mikrobiološkim često simultanim reakcijama transformacije koje su kontrolisane karakterističnim uslovima sredine. Iako je dominantni cilj istraživanja kvalitet podzemnih voda i koncentracija, porekla i transformacije azotnih jedinjenja, koncizno su obrađeni i odabrani parametri kvaliteta površinske vode za reke: Savu, Dunav i Veliku Moravu, za period 2010-2014. godine. Podzemne vode su proučavane na osnovu 4 seta podataka: 1) analizirani su podaci 55 pijezometara "prvih" izdani čiji se kvalitet prati u okviru redovnog godišnjeg monitoringa od strane Republičkog hidrometeorološkog zavoda (RHMZ) i Agencije za zaštitu životne sredine (AZŽS) u periodu 2011-2016. godine; 2) podaci 21 pijezometra uzorkovanog sa ciljem optimizacije monitoring mreže kvaliteta podzemnih voda, od strane Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu u 2017. godini (RGF, 2018); 3) podaci kvaliteta aluvijalnih izdani uzorkovanih od strane Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (aluvijon Dunava, Save i Velike Morave) u periodu 2016-2017. godine (IJČ, 2017) i 4) simultana hidrogeohemijska i izotopska analiza porekla i procesa transformacije azota u

podzemnoj vodi sprovedena je za dva lokaliteta, sa intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom, visokim nivoima podzemne vode i različitim stepenom oksičnosti- oksično izvorište Ključ i anoksični drenažni sistem Kovin-Dubovac, koji su uzorkovani od strane Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi" u periodu 2010-2019. godine (Projekat TR37014). Lokacije sprovedenih istraživanja, pored različitog stepena oksičnosti, imaju i različite karakteristike povlatnog sloja i različite izvore opterećanja azotom, stoga izabrani lokaliteti predstavljaju reprezentativne primere širokog opsega potencijalnih puteva transporta i transformacije azotnih jedinjenja u podzemnim vodama. Detaljna fizičko-hemijska analiza uz hidrogeološke, mikrobiološke karakteristike i određivanje izotopskog potpisa sprovedena je za 21 objekat oksičnog izvorišta Ključ za period 2010-2019. godine i za 33 objekta anoksičnog drenažnog sistema Kovin-Dubovac, za period 2010-2018. godine.

Sprovedena istraživanja doprinose teorijskom razumevanju uticaja zastupljene poljoprivredne prakse i proceni potencijala za samoprečišćavanje u podzemnim vodama definisanjem atenuacionog potencijala akvifera za konzervaciju ili oslobađanje azotnih jedinjenja.

1.2 Ciljevi i hipoteze istraživanja

Nitratno zagađenje voda je od izuzetnog značaja, stoga je Evropska komisija izdala Nitratnu direktivu (Direktiva 91/676/EEC), koja zahteva zaštitu svih prirodnih slatkovodnih tela i postavlja limit od 50 mgNO₃/l koji se odnosi i na sve podzemne vode bez obzira na njihovu namenu. Primena direktiva Evropske Unije (Direktiva 91/676/EEC i 91/271/EEC) u Srbiji, predstavlja važno ekonomsko pitanje, jer će usloviti veoma visoka investiciona ulaganja. Na osnovu analize postojećih podataka o istraživanjima kvaliteta voda, jedan od ciljeva je bio da se definišu područja koja su pod većim ili manjim pritiskom i uticajem upliva azotnih jedinjenja, čime bi se simultanom analizom definisala ranjivost podzemnih voda na nitratno zagađenje spram hemijskog sastava. Cilj sprovedenih istraživanja je bio kombinovano i istovremeno tumačenje klasičnih hidroloških, hidrogeoloških, agrotehničkih i fizičko-hemijskih metoda uz primenu izotopskih potpisa i statističkih metoda analize (faktorska, analiza glavnih komponenti i klaster analiza) u cilju identifikacije najverovatnijeg izvora azota kao i procesa transformacije u podzemnim vodama.

Početne pretpostavke istraživanja su bile da:

- Postoji određena ugroženost, ranjivost na pojavu nitrata u podzemnim vodama i površinskim tokovima;
- U površinskim tokovima najvećih reka u Srbiji (analizirani su Dunav, Sava i Velike Morava) koncentracija nitrata je niža od 10 mg NO₃/l (NO₃-N < 2 mg/l).
- Pojava nitrata u povišenim koncentracijama u podzemnim vodama u Srbiji relativno je retka, ali je verovatnoća pojave veća u prirodno hidrogeološki manje zaštićenim oblastima, kao i oblastima sa podzemnom vodom oksičnih svojstava.

Istraživanja sprovedena u okviru doktorske disertacije fokusirana su na utvrđivanje porekla i fenomena procesa transformacije azotnih jedinjenja u zavisnosti od različitih uslova sredine u odabranim površinskim i podzemnim vodama. Sprovedeno istraživanje je ukazalo na kompleksnost

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

utvrđivanja porekla i determinisanja graničnih uslova pri kojima se može pretpostaviti i očekivati određeni put transformacije azota. Prikazani su podaci o rasprostiranju, koncentracionim nivoima i vrstama azotnih jedinjenja, u podzemnim i površinskim vodama u Srbiji. Takođe, prikupljeni su podaci, o zastupljenoj poljoprivrednoj praksi, gajenim kulturama i upotrebi mineralnih đubriva, iz čega su procenjeni bilansi i eventualni viškovi azota. Obradeni su odabrani podaci kvaliteta površinske vode za najveće reke u Srbiji: Dunav, Savu i Veliku Moravu (RHMZ, AZŽS). Za podzemne vode analizirani su: podaci redovnog godišnjeg republičkog monitoringa plitkih (prvih), uglavnom aluvijalnih izdani (AZŽS), kao i podaci Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (IJČ, 2017; Projekat TR37014) i odabrani podaci kvaliteta podzemne vode Rudarsko-geološkog fakulteta, aluvijalne izdani i osnovni vodonosni kompleks Vojvodine (RGF, 2018). Proučavanjem i detaljnim pregledom savremene naučne literature, pored koncentracionih nivoa azotnih jedinjenja analizirana su i jedinjenja i parametri čije promene mogu biti pokazatelj odvijanja reakcije transformacije ili indikacija porekla azota u podzemnoj/površinskoj vodi. Uz analizu fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode, zastupljene poljoprivredne prakse (gajene kulture, količina mineralnih đubriva), antropogenih pritisaka (ispuštanje neprečišćene kanalizacione vode), analiza izotopskih potpisa u podzemnim oksičnim i anoksičnim uslovima, doprinela je većoj verovatnoći adekvatnog utvrđivanja porekla azota. Kako je količina kiseonika dominantni uticajni faktor na delineaciju puta transformacije azota, akcentiran istraživanja je dat na hidrogeohemijskoj analizi podzemne oksične vode aluvijona Velike Morave-izvorište Ključ i anoksične podzemne vode aluvijona Dunava, drenažnog sistema Kovin-Dubovac.

Pored sistematizacije i statističke analize podataka o koncentracionim nivoima odabranih parametara (indikatora porekla/odvijanja procesa transformacije) u površinskim i podzemnim vodama, sprovedena su i usmerena istraživanja koja se odnose na mehanizme i fenomene transformacije azota u anoksičnim uslovima podzemne vode (terenski ogled) i anoksičnim uslovima zemljišta zasićenog vodom (laboratorijski ogled).

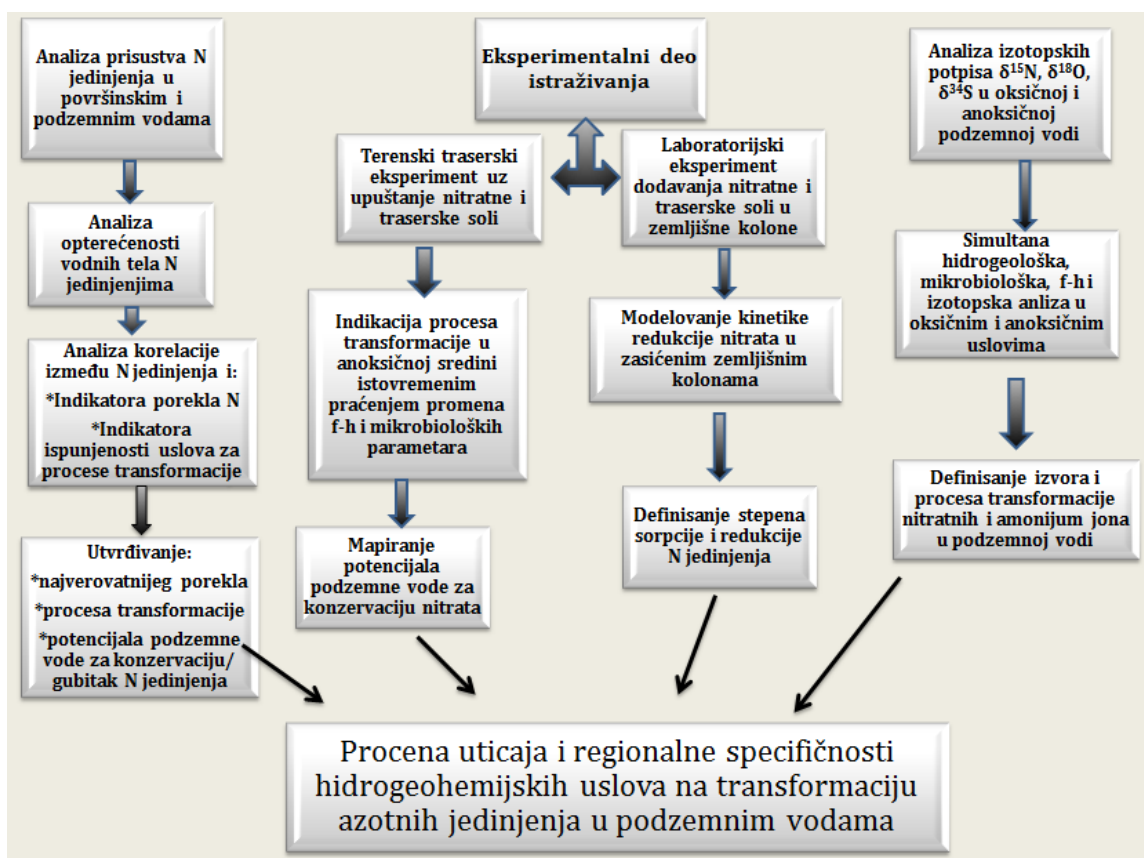
Na osnovu predmeta istraživanja, definisanog problema i ciljeva doktorske disertacije, utvrđenih na osnovu iskustva ali i detaljnog proučavanja literature iz oblasti istraživanja definisane su sledeće hipoteze:

- Osnovni faktori ranjivosti podzemnih voda su hidrogeološke prirode (nezaštićenost i oksičnost izdani), pri čemu je ranjivost podzemnih voda na nitratno zagađenje uslovljena i koncentracijom organskog ugljenika (odnos elektron donora i akceptora), prisustvom sulfida i koncentracijom gvožđa.
- Prisustvo, vrsta i koncentracioni nivoi azotnih jedinjenja u podzemnim vodama uslovljeni su hidrogeohemijskim i hidrodinamičkim uslovima u izdani kao i vrstom i intenzitetom pritiska izvora;
- U oksičnim uslovima za utvrđivanje izvora nitrata, pored poznavanja hidrogeoloških uslova, praćenje koncentracionih nivoa, trendova i linearnih korelacija nitrata i indikatora antropogenih pritisaka mogu doprineti utvrđivanju porekla azota u oksičnoj podzemnoj vodi;
- U anoksičnim uslovima, utvrđivanje porekla i transformacije azota biće definisano, preovlađujućim fizičko-hemijskim karakteristikama samog matriksa, skeleta akvifera;

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

- Uz poznavanje hidrogeohemijskih uslova koji vladaju u izdani, utvrđivanje izotopskih potpisa nitrata i amonijum jona je pouzdana dopunska metoda definisanja porekla azota u podzemnoj vodi;
- Simultanom hidrogeohemijskom analizom podzemne vode moguće je definisati vulnerabilnost i potencijal za uklanjanje i konzervaciju azota odabranih akvifera.
- Sveobuhvatni cilj sprovedenih istraživanja u okviru disertacije je bio da se primenom različitih naučnih metoda postigne delineacija očekivanih puteva transformacije azota u podzemnoj vodi; kao i da primenom kompleksnih analiza ispitamo i pokažemo mogućnosti njihove sinergije, naučnu primenu i upotrebu u vidu alata za postizanje odgovarajućih ekonomskih efekata.

Na slici 1.1 prikazana je šema sprovedenih istraživanja u okviru doktorske disertacije.



Slika 1.1 Šema sprovedenih istraživanja

1.3 Struktura disertacije

Doktorska disertacija je podeljena u sedam poglavlja.

U okviru prvog poglavlja definisan je problem i predmet istraživanja i predstavljena su uvodna razmatranja. Navedene su hipoteze na osnovu kojih je formirano istraživanje i ciljevi istraživanja.

Kompleksnost i specifičnost hemije azotnih jedinjenja, usled postojanja velikog broja oksidacionih stanja i različitih često preklapajućih izvora azotnih jedinjenja, evaluirana je u drugom poglavlju, koje se bavi pregledom stanja u oblasti istraživanja. Dat je sveobuhvatan pregled savremenih naučnih saznanja iz oblasti istraživanja kompleksnih mehanizama i fenomena transformacije azota, izotopskih frakcionacija tokom odvijanja procesa ciklusa azota i varijabilnosti izotopskih potpisa azotnih jedinjenja u zavisnosti od uslova sredine i porekla azota. Objašnjen je značaj komplementarne analize bazirane na ispitivanju kretanja podzemne vode, obrazaca promene koncentracija konzervativnih trasera, indikatora porekla i stabilnih izotopa. Dat je pregled uticaja uslova sredine kao i definisanje graničnih uslova za odvijanje određenih procesa transformacije azota. Važnost sprovedenih istraživanja može se videti iz navedenih negativnih uticaja povišenih koncentracionih nivoa azotnih jedinjenja u vodnim telima na zagađenje životne sredine i zdravlje humane populacije. Tema disertacije obuhvata i regionalne specifičnosti, stoga su u okviru drugog poglavlja razmatrani i potencijalni pritisci azotnih jedinjenja na kvalitet vodnih tela u Srbiji, opterećenost odabranih slivova, uticaj zastupljene poljoprivredne prakse i neprečišćavanja otpadnih voda. Dat je pregled stanja i trendova koncentracionih nivoa azotnih jedinjenja u površinskim i podzemnim vodama u Evropi, kao i trendovi bilansa azota (kao razlike ukupnih izvora i gubitaka azota po hektaru).

U trećem poglavlju su prikazane primenjene metode u sprovedenim istraživanjima. Prikazane su: metode uzorkovanja, analize fizičko-hemijskog, mikrobiološkog i izotopskog sastava vode. Prikazane su i hidrogeološke, statističke i metode modelovanja. Navedene su lokacije uzorkovanja, sa posebnim osvrtom na hidrogeološki opis detaljno ispitivanog oksičnog i anoksičnog akvifera. Predstavljen je koncept eksperimentalnog dela istraživanja. Sprovedeni su ogledi na terenu (Kovin-Dubovac), sa injektiranjem nitratne i traserske soli u anoksičnu podzemnu vodu i ogledi u laboratoriji, na osnovu kojih je urađeno modelovanje kinetike redukcije nitrata u vodom zasićenim kolonama zemljišta. Eksperimentalna istraživanja su sprovedena na terenu i u laboratoriji Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi", gde su urađene i laboratorijske analize. Analize stabilnih izotopa sprovedene su u *Iso Analytical* laboratoriji u Češiru u Engleskoj i u *Helmholtz Centre* – Centru za istraživanja životne sredine u Lajpcigu u Nemačkoj.

Četvrto poglavlje predstavlja rezultate sveobuhvatnih istraživanja korelacija, odnosa i međusobne uslovljenosti promena koncentracionih nivoa odabranih parametara kvaliteta površinskih i podzemnih voda. Analiziran je uticaj odvijanja pretpostavljenih procesa transformacije na uočene promene koncentracija i izotopskih potpisa. Poznavanjem hidrogeoloških i simultanom analizom fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara na ispitivanim lokacijama, na osnovu višegodišnjeg monitoringa kao i na osnovu terenskih i laboratorijskih ispitivanja kvaliteta i izotopskih potpisa, moguće je kvalifikovati načine transformacije i kvantifikovati stepen oksido-redukcije i sorbiranja azotnih jedinjenja.

Peto poglavlje prikazuje zaključna razmatranja sprovedenih istraživanja i analiza. Zaključci su izvedeni na osnovu rezultata, terenskih, laboratorijskih, statističkih istraživanja i na osnovu modela. Prikazan je naučni doprinos sprovedenih istraživanja i predlog primene dobijenih rezultata.

Šesto poglavlje je spisak konsultovane naučne i primenjene literature, za kojim sledi sedmo poglavlje, prilozi.

2 Pregled stanja u oblasti istraživanja

2.1 Azot u životnoj sredini

Azot se u jedinjenjima nalazi u širokim opsegu oksidacionih stanja i stoga može da učestvuje u različitim oksido-redukcionim reakcijama, što utiče na postojanje velikog broja različitih izotopskih odnosa azota, zastupljenih u prirodi. Postoji više od 10 poznatih vrsta izotopa azota. Većina je veoma nestabilna i radioaktivna, sa najdužim vremenom poluraspada za ^{13}N od 10 minuta. Jedina dva stabilna oblika izotopa azota su ^{14}N i ^{15}N . Prosečna zastupljenost težeg izotopa ^{15}N u atmosferi je u konstantnom odnosu $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ od 1/272 (0,36%) (Kendall i Aravena, 2000). Zbog konstantnog odnosa izotopa ^{14}N i ^{15}N u atmosferskom vazduhu, odnos stabilnih izotopa azota ($\delta^{15}\text{N}$) se izražava u promilima u odnosu na atmosferski vazduh prema jednačini (2.1):

$$\delta^{15}\text{N}_{(\text{vs.vazduh})} = \left[\left(\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{uzorak}}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{vazduh}}} \right) - 1 \right] \cdot 1000 \quad \text{Jedn. 2.1}$$

Izotopski sastav NO_3^- , NH_4^+ i N_2O varira u zavisnosti od izvora i dinamike ciklusa transformacije (Nikolenko i sar., 2018). Odnos stabilnih izotopa azota u nitratima je poslednjih godina veoma korišćen metod u cilju identifikacije izvora nitrata u podzemnoj vodi. Kako se izotopski potpis azota može promeniti pod uticajem različitih kompleksnih biogeohemijskih mehanizama transformacije: volatilizacije, nitrifikacije i denitrifikacije, on ipak ne može biti isključiv u identifikaciji izvora (Pasten-Zapata i sar., 2014). Kombinacija proučavanja stabilnih izotopa azota i kiseonika u nitratima sa praćenjem obrazaca kretanja konzervativnih trasera može doprineti tačnijoj determinaciji izvora nitrata i procesa transformacije u podzemnoj vodi. Halidi se često koriste u ove svrhe kao komparativni traseri (Pasten-Zapata i sar., 2014).

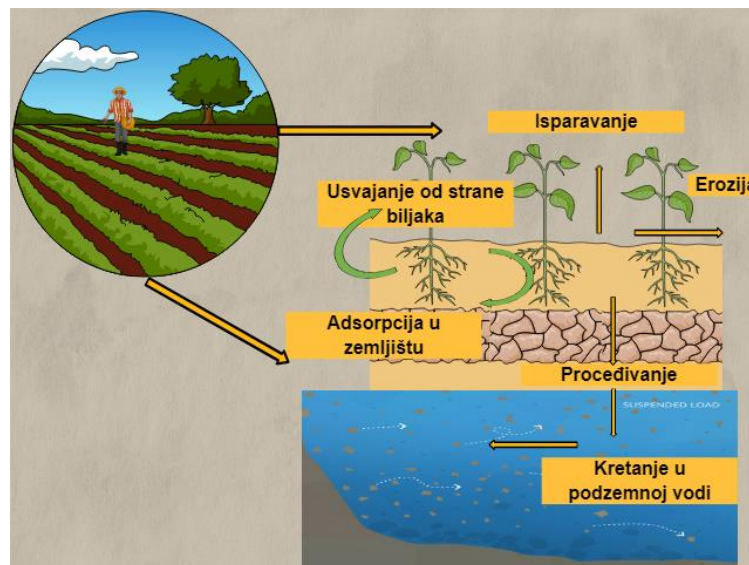
Kako bi se uočene korelacije između izdvojenih, proučavanih parametara kvaliteta podzemnih voda, pravilno tumačile, potrebna je verifikacija pretpostavljenih procesa transformacije i izvora azota u odabranom oksičnom i anoksičnom akviferu simultanom, sveobuhvatnom i kompleksnom analizom: fizičko-hemijskih, hidrogeoloških, mikrobioloških parametara i izotopskih potpisa. U cilju razumevanja značenja izotopskih potpisa azota i sumpora u podzemnoj i površinskoj vodi, potrebno je poznavati uticaj procesa transformacije azotnih jedinjenja na izotopske frakcionacije.

Azot se u đubrivima nalazi u amonijačnom, nitratnom ili amidnom obliku (urea, cijanamid). Amonijum jon se uz pomoć bakterija lako nitrifikuje u svim slabo kiselim ili neutralnim zemljištima. Amidi hidrolizuju do amonijumovih soli, koje zatim podležu nitrifikaciji. Azot iz organskih izvora bakterijski posredovanim procesima mineralizacije i nitrifikacije prevodi se do nitrata. Iz bakterijski razložene organske materije, kao npr. ekskremenata, nastaju amonijak, nitriti i nitrati. Dok većina biljaka koristi i amonijum i nitratni jon, u pogledu zaštite životne sredine, akcenat se stavlja na nitratne anjone, koji ostaju u zemljišnom rastvoru i koji su usled izražene mobilnosti i brzog transportovanja do korenovog sistema advekcijom putem masenog toka vode podložni migraciji izvan zone korenovog sistema (Buss i sar., 2005; Džamić i Stevanović, 2007). Gubici azota najveći su tokom gajenja useva kratkih obradivih sezona, zbog nepostojanja delovanja korenovog sistema u većem delu godine. Amonijačni azot, privremeno se adsorbuje i postepeno, ukoliko postoje oksični uslovi, oksidacijom prelazi u nitrate. Dok amonijum katjon, sa izraženim sorpcionim afinitetom, ne

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

podlegne nitrifikaciji, ostaje zadržan kompleksom jonske razmene. Aplikacijom lakorastvorljivih đubriva, veći deo elemenata putem različitih mehanizama, sorbuje se na čvrstoj fazi (aktivni kompleks) zemljišta, a manji deo ostaje u zemljišnom rastvoru. Joni vezani u aktivnom kompleksu (NH_4^+ , H_2PO_4^- , K^+ i dr.) pod uticajem različitih faktora, nejednakom brzinom se oslobađaju i ponovo prelaze u zemljišni rastvor, odakle ih usvajaju biljke. Količina mineralnog azota (NO_3^- , NH_4^+) prisutnog u zemljištu u zoni korenovog sistema rezultat je sinteznog dejstva više faktora, među kojima su najvažniji: vremenski uslovi, prethodna poljoprivredna praksa, prethodno gajene kulture, količina mineralizovanog azota iz organske materije, način upravljanja žetvenim ostacima i predstavlja rezervu rezidualnog azota. Količina rezidualnog azota različita je za svaku parcelu i zavisi od tipa zemljišta, sistema obrade, temperature i sadržaja vode u zemljištu. U uslovima klime i vlažnosti koji vladaju u Srbiji, maksimalna mineralizacija je krajem maja ili početkom juna i nešto niža u septembru u zavisnosti od vremenskih uslova. Tokom leta, usled niske vlažnosti i visokih temperatura mikrobiološka aktivnost, a samim tim i mineralizacija je smanjena.

Putevi gubitaka NO_3^- iz sistema su proceđivanje i isparavanje gasova produkovanijom denitrifikacijom (N_2 , N_2O). Na slici 2.1 prikazani su potencijalni putevi kretanja nutrijenata dodatih putem đubriva.



Slika 2.1 Potencijalni putevi kretanja nutrijenata primenjenih putem đubriva

Plitke podzemne vode, vode prve izdani su posebno osetljive na zagađivanje nitratima. Ako zagađenje podzemnih voda potiče od ljudskih fekalija, pored nitrata voda može da sadrži visoku koncentraciju hlorida. U toku vlažnog perioda, naročito dok nije razvijen biljni pokrivač, kiša i topljenje snega izazivaju spiranje velikih količina nitrata u vodene tokove. U periodu biljnog rasta, najveći deo nitrata iz zemlje ili koriste biljke ili ostaje u zemljištu zbog nedostatka vlažnosti, dok posle žetve nitrati mogu ponovo da kontaminiraju plitke akvifere.

2.1.1 Uticaj uslova sredine na transformaciju i transport azotnih jedinjenja

2.1.1.1 Redoks potencijal

Redoks potencijal (R (mV)) se pored koncentracije kiseonika smatra dominantnim determinišućim faktorom za transport polutanata, a samim tim i determinatorom sudbine azotnih specija u podzemnoj vodi. U zavisnosti od preovlađujućih redoks uslova, redoks senzitivna jedinjenja: O_2 , $NO_3^-/N_2/NH_4^+$, $SO_4^{2-}/HS^-/S^{2-}$, Mn^{4+}/Mn^{2+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} , As^{5+}/As^{3+} , Se^{6+}/Se^{4+} , Cr^{6+}/Cr^{3+} karakterisaće različita mobilnost, brzinu degradacije, rastvorljivost, biodostupnost a stoga i toksičnost.

Jasno determinisanje preciznih granica redoks zona u podzemnoj vodi se ne može očekivati, jer se često različite redoks reakcije simultano odvijaju u pojedinim delovima akvifera (Dimkić i sar., 2008). Pored toga ispitivani uzorak podzemne vode često predstavlja smešu vode iz različitih delova akvifera koji mogu imati i različite redoks uslove. Mikroorganizmi u podzemnoj vodi uslovljavaju redoks procese, obezbeđujući energiju prenosom elektrona sa donora na elektron akceptor (Dimkić i sar., 2008). Mikrobiološke zajednice u biofilmovima mogu koristiti heterogenost na nivou pora, kako bi sprovele niz različitih redoks procesa u bliskim sekvencama i u okviru mikroniša čija se pojava ne bi mogla očekivati spram redoks uslova određenih u ispitivanoj većoj zapremini uzorka podzemne vode (Rivett i sar., 2008). U cilju određivanja dominantnih redoks procesa, pored poznavanja redoks stanja sredine, neophodno je kvantifikovati koncentracije elektron akceptora (O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2) i produkata (N_2 , N_2O , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , H_2S , CH_4) (Perović i sar., 2017). Na dodirnoj površini između vode i sedimenta najčešće dominira oksi-metabolizam. Opseg Eh (standardizovani redoks/elektrohemijski potencijal) u podzemnim vodama je -400 do +700 mV, pri čemu porast Eh vrednosti odgovara oksidnim uslovima, a smanjenje anoksičnim.

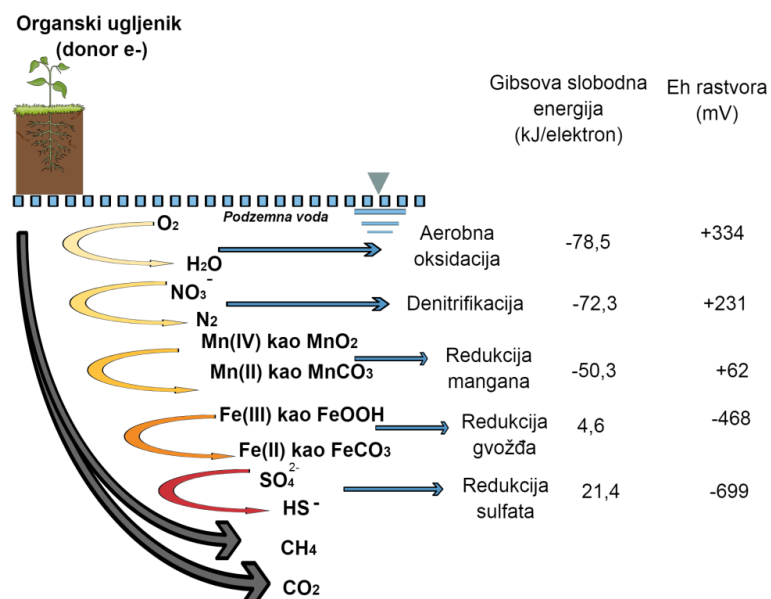
Heterotrofna respiracija organske materije može biti aerobna ili anaerobna (slika 2.2). Obe vrste podrazumevaju oksido-redukzione reakcije, u kojima reaguju prosta organska jedinjenja sa elektron akceptorima (e^-) i generišu oksidovani ugljenik (CO_2), i redukovane produkte (H_2O u slučaju aerobne respiracije) i energiju. Organski ugljenik se primarno i dominantno oksiduje elektron akceptorima, koji bakterijama obezbeđuju najviše energije. Redukcija rastvorenog kiseonika u vodi (O_2) je energetski najpovoljniji proces. Aerobne bakterije će primarno oksidovati organsku materiju na račun redukcije rastvorenog kiseonika, sve dok rezerve kiseonika ne budu potrošene, nakon čega počinje redukcija sledećih favorabilnih elektron akceptora, prema termodinamičkim sekvencama, prikazanim slikom 2.2. Kada je kiseonik potrošen od strane aeroba, fakultativni anaerobi počinju da "troše" nitrate koji su sledeći energetski pogodni elektron akceptori. Kako se koncentracioni nivo kiseonika u vodi snižava, obligatni anaerobi počinju potrošnju ostalih elektron akceptora. Redukzione reakcije se odvijaju uz potrošnju Mn^{4+} i Fe^{3+} , zatim SO_4^{2-} , zatim H^+ i CO_2 , do krajnje produkcije metana, respektivno.

Mnogi faktori uslovljavaju reaktivnost organske materije (pH, T, koncentracija oksidanata), fizička dostupnost (sorpcija na površine minerala) i hemijski sastav. Količina čvrstog organskog ugljenika u zemljištu ili geološkim sredinama može biti indikacija za denitrifikacioni potencijal, ali je

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

stepen denitrifikacije primarno i direktno uslovljen količinom rastvorenog organskog ugljenika u pornoj ili podzemnoj vodi, pri čemu je zabeleženo da je denitrifikacija bila minimalna kada je organski ugljenik bio prisutan u obliku lignita ili uglja (Postma i sar., 1991). Organska materija u vodi sastoji se od materija biljnog, životinjskog i bakterijskog porekla u različitoj fazi dekompozicije, sa fragmentima različite molekulske mase, funkcionalnih grupa, i hemijske reaktivnosti. Organski ugljenik (ukupni organski ugljenik TOC) perzistira u obliku čestičnog ugljenika (POC) i rastvorenog organskog ugljenika (DOC). U nezagađenim podzemnim vodama, razlika u količini između ukupnog i rastvorenog organskog ugljenika je zanemarljiva. Organski ugljenik može biti sastavljen od huminskih (materije visoke molekulske mase, uglavnom rezultat bakterijske i fungalne razgradnje biljnih materija) i nehuminskih (biodostupne supstance male molekulske mase, proteini, karbohidrati) materija. Urbanizacija je dovela do promena u izvorima, u kvalitetu i kvantitetu organskog ugljenika. Molarni C:N odnos može da služi kao indikator porekla organskog ugljenika, pri čemu više vrednosti ukazuju na terestrijalne/kopnene izvore. Razlike u vrsti organske materije mogu biti sezonske prirode, sa različitim udelom proteinske i huminske frakcije. Obilnije padavine u proleće i jesen su najverovatnije uzrok povećanih količina huminskih materija.

Prema pregledu literature, najviše vrednosti redoks uslova pri kojima se može očekivati pojava redukcije nitrata su oko 150 mV (<250 mV), ali definisanje granica redoks zona se može smatrati samo orijentacionim, usled mogućnosti pojave simulatnih procesa redukcije različitih elektron akceptora u mikronišama ili u zonama mešanja vode različitog porekla, starosti i različitih redoks frontova. Na slici 2.2 prikazan je sekvencijalni redosled redukcije energetski pogodnih elektron akceptora prilikom oksidacije organskog ugljenika.



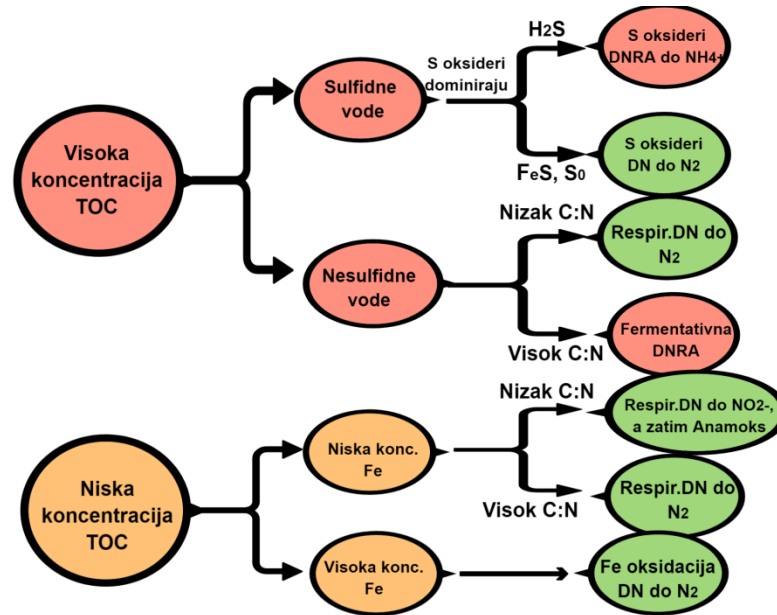
Slika 2.2 Termodinamičke sekvence elektron akceptora za oksidaciju organskog ugljenika u zasićenoj zoni (Korom, 1992, usvojeno iz Rivett i sar., 2008)

2.1.1.2 Sadržaj kiseonika

Stanje aerobnosti vode određeno je sadržajem rastvorenog kiseonika. Pored poznavanja redoks potencijala, sadržaj kiseonika u podzemnoj vodi, definiše potpuno različite fenomene transformacije i transporta azotnih jedinjenja. Podzemne vode mogu biti: oksične ako je koncentracija rastvorenog kiseonika veća od $30 \mu\text{M}$ (1mg/l O_2), suboksične ako se koncentracija kiseonika kreće u rasponu $1\mu\text{M} < \text{O}_2 < 30\mu\text{M}$ ($0,03 \text{ mg/l}$ do 1mg/l O_2), anoksične ako je sadržaj kiseonika manji od $1\mu\text{M}$ ($0,032 \text{ mg/l O}_2$) i anaerobne sulfidne ili nesulfidne (IJČ, 2010a). U aerobnim akviferima starenje vodozahvatnih objekata se odvija značajno sporije i za većinu hemijskih jedinjenja izražene su bolje samoprečišćavajuće karakteristike. Sadržaj kiseonika u podzemnoj vodi zavisi od ntenzитета infiltracije kiseonika u akvifer, oksidabilnosti materijala skeleta akvifera i sadržaja oksidabilnih materija (Dimkić i sar., 2008). Ukoliko je akvifer aeroban, odvijaće se redukcija energetski najpovoljnijeg elektron akceptora, slobodnog kiseonika. U anaerobnim akviferima kiseonik se obezbeđuje, uglavnom, iz nitrata i sulfatnih soli. Prema Dimkić i sar. (2008), vrednosti redoks potencijala iznad 200 mV , značajno prisustvo rastvorenog kiseonika, pretežna zastupljenost aerobnih bakterija u vodi, odsustvo sulfida i povišenih koncentracionih nivoa gvožđa ($\text{Fe} < 1 \text{ mg/l}$) i amonijaka, su indikatori aerobnosti; Vrednosti redoks potencijala niže od 150 mV , aktivnost anaerobnih bakterija, uz prisustvo elektron donora: redukovano oblika gvožđa i mangana (Fe^{2+} , Mn^{2+}), amonijum jona i sulfida indikuju dominantnu anaerobnost u podzemnoj vodi.

Mnogi autori navode da je ukoliko postoje anoksični uslovi, količina i biodostupnost organskog ugljenika (TOC) sledeći faktor od značaja za sudbinu i redukovanje oksidacionog stanja azota i količine nitrata (Burgin i Hamilton, 2007; Rivett i sar., 2008).

Ukoliko je koncentracija organskog ugljenika (donora elektrona) niska, smanjenje koncentracije nitrata će se odvijati na sledeći način: 1) u slučaju da je niska koncentracija organskog ugljenika praćena niskim koncentracijama gvožđa (Fe (II/III)): redukcija nitrata anjona će se odvijati respiratornom denitrifikacijom do NO_2^- , a zatim anamoksom do N_2 ; ili respiratornom denitrifikacijom do N_2 ; 2) u slučaju da je niska koncentracija organskog ugljenika praćena visokim koncentracijama gvožđa odvijaće se proces denitrifikacije do N_2 uz oksidaciju Fe^{2+} . Drugi slučaj redukcije nitrata odvija se u anoksičnim uslovima gde postoji visoka koncentracija organskog ugljenika. Ukoliko je 1) visoka koncentracija organskog ugljenika praćena pojavom vodonik-sulfida, očekivani su procesi: disimilatorne redukcije NO_3^- do NH_4^+ , usled inhibitornog dejstva H_2S na odvijanje procesa denitrifikacije; a u slučaju da su prisutni metalni sulfidi ili nula sumpor, očekivan je proces denitrifikacije do N_2 uz oksidaciju sulfida; 2) ukoliko je visoka koncentracija TOC i vode nisu sulfidne, pri niskom C:N odnosu odvijaće se respiratorna denitrifikacija do N_2 ; a pri visokom C:N odnosu enzimska DNRA uz konzervaciju azota u obliku amonijum jona (Burgin i Hamilton, 2007). Navedeno diferenciranje procesa redukcije nitrata na osnovu različitih uslova sredine prikazano je na slici 2.3.



Slika 2.3 Prikaz glavnih puteva transformacije nitrata i ključnih faktora od značaja za transformaciju nitrata u podzemnoj vodi (C:N - odnos ukupnog organskog ugljenika i nitrata) (Burgin i Hamilton, 2007)

2.1.1.3 Anaerobni uslovi u zemljištu

Snabdevanje zemljišta kiseonikom zavisi od sadržaja vlage, fizičkih karakteristika zemljišta - naročito poroznosti, koja zavisi od strukture i teksture zemljišta. Promena u stepenu potrošnje ili snabdevanja kiseonikom može biti uzrokovana neadekvatnom poljoprivrednom praksom, primenom velikih količina đubriva i/ili sabijanjem zemljišta. Anaerobnost karakteriše slabo drenirana i plavljena zemljišta, što utiče na produktivnost zemljišta, kao i na brzinu i stepen potrošnje organske materije i nutrijenata, dok je anoksija kod dobro dreniranih zemljišta ograničena na male zone i kratkotrajne periode. Stepenn potrošnje kiseonika primarno zavisi od količine dostupnog ugljenika. Stepenn korišćenja ugljenika je uslovljen dostupnošću vode i temperaturom. Anaerobnost zemljišta uglavnom je uzrokovana visokim sadržajem vlage kao rezultat obilnih padavina i visokih nivoa podzemne vode. Izražen je niži koeficijent difuzije i značajno manja rezerva kiseonika u zemljištu u porama ispunjenim vodom. Sa opadanjem redoks potencijala u zemljištu počinju da se odvijaju anaerobni procesi prema sledećem redosledu: Fe^{3+} i Mn^{4+} redukcija, denitrifikacija, fermentacija, nitratna respiracija, disimilatorna redukcija nitrata do amonijaka, redukcija sulfata, redukcija CO_2 , razgradnja acetata i redukcija protonima (Tiedje i sar., 1984). Corre i sar. (1999), su opisali kako se količina organskog ugljenika dobijenog vodenom ekstrakcijom (eng. *water extractable organic carbon- WEOC*) iz zemljišta može korelisati sa stepenom denitrifikacije. Štetni efekti pojave anaerobnosti u kultivisanom zemljištu su: gubitak azota denitrifikacijom, stres korena biljaka, produkcija organskih kiselina, vodonik-sulfida i ostalih biljnih toksikanata, kao i nastanak uslova pogodnih za razvoj biljnih patogena. Usporena mineralizacija organske materije, N_2 fiksacija od stane slobodnoživećih heterotrofa (obično značajnija u anaerobnim uslovima), ubrzana degradacija određenih pesticida (DDT, lindan) su pozitivni efekti pojave anaerobnosti u zemljištu.

2.1.2 Ravnotežna i kinetička izotopska frakcionacija

Proces frakcionacije izotopa predstavlja proces obogaćivanja jednog izotopa u odnosu na drugi tokom mikrobiološkog, hemijskog ili fizičkog procesa, što se kvantifikuje faktorom obogaćenja, koji zapravo predstavlja odnos obogaćenja/osiromašenja izotopima produkta reakcije u odnosu na reaktant (supstrat). Različita relativna zastupljenost težeg i lakšeg izotopa varira usled pojave procesa frakcionacije. Izotopska frakcionacija je uzrokovana postojanjem jače hemijske veze od strane težeg izotopa ili usled maseno-uslovljenih procesa kao što je difuzija. Frakcionacija nastaje usled različite favorizovanosti određenog izotopa u toku procesa, koji je uzrokovao frakcionaciju. Postoje dve vrste izotopske frakcionacije: ravnotežna i kinetička frakcionacija. Izotopske frakcionacije je teško kvantifikovati jer su najčešće metabolički vođene, kinetički kontrolisane i nisu ravnotežne. Pored često kontinuiranog simultanog mešanja azotnih jedinjenja poreklom iz različitih izvora (atmosferska precipitacija, organska materija zemljišta, sintetička đubriva, stajnjak, kanalizacija), koje odlikuje različit izotopski sastav, obrasci faktora obogaćenja izotopa (ϵ , δ) su pod značajnim uticajem dinamike različitih mikrobioloških procesa (denitrifikacije, nitrifikacije, DNRA, anamoksa) i fizičko-hemijskih procesa (difuzije, sorpcije, isparavanja) (Nikolenko i sar., 2018).

Ravnotežna izotopska frakcionacija može se posmatrati preko efekata atomske mase ili energije veze (vibracija atoma u molekulu, rotacija oko molekulskih osa). Ravnotežna frakcionacija odlikuje reverzibilne procese. Veličina efekta ravnotežne frakcionacije je u funkcionalnoj vezi sa jačinom veza u pojedinačnim fazama i sa temperaturom (Sharp, 2007). Ravnotežnu frakcionaciju pokreće promena unutrašnje energije molekula. Faktor ravnotežne frakcionacije α_{eq} je povezan sa konstantom ravnoteže K , gde je n broj razmenjenih atoma, jednačina 2.2:

$$\alpha_{eq} = K^{\frac{1}{n}} \quad \text{Jedn. 2.2}$$

Tokom ravnotežne frakcionacije teži izotop se preferencijalno akumulira u jedinjenju sa većim brojem veza.

Drugi vid frakcionacije je kinetička frakcionacija, koja je karakteristična za jednosmerne, ireverzibilne procese, kao što su: isparavanje, disocijacija, difuzija i biološki posredovane reakcije i znatno je češće zastupljena od ravnotežne frakcionacije. Izotopski efekti koji prate difuziju i isparavanje objašnjeni su delimično različitim translacionim brzinama koje poseduju različiti izotopski oblici molekula dok se kreću kroz fazu ili kroz faznu granicu (Sharp, 2007). Prema osnovnoj kinetičkoj teoriji gasova, prosečna kinetička energija (E_k) po molekulu (i molu) je ista za sve gasove na istoj temperaturi. U cilju razumevanja kinetičke frakcionacije, može se posmatrati molekul: $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ i molekul $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, čije molekule mase su 30 i 31, respektivno. Izjednačavanjem njihovih kinetičkih energija (E_k) na određenoj temperaturi, dobija se jednačina 2.3:

$$E_k = \frac{1}{2} mU^2$$

$$E_k(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) = E_k(^{15}\text{N}^{16}\text{O}) \quad \text{Jedn. 2.3}$$

$$V_{30} = \sqrt{\frac{31}{30} \cdot U_{31}^2} = 1,017 V_{31}$$

gde je: m-masa, a U-brzina

Jednačina 2.3 ukazuje na to da će nezavisno od temperature prosečna brzina lakšeg molekula, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, biti veća za 1,7% nego prosečna brzina $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ molekula u istom sistemu.

Ove razlike u brzini uzrokuju izotopske frakcionacije na različite načine. U toku kinetičke frakcionacije, izotop sa manje neutrona preferencijalno reaguje (difunduje), generišući produkte koji su izotopski lakši nego reaktanti (supstrat postaje obogaćen težim izotopom) (Kendall i McDonell, 1998). Kinetička frakcionacija je posledica razlike u jačini veza ili pokretljivosti izotopskih vrsta. Stepem frakcionacije izražava se koeficijentom α i predstavlja odnos konstanti brzine molekula koji sadrže različite izotope, jednačina 2.4.

$$\alpha_{\text{eq}} = \frac{15_K}{14_K} \quad \text{Jedn. 2.4}$$

- gde su: ^{14}K i ^{15}K konstante brzine ili konstante ravnoteže za molekule koji sadrže lakši i teži izotop.

Primer kinetičke frakcionacije je konverzija amonijum jona u nitratni jon u procesu nitrifikacije, gde će ^{14}N biti favorizovan u odnosu na ^{15}N , što će rezultovati izotopski lakšim generisanim nitratom u poređenju sa amonijakom koji je preostao. Mnogi mikrobiološki posredovani procesi su višestepeni (nitrifikacija), pri čemu se svaki stepen može odlikovati različitom frakcionacijom. Ukupna frakcionacija određenog procesa, zavisice od broja polureakcija, temperature, pH, koncentracije rastvorenog kiseonika, odnosa organskog ugljenika i nitrata ($\text{C}/\text{NO}_3\text{-N}$), količine izotopa u supstratu, vrste mikroorganizama, raspoloživosti donora elektrona, količine podzemne vode, vremena zadržavanja vode, korišćenja zemljišta i hidrogeologije (Sharp, 2007; Nikolenko i sar., 2018).

Izotopski efekti procesa N transformacija prikazuju se Rejljevom jednačinom (2.5) pomoću faktora obogaćenja (ϵ) koji predstavlja obogaćenje izotopima produkta reakcije u odnosu na supstrat.

$$\epsilon = 10^3 \frac{\ln \frac{10^{-3} \delta(\text{NO}_3^-)_{\text{krajnje}} + 1}{10^{-3} \delta(\text{NO}_3^-)_{\text{početno}} + 1}}{\ln \left(\frac{c(\text{NO}_3^-)_{\text{krajnje}}}{c(\text{NO}_3^-)_{\text{početno}}} \right)} \quad \text{Jedn. 2.5}$$

gde je:

ϵ -faktor obogaćenja za N ili O,

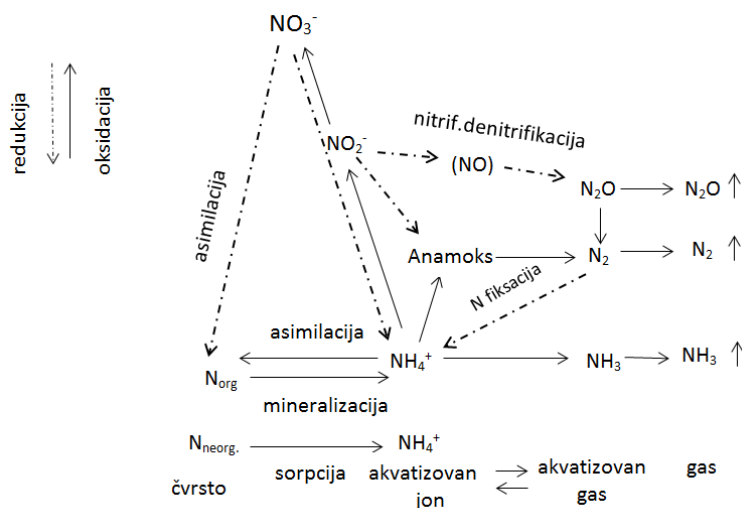
δ - $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ respektivno,

c- NO_3^- - koncentracija nitrata.

2.2 Izotopske frakcionacije procesa ciklusa azota

Kruženje azota unutar biosfere putem bioloških i hemijskih procesa čini ciklus kruženja azota i prikazuje vezu između različitih oblika azotnih jedinjenja i uslova sredine pri kojima se javljaju. Glavni procesi koji utiču na pojavu različitih oblika azotnih jedinjenja u prirodi, pa samim tim i na pojavu ovih jedinjenja u vodi su oksido-redukциони procesi nastajanja, transformacije i transporta objašnjeni u okviru ciklusa kruženja azota. Na slici 2.4 prikazani su odabrani procesi transformacije azotnih jedinjenja i produkti transformacije. Glavni procesi ciklusa kruženja azota su:

- fiksacija (elektrohemijska, industrijska, biološka),
- asimilacija (sinteza proteina),
- mineralizacija (aminizacija, amonifikacija, nitrifikacija),
- nitrifikacija
- denitrifikacija
- disimilatorna redukcija nitrata
- anaerobna amonijum oksidacija – anamoks, feamoks



Slika 2.4 Biogeohemijski i fizičko-hemijski procesi koji uticu na formiranje azotnih specija u akvatičnim sistemima (Bohlke i sar., 2006)

2.2.1 Fiksacija azota

Fiksacija azota predstavlja redukcioni proces prevođenja bionedostupnog gasovitog dvoatomnog molekula azota iz vazduha u formu amonijaka. Diatomni molekul N_2 se iz atmosfere uklanja uz pomoć mikroorganizama koji žive u simbiozi sa biljkama, procesom azotofiksacije. Za proces azotofiksacije potrebna je određena količina energije (visoka temperatura, pritisak ili prisustvo katalizatora) kako bi došlo do raskidanja nepolarne trostruke kovalentne veze u inertnom i stabilnom molekulu N_2 . Fiksacija je izuzetno važan ekološki proces jer sve zelene biljke kako bi sintetisale proteine od aminokiselina imaju potrebu za azotom u obliku amonijaka ili nitrata, a biljni proteini su izvor proteina za životinje u sledećem trofičkom nivou.

Biljke sintetišu aminokiseline i proteine upotrebom nitratnih i amonijačnih jona iz zemljišta i vode, stoga je potrebno da se atmosferski azot prevedu u oblik koji je biodostupan. Biološke transformacije fiksacija i asimilacija odvijaju se pomoću aktivnosti mikroorganizama koji fiksiraju atmosferski azot – azotofiksatori (*Azotobacter*, plavo-zelene alge), ili na osnovu simbiozne veze mahunarki i bakterija (*Rhizobium*). Fiksacija i asimilacija su procesi kojima započinje ciklus kruženja azota. Azotofiksatori i cijanobakterije, apsorbuju i redukuju atmosferski azot asocirajući ga u nekom od organskih jedinjenja azota (urea, aminokiseline amini, nukleinske kiseline, amidi). Spiro i Stigliani (1996) navode da se više od 60% od ukupne fiksacije azota odvija unutar prirodnih procesa, gde najveći udeo pripada bakterijama, algama 39,3%, zatim mahunarkama 14,3% i na kraju atmosferskim pražnjenjima 7,1%. U zavisnosti od pH i sadržaja P, Ca i K u zemljištu vrste *Rhizobium* i *Azotobacter* mogu fiksirati od 90 kgN/ha/god do 400 kgN/ha/god (Panhwar, 2004). Azotofiksatori su dobro proučavani mikroorganizmi, posebno sa stanovišta njihovog značaja u poljoprivredi. Biološka fiksacija može biti nesimbiozna i simbiozna. U poljoprivrednom zemljištu slobodnoživeće bakterije su: 1) aerobni diazotrofi (*Bradyrhizobium*, *Azobacter*, *Derxia*) 2) mikroaerofilni diazotrofi (*Frankia*, *Bradyrhizobium*) i 3) anaerobni diazotrofi (*Clostridium*, *Methanosarcina*); N-fiksirajući simbiotski konzorcijumi biljaka i diazotrofa mogu biti podeljeni u dve grupe prema stepenu dobijanja energije diazotrofa: 1) heterotrofni diazotrofi i biljke (*Bradyrhizobium* ili *Mesorhizobium* sa mahunarkama (*Fabaceae*) i *Parasponia*; *Azorhizobium* sa *Trifolium sp.*; *Phaseolus sp.* sa *Allorhizobium* ili *Devosia*; *Aeschynomene sp.* sa *Ochrobactrum*, etc. i 2) autotrofni diazotrofi i biljke: *Anabaena azollae* sa *Azolla sp.*; *Cyanobacteria* sa gljivicama (lišajevima); *Bradyrhizobium* sa *Gunnera*, itd. (Okito i sar., 2004; Unkovich i sar., 2008).

Slobodna ili nesimbiozna azotofiksacija odvija se u aerobnim ili anaerobnim uslovima zemljišta. Mikroorganizmi na račun energije oslobođene oksidacijom organske materije zemljišta, vezuju atmosferski azot i izgrađuju ćelije. U obrađenom, aerisanom zemljištu, mikroorganizmi kao što su *Azotobacter* i *Azotomonas* fiksiraju vazdušni azot, redukujući ga do amonijaka. Endogenom reakcijom amonijaka i organskih kiselina nastaju aminokiseline, a zatim proteini. Azot koji se fiksira u obliku amonijaka ili amonijum jona predstavlja osnovni supstrat za hemoautotrofne nitrifikacione bakterije. Navedeni proces pored bakterija obavljaju i plavo-zelene alge, i neke gljivice. Nakon izumiranja dolazi do degradacije mikroorganizama, pri čemu jedinjenja azota podležu procesu mineralizacije. Na ovaj način se oslobađaju dostupni oblici azota za ishranu biljaka. *Clostridium butylicum*, *Clostridium acetobutylicum* i *Clostridium pasterianum* pored navedenih bakterija takođe

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

obavljaju ovaj proces. Navedeni mikroorganizmi poseduju enzimski sistem koji im omogućava fiksaciju azota iz vazduha. Iz ugljenih hidrata generiše se buterna kiselina, izdvajaju CO₂ i vodonik potreban za redukciju N₂.

Količine azota nesimbiozno fiksirane vrlo su promenljive i uslovljene različitim faktorima. *Azotobacter* je veoma senzibilan na promene pH zemljišta, pri čemu se aktivnost drastično smanjuje pri pH vrednostima nižim od 5. Niska temperatura, nedostatak nutrijenata neadekvatna količina vlage u zemljištu, takođe imaju uticaj na intenzitet slobodne azotofiksacije. Unošenje organske materije sa dosta ugljenika povećava fiksaciju azota. Prema eksperimentalnim podacima, slobodni azotofiksatori mogu da obogate zemljište azotom u količini od 5-10 kg/ha godišnje (Jakovljević i Pantović, 1991). U uslovima povoljnim za opstanak ovih organizama, u zemljište može prosečno da se unese i 10-25 kgN/ha, ali u povoljnim uslovima i do 45 - 55 kgN/ha (Džamić i Stevanović, 2007). Smatra se da su gubici azota volatilizacijom i slobodna azotofiksacija približno u ravnoteži.

Simbiozna azotofiksacija odvija se uz pomoć kvržičnih bakterija *Rhizobium* sp. (*Rh. leguminosarium*), koje žive u simbiozi sa biljkama na korenovima leguminoznih biljaka (mahunarki, fam. *Fabaceae*), u okviru nodula i vrše fiksiranje atmosferskog azota. Već je dugi niz godina poznato da mahunarke ili leguminoze, među kojima su pasulj, grašak, lucerka, detelina, grahorica i dr. predstavljaju veoma bitne kulture u rotiranju useva jer povećavaju plodnost zemljišta. Simbiotski odnos biljaka i bakterija zasniva se korišćenju šećera koji proizvode biljke u procesu fotosinteze, od strane bakterija, dok za uzvrat bakterije snabdevaju biljke amonijakom. Poznato je oko 16 različitih sojeva zemljišnih bakterija, koje su svrstane u 7 grupa, prema tome sa kojim biljkama žive u zajednici i vrše fiksiranje atmosferskog azota, (*Rhizobium trifolii* (crvena i bela detelina), *Rhizobium meliloti* (živi na lucerki, belo i žutoj detelini), *Rhizobium leguminosarium* (grašak), *Rhizobium lupine* (lupina), *Rhizobium phaseoli* (pasulj), *Rhizobium jaronicum* (soja). Efikasnost fiksacije azota u zemljištu pored ostalih faktora, zavisi i od aerisanosti i stanja zemljišta. Azotofiksacija crvene dateline iznosi od 40 do 180 kg/N po hektaru. Uzimajući u obzir da fiksirani azot ostaje u zemljištu i nakon skidanja useva azotofiksatora, prilikom određivanja potrebne količine đubriva neophodno uzeti u obzir i količinu koja je zaostala u zemljištu, nakon uzgajanja mahunarki kao preduseva. Kao posledica prirodnih bioloških procesa razlaganja organskog otpadnog materijala (ostaci biljaka i organske materije, urea, amini, proteini, nukleinske kiseline), azot se ponovo transformiše u neorganske, redukcionne oblike (NH₃, NH₄⁺), što predstavlja proces mineralizacije. Pošto je amonijak prvi stabilan proizvod mineralizacije, ova biološka transformacija poznata je pod nazivom amonifikacija.

Elektrohemijska fiksacija je tip atmosferske nitrifikacije i nastaje električnim pražnjenjem u atmosferi. Reakcija azota i kiseonika odvija se uz pomoć energije (kosmičko zračenje, munje, tragovi meteorita) i usled antropogenog dejstva (sagorevanje fosilnih goriva i proizvodnja đubiva) (Boreli-Zdravković i Miljević, 2008). Na ovaj način određene količine neorganskog N dominantno u obliku amonijum i nitratnog jona dospevaju na zemljište atmosferskom suvom ili vlažnom (kišom ili snegom) depozicijom. Ova fiksacija se zasniva na oksidaciji molekularnog azota preko oksida do azotaste i azotne kiseline što uslovljava pojavu kiselih kiša.

Količina nitrata deponovana na zemljište vlažnom i suvom depozicijom može da varira u širokom opsegu. U tropskim uslovima, na ovaj način u zemljište dospeva preko 30 kgN/ha, dok u umereno kontinentalnim područjima 5-15 kgN/ha (Džamić i Stevanović, 2007). Određivanjem

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

kvalitativnih i kvantitativnih hemijskih analiza strukturnih komponenti sastava kišnice, u Floridi, utvrđeno je da su od azotnih jedinjenja u kišnici najviše zastupljeni amonijačni i nitratni jon, NH_4^+ = 1,40 kgN/ha g, NO_3^- = 3,18 kgN/ha g, dok je rastvoreni organski azot (DON) predstavljao znatno manji udeo, DON = 0,34 kgN/ha g (Calderan, 2006). U istom istraživanju, utvrđena je ukupna količina azota koja godišnje deponizacijom dospe na zemljište i iznosi 4,92 kgN/ha g. Poor i sar., (2006) utvrđuje slične količine azotnih jedinjenja dospele deponizacijom na zemljište, NH_4^+ = 1,74 kgN/ha g, NO_3^- = 2,40 kgN/ha g. Prema podacima Republičkog hidrometeorološkog zavoda o sadržaju azotne komponente u kišnici, za stanice Kamenički vis (13 km udaljenoj od Niša) i Zeleno Brdo (Beograd), vlažnom deponizacijom na teritoriji Srbije deponuje se 8-14 kgN/ha u zavisnosti od količine padavina. U tabeli 2.1 prikazan je prosek sadržaja azotnih jedinjenja (nitratnog i amonijačnog azota) za pet godina, u periodu od 2012-2016 godine. Prema podacima međunarodnog Programa saradnje za praćenje i procenu prekograničnog prenosa zagađujućih materija u vazduhu na velikim udaljenostima u Evropi (EMEP) za 2015. godinu, količine dospele na zemljište vlažnom i suvom deponizacijom prikazane su u tabeli 2.2 za zemlje EU 27 i Srbiju (EMEP, 2015).

Tabela 2.1 Količina azota ($\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NH}_4\text{-N}$) u kgN/ha dospela vlažnom deponizacijom na zemljište po mesecima u periodu 2012-2016 godine (prema podacima RHMZ)

Ukupno deponovano kgN/ha	2012	2013	2014	2015	2016	Prosek
<i>Januar</i>	1,24	1,09	0,48	0,69	0,81	0,86
<i>Februar</i>	0,87	0,76	0,27	0,74	0,54	0,64
<i>Mart</i>	0,03	1,35	0,71	1,89	1,51	1,10
<i>April</i>	0,95	0,30	1,30	0,44	0,74	0,75
<i>Maj</i>	1,82	1,48	3,77	1,15	0,96	1,84
<i>Jun</i>	0,23	0,71	0,86	0,55	2,27	0,92
<i>Jul</i>	0,55	0,04	3,49	0,15	0,51	0,95
<i>Avgust</i>	0,06	0,63	0,76	0,70	1,15	0,66
<i>Septembar</i>	0,44	0,83	0,16	1,44	0,65	0,71
<i>Oktobar</i>	0,64	0,74	0,88	1,02	1,07	0,87
<i>Novembar</i>	0,40	0,57	0,14	0,90	1,03	0,61
<i>Decembar</i>	0,78	0,11	1,03	0,05	0,05	0,41
<i>Suma</i>	8,01	8,62	13,85	9,72	11,29	10,30

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 2.2 Podaci o prosečnoj godišnjoj koncentraciji u vazduhu, vlažnoj i suvoj depoziciji jedinjenja azota u zemljama EU 27 i Srbiji (EMEP, 2015)

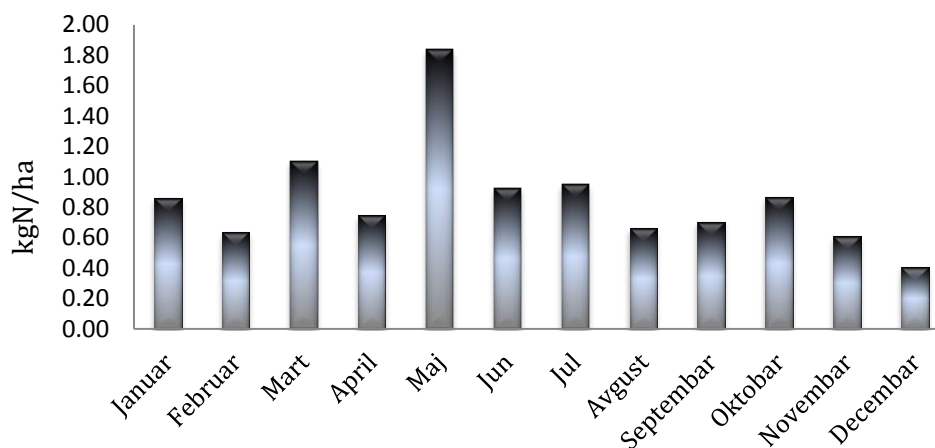
	NO ₂ (ppbN/m ³)	NH ₃ +NH ₄ (ppbN/m ³)	HNO ₃ + NO ₃ (ppbN/m ³)	Suva depozicija oksid. azot (t)	Vlažna depozicija oksid. azota (t)	Ukupni oksid. N (t)	Suva dep.red. azot (t)	Vlažna dep. reduk.N (t)	Ukupni red.N (t)
Srbija	1,36	2,33	2,55	11000	21761	32861	15513	27404	42917
Eu 27	1,50	1,65	2,54	528914	1025221	1554135	778704	1396526	2175228

*oksid.-oksidovani

*dep.-deponovani

*red.-redukovani

Obradom podataka Republičkog hidrometeorološkog zavoda o sadržaju azotne komponente u kišnici zaključuje se da se na površinu Srbije deponuje prosečno 10,3 kgN/ha g, što čini prosečno 88 361 000 kgN za čitavu površinu Srbije godišnje (u obzir su uzeti samo NO₃-N i NH₄-N i podaci za dve stanice Kamenički vis i Zeleno Brdo za period 2012-2016. godine). Prema podacima Evropskog programa za monitoring i evaluaciju ukupni oksidovani azot i ukupni redukovani azot deponovani vlažnom depozicijom iznose 75 778 000 kgN godišnje za čitavu teritoriju Srbije, što predstavlja 8,58 kgN/ha godišnje. Prosečne vrednosti za EU 27 deponovanog ukupno oksidovanog i ukupno redukovanog azota na površinu od 4 381 324 km², gde se deponuje 3 729 363 000 kgN, su 8,52 kgN/ha. Navedeni podaci ukazuju da je količina deponovanog azota na površinu zemljišta u Srbiji od 8,58 kgN/ha približno jednaka evropskom proseku od 8,52 kgN/ha. Na slici 2.5 se uočava da su meseci mart i maj koje karakterišu najviše prosečne vrednosti padavina okarakterisani najvišim prosečnim vrednostima deponovanog azota.



Slika 2.5 Količina azota dospela vlažnom depozicijom u Srbiji u periodu 2012-2016 godine

Sinteza amonijaka po Fritc Haberu i Karl Bošu je vid industrijske fiksacije azota. Važnost amonijaka i amonijum katjona aplikovanih putem đubriva, može se uočiti iz činjenice da se industrijskom fiksacijom azota godišnje proizvede 5-14 x 10¹⁰ kg azotnih đubriva (Sharp, 2007). Širom sveta se preradi oko 120 miliona tona azota u amonijak, od čega se 90% koristi za proizvodnju sredstava za đubrenje.

Fiksacija azota se u smislu tumačenja izotopske frakcionacije, smatra jedinstvenim procesom, jer se $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti kvantifikuju u biljci ili bakteriji, bez obzira na put inkorporacije od $\text{N}_{2(\text{g})}$ do organske materije (Sharp, 2007). Vrednost izotopske frakcionacije, tokom procesa je veoma mala i predstavljena kao razlika između $\delta^{15}\text{N}_{\text{fiksiranog}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{vazduha}}$, iznosi oko 0‰ (Sharp, 2007).

2.2.2 Asimilacija azota

Asimilacija ili imobilizacija je proces, kojim se NH_4^+ ili NO_3^- joni inkorporiraju u biote. Suprotan proces od asimilacije je degradacija organske materije uz pomoć heterotrofnih bakterija, kojom se oslobađa NH_4^+ u procesu mineralizacije (amoniifikacije). Različita istraživanja sa ciljem kvantifikacije bruto nitrifikacije u zemljištu, pokazala su da je dominantni put transformacije i sudbine nitratnih i amonijum jona u zemljištu imobilizacija od strane organske materije zemljišta (Davidson i sar., 1992; Bengtsson i sar., 2003), čime se sprečava gubitak azota i prelaz u podzemne i površinske vode. Step en imobilizacije može varirati od 35 do 95 % u zavisnosti od vrste zemljišta (Bengtsson i sar., 2003). Azot se može imobilisati abiotičkim ili biotičkim procesima, pri čemu se smatra da je proces imobilizacije azota u zemljišnu organsku materiju dominantno mikrobiološki posredovan (Bengtsson i sar., 2003). Istraživanja su pokazala da su mikroorganizmi u zemljištu odgovorni za 10-50% imobilisanog NH_4^+ jona, od čega jedan deo NH_4^+ postaje veoma stabilan i inertan zbog fiksacije od strane minerala 2:1 strukture (iliti, vermikulati). Kao indikacija za određivanje stepena mineralizacije, nitrifikacije i imobilizacije koristi se odnos C:N u zemljištu, jer heterotrofne bakterije zemljišta imaju niži C:N odnos nego zemljište koje naseljavaju. Bakterijske ćelije karakteriše C:N odnos od 10, pri čemu one vrše respiraciju 50% od unetog C, stoga su ograničene količinom N u zemljištima koja imaju C:N odnos 20 i više, a ograničene ugljenikom, ako zemljišta imaju niži C:N odnos od 20 (Bengtsson i sar., 2003). Zemljišta sa visokim odnosom C:N karakteristična su po brzom imobilizaciji azota, za razliku od zemljišta sa niskim odnosom C:N koja karakteriše spora N imobilizacija i višak dostupnog NH_4^+ generisanog deaminacijom izvora organskog ugljenika.

$\delta^{15}\text{N}$ vrednosti biljaka su zavisne od vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ u zemljištu. Frakcionacija između N_2 atmosferskog gasa i labilnog organskog azota približno je jednaka nuli (slika 2.6). Asimilacija od strane biljaka ne dovodi do značajne promene izotopskih odnosa u preostalom zemljišnom azotu, stoga azot fiksirajuće biljke imaju vrednost $\delta^{15}\text{N}$ približno 0‰, naročito biljke koje rastu na zemljištima koja su siromašna azotom (jedini izvor azota je atmosferski N_2).

Kako bi se predvidele vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ u biljkama, neophodno je poznavati $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti zemljišta ali i mehanizam usvajanja od strane biljaka. $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti zemljišta kreću se u opsegu od -10 do +15 ‰, sa $\delta^{15}\text{N}$ u većini zemljišta u opsegu +2 do +5 ‰ (Kendall, 1998). Pozitivne vrednosti su u vezi sa preferencijalnim gubitkom ^{14}N tokom procesa dekompozicije partikularnog azota kao izvora. Iako su izvori azota za biljke različiti: korenski sistem drveća preferencijalno asimiluje zemljišni nitrat, dok mikroorganizmi dominantno usvajaju amonijum jon (Nadelhoffer i Fry, 1988). Asimilacija mikroorganizmima uzrokuje značajnu i varijabilnu diskriminaciju favorizujući lakši

izotop ^{14}N (Sharp, 2007). Frakcionacija usled mikrobiološke asimilacije obično iznosi -1,6 do +1,0 ‰ (Kendal i Aravena, 2000).

2.2.3 Mineralizacija organskog azota

Procesi mineralizacije organskog azota u zemljištu su skup biohemijskih i hemijskih procesa, kojima se organski azot nastao procesima fiksacije i asimilacije hidrolizuje, pod uticajem proteolitičkih enzima, kao ekstracelularnih produkata bakterija, gljivica i aktinomiceta. Pri hidrolizi organskog azota nastaju peptoni, aminokiseline, amini i amidi, i neorganski biodostupni jonski oblici azota. Mineralizacija organskog azota u zemljištu odvija se kroz tri faze: aminizacija, amonifikacija i nitrifikacija. Aminizaciju i amonifikaciju sprovode heterotrofni mikroorganizmi, kojima organska materija služi kao izvor energije. Treća faza, nitrifikacija, odvija se dejstvom autotrofnih bakterija, koje dobijaju energiju oksidacijom neorganskih jedinjenja, a ugljenik preuzimaju iz atmosferskog CO_2 . Slobodne aminokiseline, amidi i amini, nalaze se u malim količinama u zemljištu jer vrlo brzo podležu daljim promenama i procesima amonifikacije. Amonifikacija je proces hidrolize aminokiselina, amina i amida u prisustvu enzima dezaminaze i dezamidaze, pri čemu se generiše amonijak. Ovaj proces odvija se u anaerobnim uslovima (hidroliza i redukcija) i u aerobnim (oksidacija). Generisani amonijak može biti korišćen od strane biljaka direktno za proizvodnju proteina i može biti nitrifikovan od strane autotrofnih nitrifikacionih bakterija (Sawyer i McCarty, 1978).

Za razliku od fiksiranog NH_4^+ jona, koji je teško dostupan, sorbovani NH_4^+ jon je pristupačan biljkama. Fiksiranje amonijum jona odvija se na mineralima gline koji imaju kristalnu rešetku tipa 2:1 (iliti, vermikulati) pri čemu amonijum jon postaje nedostupan za ishranu biljaka. Fiksacija NH_4^+ jona najmanje je izražena na pseudoglejnim zemljištima, a najviše na černozeu, gajnjači i smonici. Između sadržaja gline, kapaciteta adsorpcije katjona i fiksacije K^+ i NH_4^+ jona utvrđena je srednje jaka korelacija ($R=0,50$) (Džamić i Stevanović, 2007). Od odnosa organskog ugljenika i azota u humusu zemljišta, ili u organskoj materiji unetoj u zemljište, zavise brzine odvijanja procesa mineralizacije i imobilizacije azota u zemljištu. Prema Jakovljević i Pantović (1991) ovi procesi su u ravnoteži, kada odnos ugljenika i azota u zemljištu iznosi oko (20-25):1, imobilizacija prevladuje kada je odnos veći od 25:1; dok odnos manji od 20:1 odgovara odvijanju mineralizacije. Razlaganje organskih materija, koje imaju širi odnos C:N (slama žitarica) vodi ka punoj imobilizaciji azota. Najveći deo amonijaka generisanog u procesu amonifikacije organske materije zemljišta uglavnom je vezan za adsorptivni kompleks zemljišta. Sorbovani NH_4^+ jon postepeno se oslobađa iz sorpcionog kompleksa. Intenzitet amonifikacije je znatno smanjen u anaerobnim i veoma kiselim sredinama.

Treći korak procesa mineralizacije je proces nitrifikacije. Proces nitrifikacije a samim tim rastvorljivost i pokretljivost generisanih nitrata uslovljeni su koncentracijom kiseonika u zemljištu i pornoj vodi. Prosečan godišnji nivo mineralizacije azota u oranicama se kreće u opsegu 1 i 7% od ukupnog azota (Džamić i Stevanović, 2007).

U smislu pojave procesa mineralizacije u matriksu akvifera, značajno je naglasiti da mineralizaciju organske materije prati snižavanje vrednosti pH i često posledično reduktivno rastvaranje Fe^{3+} jona (gvožđe oksida i/ili gvožđe-oksihidroksida). Povećana kiselost sredine,

uslovljava pojavu Fe^{2+} katjona i često oslobađanja mobilnog oblika arsena, katjona arsenita (As^{3+}), koji je čest konstituent anoksičnih podzemnih voda u slojevima bogatim areno-piritnim ili gvožđe-arsenitnim rudama (Berg i sar., 2001; Wang i sar., 2017). Ukoliko je sredina bogata organskom materijom, mineralizacijom se može generisati oslobađanje mobilnih jona Fe^{2+} , NH_4^+ As^{3+} kada navedene linerne korelacije uglavnom indiciraju autohtono poreklo amonijum katjona.

Frakcionacija koja se odvija prilikom razgradnje organske materije do zemljišnog amonijaka je mala ($0 \pm 1\%$). Kendal (1998) navodi da je u tumačenju izotopske frakcionacije u procesu mineralizacije, najvažnije odrediti da li se pod terminom mineralizacija smatra prevođenje organske materije do amonijum jona (nezatna, mala frakcionacija), ili se pod mineralizacijom podrazumeva oksidacija do NO_3^- . U tom slučaju, frakcionacija može biti velika i varijabilna, ali razlog tome nije sama mineralizacija, već nitrifikacija amonijum jona do nitrata.

Antropogene aktivnosti značajno utiču na promene $\delta^{15}\text{N}$ u zemljištu. Još je u istraživanjima Hübnera, 1986, pokazano da su vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ kultivisanog zemljišta niže, u opsegu: $5,0 \pm 3,5 \%$, od vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ u nekultivisanim zemljištima, gde je $\delta^{15}\text{N}$ vrednost viša: $6,8 \pm 6,4 \%$, usled dodavanja mineralnih azotnih đubriva sa niskim vrednostima $\delta^{15}\text{N}$. U nekim zemljištima može se naći veza između dubine uzorkovanja i izotopskog potpisa azota. U zemljištima siromašnim azotom, $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti biljaka su približne vrednostima $\delta^{15}\text{N}$ zemljišta. U zemljištima bogatim nutrijentima, frakcionacija između biljke i rastvorenog neorganskog azota može biti nekoliko promila (Sharp, 2007). Drveće može imati neznatno niže $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti nego zemljište usled negativne frakcionacije usled asimilacije. Azot fiksirajuće biljke imaju vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ do 2‰ razlike u odnosu na vazduh dok više biljke pokazuju znatno nižu frakcionaciju od -0,25‰ (razlika $\delta^{15}\text{N}$ biljka - $\delta^{15}\text{N}$ asimilant) (Sharp, 2007). Stepen frakcionacije značajno zavisi od dostupnosti azota, enzima odgovornih za NH_3 fiksaciju i difuzije NH_3 kroz ćelijske zidove (Sharp, 2007).

2.2.4 Nitrifikacija

Određeni deo amonijum jona koji se dobija razlaganjem (mineralizacijom) u zemljištu, u oksidnim uslovima ambijenta, može se transformisati u nitrata putem dvo-stepenog procesa oksidacije posredstvom hemolitotrofnih bakterija, koje oksidišu amonijak i nitrite. Ovaj proces se dominantno odvija u aerisanim sredinama bogatim kiseonikom, kao što su oksidne vode i ovazdušeni, površinski slojevi tla i sedimenta (Dimkić i sar., 2008). Nitrifikacija je dvostepeni proces u kome se prvo odvija oksidacija amonijum katjona do nitritnih anjona, a u drugom koraku oksidacija nitritnih do nitratnih anjona. Kiseonik potreban za nitrifikaciju može poticati iz vode ili iz atmosferskog vazduha. Energiju koja se oslobađa prilikom procesa nitrifikacije koriste mikroorganizmi.

Nitrifikacione bakterije su hemosintetski organizmi, koji sintetišu ugljene hidrate iz vode i ugljendioksida na račun hemijske energije oslobođene oksidacijom amonijaka. Oksidaciju amonijačnih soli do nitritne kiseline sprovode bakterije roda *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis* i *Nitrospira*, koje obezbeđuju energiju za fiksaciju CO_2 iz kombinovanog dejstva amonijačne monoooksigenaze i hidrosilaminske oksidoreduktaze. U sledećoj fazi autotrofne azotne bakterije roda *Nitrobacter* oksidišu nitrite u nitrata dejstvom nitritne oksidoreduktaze.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Pogodni uslovi za odvijanje procesa nitrifikacije su: vlažnost zemljišta 60-70% kapilarne vode, dovoljna količina kiseonika, pH vrednost 6,2-8,2 i temperatura 25-30 °C.

Postoje dve vrste nitrifikacije: 1) autotrofna nitrifikacija i 2) heterotrofna nitrifikacija. Ova dva procesa koriste iste supstrate, proizvode iste intermedijere i produkte ali se razlikuju u enzimima koje koriste. Autotrofnu nitrifikaciju sprovode dve vrste mikroorganizama, pod zajedničkim nazivom *Nitrobacteriae*: 1) NH_4^+ oksideri, ili primarni nitrifikatori, 2) NO_2^- oksideri ili sekundarni nitrifikatori. Heterotrofnu nitrifikaciju sprovode bakterije: *Paracoccus denitrificans*, *Thiosphaera pantotropa*, *Pseudomonas putida* i *Alcaligenes fecalis*, ili gljivice.

Nitrifikujuća denitrifikacija se sastoji od sledećih reakcija: 1) NH_3 oksidacija - nitrifikacija i 2) NO_2^- redukcija preko NO do N_2O ili N_2 - denitrifikacija. Mikroorganizmi koji sprovode navedene reakcije su uglavnom NH_3 oksideri.

Ukoliko su zemljišta kisele reakcije, slabo aerisana i veoma vlažna, proces mineralizacije se zaustavlja na stepenu formiranja amonijaka. U rano proleće procesi nitrifikacije su usporeni usled oslabljene aktivnosti mikroorganizama što je uzrokovano niskim temperaturama zemljišta i anaerobnim uslovima, usled zasićenosti zemljišta vodom. Stoga se nitrifikacija može intenzivirati obradom i đubrenjem zemljišta kao i kalcifikacijom, koja vezuje nitrata i podstiče nitrifikaciju amonijaka. Količine nitrata u zemljištu počinju da rastu u proleće sa intenziviranjem mikrobiološke aktivnosti i dostižu maksimalne vrednosti u proleće i/ili leto. Aplikacija organskih i mineralnih đubriva, obogaćuje zemljište azotom i drugim mineralnim elementima i znatno ubrzava mineralizaciju, unošenjem organske materije koja stimuliše aktivnost mikroorganizama, (usporavajući razlaganje organske materije zemljišta).

Proces nitrifikacije pored pozitivnog dejstva za biljnu ishranu, usled pokretljivosti nitrata anjona i podložnosti procesima denitrifikacije (stvaranju gasovitih oblika azota NO , N_2O , N_2) uslovljava i određeni gubitak azota iz aktivnog sloja zemljišta. Zemljišta sa intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom, sadrže nitrata u granicama 2-20 mg/kg zemljišta, ali se ova količina može kretati i do 60-100 mg/kg zemljišta (bašte i tropska zemljišta) (Džamić i Stevanović, 2007). Usled intenzivnijeg procesa mineralizacije u proleće, leto i jesen sadržaj nitrata azota je obično povećan. Koncentracija nitrata u zemljištu se smanjuje sa dubinom. Najveća količina nitrata prisutna je u površinskom sloju 0-10 cm, dok je u sloju od 10-20 cm skoro duplo manja koncentracija. U zemljištima koja karakteriše descendentni tok vode, veće količine nitrata mogu se naći u dubljim slojevima (parapodzol), za razliku od zemljišta koja su zastupljena u sušnijim oblastima (černozem).

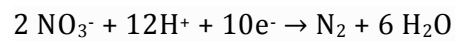
U zavisnosti od ambijentalnih uslova, pojedinačni stepeni nitrifikacije mogu se odlikovati različitim stepenom frakcionacije. Konverzija NO_2^- u NO_3^- je maseno kvantitativan proces, što znači da neće biti izotopske frakcionacije u ovom koraku. Frakcionacija amonijaka do nitrata i na kraju nitrata preferencijalno inkorporira lakši izotop u NO_3^- što dovodi do opadanja $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ u odnosu na amonijum prekursor u opsegu -18 do -29 ‰, (Kendall, 1998; Sharp, 2007). Prema Kendall i Aravena (2000), produkovani NO_3^- će biti osiromašen u ^{15}N i do 35 ‰, u odnosu na izvorni NH_4^+ . Stepni frakcionacije zavisi od odnosa amonijaka prema nitratu na kraju reakcije. U slučaju "zatvorenog sistema" tj. ako se sav amonijak konvertuje u nitrata, $\delta^{15}\text{N}$ vrednost nitrata je ista kao i originalnog amonijaka (Sharp, 2007). Ukoliko je u sistemu ograničena količina N, brzina nitrifikacije će biti mala, a samim tim i frakcionacija. Ukoliko je dostupna velika količina NH_4^+ (aplikacija đubriva), nitrifikacija

će biti stimulisana, i oksidacija NH_4^+ će uzrokovati značajnu frakcionaciju azota. Kako se u procesu nitrifikacije smanjuje koncentracija NH_4^+ , brzina nitrifikacije opada. $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti zemljišnog nitrata će onda početi da rastu prema vrednostima pre đubrenja (Lindebaum, 2012). $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ u nitratima nastalim nitrifikacijom stajskog đubriva imaće pozitivnije vrednosti nego N iz mineralnih đubriva (Nikolenko i sar., 2018).

2.2.5 Proces denitrifikacije

Denitrifikacija je proces redukcije nitratnih i nitritnih anjona kao terminalnih elektron akceptora, pri čemu kao reakcioni proizvodi nastaju gasovi: azot(II)oksid (NO), azot(I)oksid (N_2O) i dvoatomni gas (N_2). Kada koncentracija gasovitog azota u podzemnoj vodi dostigne stepen zasićenja, azot teži da napusti zasićenu zonu, što se smatra procesom permanentnog gubitka azota. Pored azotnih oksida u procesu denitrifikacije oslobađaju se i CO_2 i H_2 . Denitrifikacija je anaeroban proces “disanja”, koji je karakterističan za suboksične uslove. Proces denitrifikacije sprovode anaerobne i aerobne bakterije i određene vrste gljivica.

Redukcija nitrata može se predstaviti elektronsko-jonskom polureakcijom, koja ilustruje samo ulogu transfera elektrona (e^-) u procesu denitrifikacije, nezavisno od izvora elektrona (Tesoriero i sar., 2000):



Prema istraživanjima Sharp (2007), ukoliko ne bi bilo procesa denitrifikacije atmosferski N_2 bi bio potrošen za 100 miliona godina. Kvantitet denitrifikacije uslovljen je prisustvom i biodostupnošću organskog ugljenika u obliku rastvorene organske materije i suspendovanog čestičnog, organskog ugljenika, kao i količinom i biodostupnošću redukcionih neorganskih specija: mangana (Mn^{2+}), gvožđa (Fe^{2+}) i elementarnog gvožđa (Fe^0) ili sumpora (pirit FeS_2 , S^0), kao i silikatnih minerala (npr. pirokseni, amfiboliti), pri ograničenim koncentracionim nivoima rastvorenog kiseonika (Dimkić i sar., 2008; Rivett i sar., 2008). Postoje mišljenja da se redukcija nitrata ne odvija ukoliko je količina kiseonika iznad 0,2 – 0,4 mg/l (Kopljenović i Todorović, 1998). Prisustvo sulfida u zemljištu favorizovano će indukovati proces disimilatorne redukcije nitrata do amonijum jona (DNRA) u zemljištu u odnosu na denitrifikaciju (Hiscock i sar., 1991). Prisustvo sumpora kao sulfata i tiosulfata u zemljištu se pokazalo kao inhibirajući faktor denitrifikacije u zemljištu (Kowalenko, 1979). Denitrifikacioni mikroorganizmi su ubikvitarni u površinskoj, podzemnoj vodi i zemljištu i njihovo prisustvo i aktivnost su zabeleženi u različitim vrstama akvifera i na različitim dubinama. U glinovitim peskovima na dubini do 289 m, u krečnjaku na 185 m dubine, i u granitu na 450 m dubine, zabeležena je aktivnost denitrifikacionih mikroorganizama (Morris i sar., 1988; Francis i sar., 1989; Neilsen i sar., 2006). Denitrifikacija se odvija dejstvom fakultativnih heterotrofnih bakterija: *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillus* i *Micrococcus*. Pored koliformnih bakterija sa denitrifikacijom su asocirani i: *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Proteus*, *Thiobacillus*, *Clostridium*, *Alcaligenes*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Leptothrix*, *Serratia*, i dr. (Kopljenović i Todorović, 1998). Tokom denitrifikacije oslobađaju se hidroksidni joni, što indukuje porast pH vrednosti. Porast pH vrednosti uslovljen je intenzitetom denitrifikacije i puferskim

kapacitetom zemljišnog rastvora. Denitrifikacija dovodi do smanjenja količina ukupnog azota prisutnog u zemljištu i dostupnog biljkama, a samim tim i smanjenja rizika od proceđivanja nitrata do podzemnih voda. Najbitniji uticajni faktori na stepen denitrifikacije u zemljištu su: količina organske materije, kiseonik, pH i temperatura. Smatra se da se aktivna denitrifikacija odvija u neutralnoj ili slabo alkalnoj sredini, iako su denitrifikacioni mikroorganizmi ubikvitarni i adaptibilni na širok opseg pH vrednosti 5,0 – 9,5. Kao povoljni uslovi za denitrifikaciju najčešće se navode pH vrednost u opsegu 7,0-8,0, koncentracija rastvorenog kiseonika <2,0 mg/l i vrednost Eh<250 mV (Korom, 1992). Nitrit može ukazivati na odvijanje procesa denitrifikacije, s obzirom na to da je intermedijarna (metastabilna) jonska specija pri autotrofnoj denitrifikaciji.

Denitrifikacija je proces gubitka nitrata iz vode kada podzemne vode dospeju u redukcionu zonu, što se može utvrditi modelom masenog bilansa, praćenjem oksidaciono-redukcionog (redoks) potencijala, promenom koncentracionih nivoa elektron donora/akceptora, pH vrednosti, ili promene izotopskog potpisa. Livade i zone prirodne vegetacije u priobalju reka, se zbog visokog procenta vlage i sadržaja organskih materija smatraju zonama pogodnim za denitrifikaciju, gde se procenjuje da brzina denitrifikacije može da dostigne 1,3 do 2,4 kgN/ha na dan (Guillemin, 1992).

Različite supstance mogu biti akceptori elektrona u anaerobnoj respiraciji i u zavisnosti od generisanih produkata, oslobađaju se različite količine energije. Pored organskog ugljenika najčešći donori elektrona u podzemnoj vodi su neorganske jonske i molekulske vrste u vidu redukovanih oblika Mn^{2+} , Fe^{2+} , HS^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^0 . Bakterije koje koriste organski ugljenik kao izvor energije, obično ga koriste i kao izvor ćelijskog ugljenika (heterotrofizam), dok bakterije koje koriste neorganske specije, obično koriste neorganski ugljenik (uglavnom iz HCO_3^-) za izgradnju ćelija (autotrofizam) (Rivett i sar., 2008).

2.2.5.1 Transformacioni produkti denitrifikacije

Glavni stabilni produkt denitrifikacije je dvoatomni, molekularni azot (N_2), ali se proces u zavisnosti od: količine kiseonika, koncentracije nitrata i pH vrednosti može zaustaviti na nekom od intemedijarnih stadijuma i formirati, NO_2^- , N_2O i N_2 , što je od velikog ekološkog značaja, usled izražene toksičnosti nitrita i ekološke destruktivnosti NO_x gasova. Uslovi koji favorizuju nastanak N_2O su promenljive koncentracije kiseonika, visoka koncentracija nitrata, niske pH vrednosti, dok neutralni i bazni uslovi favorizuju formiranje N_2 . Generisani azotni oksidi kao prekursori, NO i N_2O , doprinose pojavi kiselih kiša, destruktiji stratosferskog ozona i intenziviranju efekta staklene bašte (Rivett i sar., 2008). N_2O se oslobađa u procesu nitrifikacije amonijaka i denitrifikacije nitrata. Nitrit je znatno reaktivniji od nitrata i stabilan je samo u ograničenim redoks uslovima. Enzim nitrit-reduktaza je znatno osetljiviji na koncentraciju kiseonika nego nitrat-reduktaza, a oslobođena energija se dominantno dobija redukcijom nitrata do nitrita. Nagomilavanje koncentracije nitrita može nastati usled vremenskog razmaka između dominantne nitrat redukcije i konsekvantne nitrit redukcije, ili usled privremeno reduktivnih uslova. U prirodnim vodama, nitrit se retko pojavljuje u koncentracijama komparabilnim sa koncentracijom nitrata i veoma lako reaguje sa rastvorenim organskim komponentama pri čemu nastaje rastvoreni organski azot (DIN), naročito u sredinama sa

sniženom pH vrednošću gde je kao glavni reaktant prisutna nitritna kiselina (HNO_2) (Davidson i sar., 2003). Kao sekundarni produkti denitrifikacije oslobađaju se bikarbonatni (HCO_3^-) anjoni, ugljen-dioksid (CO_2) ili sulfatni anjon (SO_4^{2-}), u zavisnosti od elektron donora (Rivett i sar., 2008). Poslednjih decenija u naučnim studijama širom sveta, dokazano je da se procesom respiratorne denitrifikacije može objasniti samo deo (manje od 50%) ukupnog gubitka azota iz posmatranog sistema. Novija istraživanja su pokazala da je ostatak azota konvertovan procesima: disimilatorne i asimilatorne redukcije nitrata do amonijum jona (DNRA), anaerobnom amonijum oksidacijom (anamoks i feamoks), denitrifikacijom uz oksidaciju sulfida, redukcijom nitrata uz abiotski ili biotski posredovanu oksidaciju gvožđa i mangana.

2.2.5.2 Uticaj uslova sredine na denitrifikaciju

Kinetika denitrifikacije pri koncentracijama azota >1 mgN/l je nultog reda (nezavisna od koncentracije), ukazujući na to da snabdevanje elektron donorima ima glavni uticaj na brzinu reakcije. Ukoliko je prisutna visoka koncentracija nitrata može doći do inhibiranja generisanja N_2 i zaustavljanja procesa denitrifikacije na nivou formiranja N_2O .

Kako je proces denitrifikacije energetski manje favorizovan u odnosu na proces redukcije rastvorenog kiseonika (slika 2.2) denitrifikacija se može smatrati prvenstveno anoksičnim procesom. Mikroorganizmi u anoksičnim akviferima obično nemaju dostupnu količinu kiseonika koja se kvantifikuje *in situ* sondom u izmešanom uzorku vode. Prisustvo takozvanih mikroniša (mikrookolina) može objasniti pojavu denitrifikacije u uzorcima vode u kojima je utvrđena veća koncentracija kiseonika.

Denitrifikacione bakterije se snabdevaju energijom oksidujući organski ugljenik, sulfidne minerale ili redukovano gvožđe ili mangan. Njihove metaboličke potrebe za azotom mogu biti zadovoljene dostupnim amonijakom ili organskim azotom, ili putem direktne asimilacije nitrata. Prisustvo sumpora u obliku sulfata ili tiosulfata se pokazalo kao inhibirajući faktor denitrifikacije u zemljištu, sa stepenom denitrifikacije u inverznoj korelaciji sa njihovom koncentracijom, dok je prisustvo sulfida preferabilno indukovalo proces DNRA u odnosu na DN (Kowalenko, 1979; Rivett i sar., 2008).

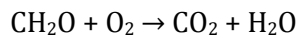
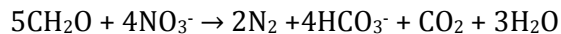
Odgovarajući opseg pH vrednosti za odvijanje procesa denitrifikacije 5,5-8, pri čemu se smatra da je ova vrednost specifična za svaku lokaciju zbog pojave aklimatizacije i adaptacije mikrobioloških kultura. U kiseloj sredini, $\text{pH} < 5$, denitrifikacija se zaustavlja na nivou formiranja N_2O . Ova pojava je karakteristična za akvifere u kojima dolazi do formiranja organskih kiselina prilikom oksidacije ogranskih materija, ukoliko akvifer nema puferski kapacitet, za razliku od krečnjačkih akvifera, gde je ovakva situacija manje verovatna. Denitrifikacija može dovesti do porasta pH vrednosti, otpuštanjem CO_2 i hidroksidnih jona (OH^-) u rastvor. Ovaj proces je obično praćen emisijom HCO_3^- , ali ukoliko produkcija OH^- anjona prevazilazi produkciju CO_2 , može doći do porasta pH vrednosti. Optimalni temperaturni opseg za proces denitrifikacije je 25-35 °C, ali se denitrifikacija može odvijati u širem opsegu 2-50 °C. Brzina reakcije denitrifikacije će se udvostručiti sa porastom

temperature za 10 °C. Prisustvo teških metala, pesticida ili derivata pesticida u podzemnim vodama deluje inhibitorno na proces denitrifikacije.

2.2.5.3 Respiratorna heterotrofna denitrifikacija u podzemnim vodama

Respiratorna denitrifikacija je oblik anaerobne respiracije u kojoj je nitrat elektron akceptor. Podzemna sredina sa visokom koncentracijom labilne organske materije i redukcionim uslovima su najčešće značajne zone denitrifikacije. Ovo su najčešće priobalja, akviferi sa infiltracijom vode koja je bogata rastvorenim organskim ugljenikom i hiporeične zone (zone u kojima dolazi do mešanja plitkih podzemnih i površinskih voda). U akvatičnim sedimentima veći deo nitrata se konvertuje u N₂, sa promenljivom, ali malom frakcijom emitovanog N₂O (Burgin i Hamilton, 2007). Kako je N₂ bionedostupan za većinu organizama, respiratorna denitrifikacija se smatra procesom permanentnog uklanjanja N iz okoline.

Respiratorna denitrifikacija uz oksidaciju organske materije odvija se prema sledećim osnovnim reakcijama (Jorgensen i sar., 2004):

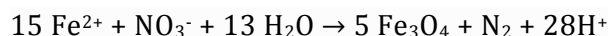
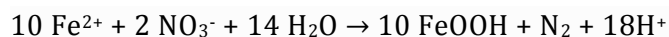


Prema navedenoj stehiometriji potrebno je 1 mgC/l iz DOC da bi se redukovalo 0,93 mgN/l iz NO₃⁻. DOC se prvenstveno oksiduje rastvorenim kiseonikom, što zahteva sledeće odnose: potrebno je 1 mg/l DOC da bi se redukovalo 2,67 mg/l O₂. Ukoliko je voda bogata kiseonikom, npr. 10,3 mgO₂/l na 12 C^o, oko 3,8 mgC/l mora biti oksidivano pre nego što se može pojaviti denitrifikacija (ne uzimajući u obzir degradaciju bakterijskih ćelija i povratak C i N u vodu). Za vodu zasićenu kiseonikom, npr. nedavno infiltriranu vodu prilikom prihranjivanja akvifera, ovo može biti indikativna koncentracija DOC ispod koje se neće pojaviti denitrifikacija (Rivett i sar., 2008). Denitrifikacija u prisustvu kompleksnih organskih molekula (proteini, lipidi, lignin) se obično odvija uz pomoć fermentativnih bakterija, koje razlažu složenu organsku materiju na komponente koje su manje molekulske mase i stoga više biodostupne (alkohol, acetat). Stepem denitrifikacije u aluvijalnim akviferima direktno je uslovljen količinom organskih kiselina male molekulske mase (Baker i Vervier, 2004).

2.2.5.4 Autotrofna denitrifikacija redukovanim gvoždem

Poznato je da su u podzemnim vodama koje odlikuju povišene koncentracije Fe²⁺, koncentracije NO₃⁻ zanemarljive. Abiotskim putem nitrat se konvertuje u nitrit uz pomoć oksidacije Fe²⁺ ili Mn²⁺, i sledi brza reakcija nitrita do dvoatomnog gasa N₂. Postma i sar. (1991) je pokazao da će ovaj proces imati značajan udeo u redukciji nitrata u podzemnoj vodi sa malom količinom nitrata. U procesu abiotske denitrifikacije, u kome se nitrat redukuje takođe uz oksidaciju Fe²⁺ ili Mn²⁺, generisani nitrit može da se veže za rastvorenu organsku materiju i stvori DON (Davidson i sar.,

2003). Biotska redukcija nitrata se odvija pri niskim temperaturama i približno neutralnim pH vrednostima (5,5-7,2) (Burgin i Hamilton, 2007). Redukcija nitrata gvoždem može biti abiotska, biotska ili kombinovana. Davidson i sar. (2003) su pokazali da Fe^{2+} u abiotskoj denitrifikaciji redukuje nitrate do nitrita, pa se potom regeneriše oksidacijom organske materije. Alternativno Fe^{3+} može precipitirati kao oksihidroksid ili oksidni mineral. Nitrit se može abiotski redukovati do gasovitih azotnih jedinjenja u sredini siromašnoj organskom materijom uz pomoć dalje oksidacije gvožđa (Korom, 1992). Stehiometrijskim ekvilibriranim jednačinama prikazan je primer redukcije nitrata uz oksidaciju gvožđa, gde je finalni proizvod N_2 , ali proces se može zaustaviti u bilo kojoj od međufaza (Ottley i sar., 1997). Hemijske reakcije su pH zavisne, pri čemu su stepen reakcije i pH direktno proporcionalni. U neutralnim ili alkalnim uslovima Fe^{3+} se taloži kao složeni (Fe (II/III)) oksid ili kao oksihidroksid. Precipitacija oslobađa jone vodonika nazad u rastvor, balansirajući i puferujući njihovu potrošnju i porast pH u procesu denitrifikacije. Mn^{2+} i HS^- su takođe potencijalni elektron donori za autotrofnu ili abiotsku denitrifikaciju.

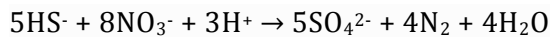
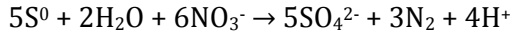
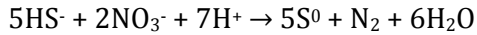


Biotski proces nitrata redukcije uz pomoć oksidacije Fe^{2+} često se odvija posredstvom bakterije *Gallionella ferruginea*. *G. ferruginea* redukuje nitrat do nitrita autotrofno u sredini bogatoj redukovanim gvoždem. Produkovani nitrit se zatim može abiotski redukovati. Za aktivnost *G. ferruginea* je potrebna određena količina kiseonika pa se pretpostavlja da je aktivnost značajna u tzv. ekološkim nišama, sredinama gde se susreću oksična voda i voda sa rastvorenim Fe^{2+} . Izvori rastvorenog gvožđa u akviferima obično su oksidacija gvožđe sulfida, rastvaranje silikatnih minerala kao što su biotit, piroksen i amfibolit (Rivett i sar., 2008).

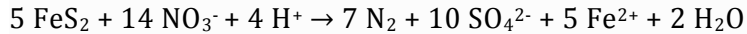
2.2.5.5 Autotrofna denitrifikacija uz pomoć redukovanog sumpora

Zona sulfat redukcije obično je ispod zone nitrata redukcije u mnogim anaerobnim akviferima. Redukovana sumporna jedinjenja predstavljaju alternativne elektron donore, čija oksidacija obezbeđuje potrebne elektrone u sistemu sa ograničenom količinom ugljenika (Rivett i sar., 2008). Elektroni potrebni za denitrifikaciju mogu poticati od mikrobne oksidacije redukovanog sumpora do S^{6+} stanja u obliku sulfata. Redukovani sumpor u podzemnoj vodi može biti prisutan u širokom opsegu oksidacionih stanja (H_2S , FeS_2 , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-}). Iako redukuje koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi, ova vrsta autotrofne denitrifikacije, može često imati negativne efekte usled povećanja koncentracija generisanih sulfata u vodi, i posledičnog porasta tvrdoća vode, što može uzrokovati koroziju gvozdjenih bunarskih konstrukcija. Takođe može doći i do pojave inkrustacije usled stvaranja i precipitacije nerastvornih oblika Fe^{3+} i Mn^{4+} jona na bunarskim konstrukcijama. Gvožđe i mangan sulfid (pirit FeS_2) su često očekivani elektron donori u akviferima (Korom i sar., 1992). Proces denitrifikacije uz oksidaciju sulfida odvija se prema sledećim reakcijama:

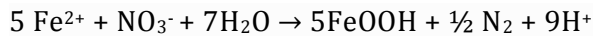
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Denitrifikacija uz oksidaciju metalnih sulfida oslobađa Fe^{2+} , koji može doprineti denitrifikacionom potencijalu.



Prema istraživanjima Aravena i Robertson (1998), oksidacija pirita, ukoliko nitrati još uvek nisu potrošeni, nastavlja se prema sledećim reakcijama:

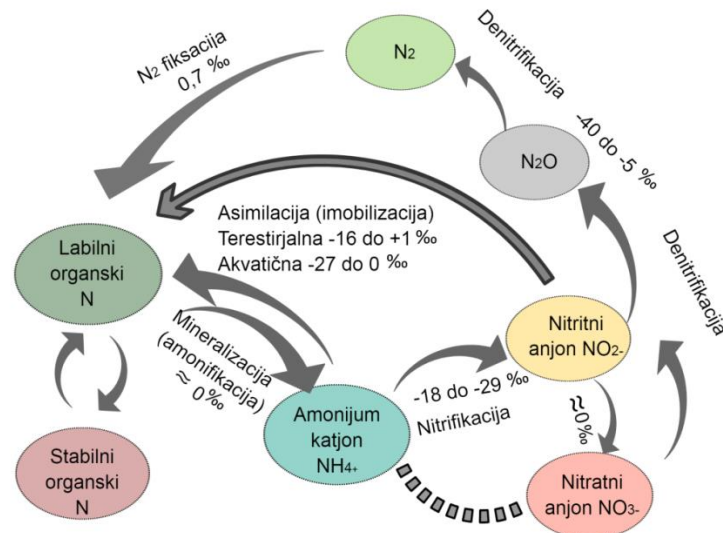


Oksidacijom pirita, raste kiselost sredine, što može uzrokovati rastvaranje karbonatnih minerala i stvaranje rezervi DIC što uzrokuje "pomeranje" vrednosti izotopskog potpisa ugljenika, $\delta^{13}\text{C}$, prema vrednosti karakterističnoj za karbonatne minerale. Širog spektar autotrofa i heterotrofa mogu biti posrednici u ovoj reakciji, među kojima je i *Thiobacillus denitrificans*, koji se smatra arhetipskim mikroorganizmom (Rivett i sar., 2008). Reaktivnost pirita u sedimentu, odnosno njegova sklonost ka oksidaciji zavisi od njegove mikroskopske strukture. Poznato je oslobađanje teških metala kao sporednih produkata u oksidaciji pirita, iako ova pojava nije često izučavana u okviru denitrifikacije, jer je efekat delimično ublažen porastom pH. Ukoliko je prisutan organski ugljenik kao elektron donor u sulfat redukujućoj zoni, sulfat produkovan denitrifikacijom može biti redukovan u sulfid (Rivett i sar., 2008). Denitrifikacija može biti indukovana sistemom višestrukih elektron donora, ukoliko su u matriksu stena u akviferu istovremeno prisutni organska materija, sulfidi i minerali gvožđa. Sistem višestrukih elektron donora se može očekivati u akviferima u kojima se menja litologija duž toka. Količina supstrata, biodostupnost i mikroskopska struktura mogu dominantno definisati glavnog elektron donora.

U procesu denitrifikacije, smanjenjem koncentracije nitrata, rezidualni NO_3^- se eksponencijalno obogaćuje sa ^{15}N izotopom, pri čemu dolazi do preferencijalne konverzije lakšeg izotopa $\delta^{14}\text{N}$ u N_2O i N_2 (Kendall i Aravena, 2000). Tokom denitrifikacije $\delta^{15}\text{N}$ vrednost inicijalno produkovanog NO_3^- može biti obogaćena u odnosu na N_2 ili N_2O za aproksimativno 20-30‰ (Clark, 2015), ili 5-40‰ (Kendall, 1998). Laboratorijski eksperimenti daju vrednost razlike $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2(\text{g})} - \delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3(\text{aq})}$ od -17 do -20 ‰ (Sharp, 2007). Izmerene frakcionacije denitrifikacije iz uzoraka zemljišta su obično niže od -12 do -14 ‰. Kombinovano proučavanje $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ izotopa u nitratima omogućilo je procenu procesa transformacije u podzemnoj sredini mikrobnom denitrifikacijom, jer je porast obe vrednosti u preostaloj koncentraciji nitrata tokom procesa denitrifikacije praćen redukcijom koncentracije nitrata. Ovaj efekat može biti značajan pa denitrifikacija nitratnog mineralnog đubriva koje originalno ima vrednost $\delta^{15}\text{N}$ od 0‰ može povećati tu vrednost u rezidualnom NO_3^- na od +15 do +30 ‰ $\delta^{15}\text{N}$ (Lindebaum, 2012).

Simultana analiza promena fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara zajedno sa hidrogeološkim karakteristikama terena neophodna je u cilju pravilnog tumačenja izotopskih potpisa azota i kiseonika. Do greške u tumačenju porekla nitrata može doći jer proces denitrifikacije

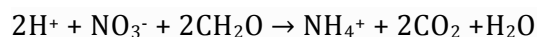
nitratnih đubriva koji objašnjenim mehanizmom obogaćuje NO_3^- težim izotopom ^{15}N , može dovesti do greške u tumačenju porekla nitrata, jer se onda “obogaćeni nitrat” usled denitrifikacije nalazi u preklapajućem opsegu sa nitratom poreklom iz stajnjaka ili kanalizacije. Denitrifikacija nitratnog đubriva koje je originalno imalo $\delta^{15}\text{N}$ vrednost od 1‰, može dovesti do obogaćivanja rezidualnog NO_3^- sa $\delta^{15}\text{N}$ izotopom od +15‰, što je u opsegu sastava očekivanog za NO_3^- poreklom od organskog đubriva ili iz septičkih jama (Nikolenko i sar., 2018). Na slici 2.6 predstavljen je uprošćen dijagram osnovnih procesa ciklusa azota.



Slika 2.6 Uprošćen prikaz glavnih procesa ciklusa azota sa navedenim prosečnim vrednostima procesa frakcionacije $\delta^{15}\text{N}$ produkt - $\delta^{15}\text{N}$ izvor (Sharp, 2007)

2.2.6 Disimilatorna redukcija nitrata do amonijum jona

Proces disimilatorne redukcije nitrata do amonijum jona (DNRA) je sličan procesu denitrifikacije. Uslovi koji omogućavaju proces DNRA i DN su isti: anoksija i prisustvo organskog supstrata. Smatra se da je količina dostupne organske materije odlučujući faktor koji anaerobni proces redukcije nitrata će prevladati DN ili DNRA. Denitrifikacija će postatati dominantan put redukcije kada su zalihe biodostupnog ugljenika (elektron donora) ograničene, dok će DNRA postatati dominantan proces kada su zalihe NO_3^- (elektron akceptora) ograničene (Korom, 1992; Kelso i sar., 1997; Burgin i Hamilton 2007; Rivett i sar., 2008). Proces DNRA, uz oksidaciju organske materije odvija se prema sledećoj jonsko molekulskoj reakciji:



Mikrobno posredovan proces DNRA, podrazumeva disimilatornu redukciju nitrata do amonijaka, za razliku od asimilatornog procesa (ANRA), kojim se azot inkorporira u bakterijske ćelije. U poređenju sa anjonom nitratom, generisani amonijum katjon je više biodostupan i manje mobilan od neorganskog N. Iako mnogi heterotrofi asimiluju nitrat za rast, NH_4^+ je preferiran jon. U nekim sredinama postoje dokazi da konverzija azota u biomasu može biti značajan put eliminisanja azota

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

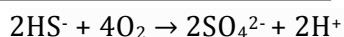
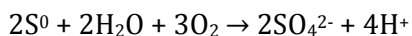
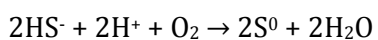
ili privremene atenuacije. Ukoliko postoje uslovi za odvijanje procesa DNRA, izostanak povišenih koncentracionih nivoa amonijum katjona u podzemnoj vodi ne znači da se ne odvija proces redukcije nitratnih jona do amonijum jona, već da se ovaj proces verovatno odvija asimilatornom redukcijom (ANRA).

Pri odgovarajućim uslovima, nastali amonijum katjon može da se nitrifikacijom konvertuje u nitrat, ili se može asimilovati u biljnu ili mikrobnu biomasu. Postoje dva poznata načina odvijanja DNRA procesa. Prvi proces je fermentacija, a drugi proces sumporna oksidacija. Ranija istraživanja su podrazumevala da je DNRA fermentativni proces (Tiedje, 1988), ali su istraživanja poslednjih godina dokumentovala vezu između DNRA procesa i ciklusa sumpora (Garcia-Gil, 1996; Kamp, 2007; Perović i sar., 2017a; 2017b, 2017c). Nije poznato da li su ova dva procesa međusobno isključiva (Burgin i Hamilton, 2007).

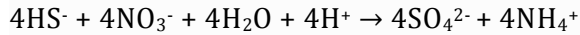
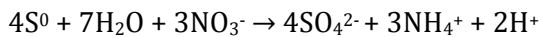
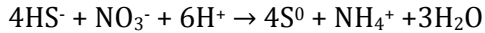
U procesu fermentativne DNRA elektroni oslobođeni oksidacijom organske materije redukuju nitrate putem fermentativnih reakcija (Megonigal i sar., 2004; Kamp, 2007). Mikroorganizmi zaduženi za ovaj proces su: *Clostridia*, *Desulfovibrio*, *Vibrio* i *Pseudomonas*; ovi mikroorganizmi mogu da sprovedu fermentaciju i bez upotrebe nitrata (Tiedje i sar., 1984). Sredina bogata jedinjenjima labilnog organskog ugljenika favorizuje metabolizam mikroorganizama koji koriste elektron akceptore sa većom efikasnošću. DNRA prenosi 8e- po molu redukovanih nitrata, dok DN prenosi 5e-. Pored količina labilnog ugljenika na proces DNRA utiče količina kiseonika. Mikrozone difuzije kiseonika u podzemlju će više odgovarati metabolizmu fakultativno aerobnih denitrifikatora, u odnosu na obligatno anaerobne fermentativne bakterije.

Druga vrsta DNRA procesa je hemolitoautotrofna DNRA, koja povezuje redukciju nitrata sa oksidacijom redukovanih oblika sumpora, uključujući i slobodan sulfid S²⁻, i elementarni sumpor. U ovom procesu dominantna sudbina redukovanih nitrata može biti determinisana koncentracijom slobodnih sulfida, za koje je poznato da inhibiraju poslednja dva redukciona koraka denitrifikacije. Sulfidna inhibicija terminalnih reakcija denitrifikacije, može indukovati redukciju do amonijaka pre nego redukciju do N₂O i N₂. Brunet i Garcia-Gil (1996) su proučavali efekte različitih oblika sumpora kao potencijalnih donora elektrona i zaključili su da je samo slobodni sulfid doprineo formaciji amonijuma, iz čega je izveden zaključak da su enzimi potrebni za respiratornu denitrifikaciju inhibirani u prisustvu sulfida. Metalni sulfidi koji su česti konstituenti podzemnih voda (FeS, FeS₂) mogu takođe biti oksidovani ovim mikroorganizmima, ali nije pokazano da ova jedinjenja inhibiraju denitrifikaciju (Brunet i Garcia-Gil, 1996; Burgin i Hamilton, 2007). Mikroorganizmi koji sprovode hemolitotrofnu DNRA su: *Thiobacillus denitrificans*, *Thioploca*, *Thiomicrospora*, *Beggiatoa* (Burgin i Hamilton, 2007; Kamp, 2007). Navedene relacije predstavljaju reakcije oksidacije sulfida redukcijom kiseonika (oksični uslovi) i disimilatornu redukciju nitrata do amonijum jona. Predstavljeni su prvi i drugi stepen oksidacije i sumarna reakcija za svaki proces (Kamp, 2007).

U oksičnim uslovima potencijalni putevi oksidacije sulfida odvijaju se prema polu-molekulsko jonskim reakcijama:



U anoksičnim uslovima proces hemolitotrofne DNRA se odvija prema sledećoj reakciji:



DNRA se odvija pod istim uslovima kao i denitrifikacija ali je znatno manje uočen proces u praksi. Veruje se da je dostupnost organske materije glavni odlučujući faktor da li će proces biti DN ili DNRA. Kada se amonijum ili nitrit generisan kao proizvod DNRA oslobodi u aerobnu sredinu brzo će biti oksidovan u nitrate i usvojen putem vegetacije. Ipak sorpcija i jonska izmena amonijuma i nitrita su očekivane da budu veoma značajne u akviferu, pa DNRA može biti mehanizam privremene atenuacije nitrata (Davidson i sar., 2003; Buss i sar., 2004;). Kelso i sar. (1999) su koristili organski ugljenik kako bi stimulisali DNRA u sedimentu reka u anaerobnim uslovima. Utvrdili su da glicin i glukoza stimulišu određeno formiranje amonijaka, iako se za glicin veruje da je proizvedeni amonijak poticao delom od mineralizacije amino grupe, gde je većina nitrata bila denitrifikovana ili pretvorena u biomasu. Acetat i formijat su uzrokovali smanjenje koncentracije nitrita samo denitrifikacijom i ugradnjom u biomasu. DNRA se pojavljuje kada visoka koncentracija nitrata inhibira enzim nitrit reduktazu (Kelso i sar., 1997). Visoka koncentracija nitrita ukazuje da je DNRA dominantan nitrat redukcioni proces u sistemu. Ekološki značaj procesa DNRA je u sledećem: 1) odvijanje DNRA osigurava zadržavanje azota u ekosistemu za usvajanje od strane biljaka, 2) omogućena je mikrobna asimilacija ili katjonska izmena, stoga se ovaj proces smatra konzervacijom azota u podzemnoj vodi.

Postoji veoma malo podataka o procesu DNRA u podzemnoj vodi uopšte, a naročito o efektu procesa DNRA na frakcionaciju izotopa. Prema dosadašnjim, skromnim istraživanjima postoje indicacije da je u procesu DNRA favorizovan izotopski lakši oblik azota ^{14}N i stoga je produkovani NH_4^+ osiromašen u ^{15}N u odnosu na preostali, početni NO_3^- , što ukazuje na odvijanje procesa kinetičke frakcionacije (Michener i Lajtha, 2007; Lindebaum, 2012).

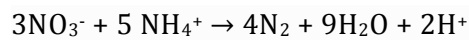
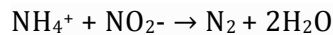
Laboratorijske studije pokazuju da NH_4^+ sorbovan na glinama i veštačkim jonoizmenjivačkim smolama, obično postaje obogaćen težim izotopom $\delta^{15}\text{N}$ u odnosu na NH_4^+ koji ostaje u rastvoru, sa faktorom izotopske frakcionacije ($\alpha = [\delta^{15}\text{N} / \delta^{14}\text{N}]_{\text{čvrsto}} / [\delta^{15}\text{N} / \delta^{14}\text{N}]_{\text{akvatizovano}}$) oko 1.001 do 1.011 (Bohlke i sar., 2006).

2.2.7 Biodegradacija amonijum jona

Biodegradacija amonijum jona (NH_4^+) se dešava procesima nitrifikacije, nitrifikujuće denitrifikacije, Anamoksa i Feamoksa. Biodegradacija amonijaka može se odvijati sa ili bez formiranja nitrata (Rivett i sar., 2008). Određene autotrofne nitrifikacione bakterije oksidišu amonijak (elektron donor) do nitrita, koji se redukuje denitrifikacijom do azot monoksida NO , azot suboksida (N_2O) i molekularnog azota N_2 (Rivett i sar., 2008). Sličan proces se odvija uz pomoć bakterijske anaerobne oksidacije amonijum jona- Anammox.

2.2.8 Anaerobna amonijum oksidacija – Anammox

Proces anaerobne amonijum oksidacije, Anammox, odvija se u prisustvu NO_2^- ili NO_3^- , koji su elektron akceptori, pri čemu se NH_4^+ konvertuje u N_2 i vodu. Anamoks je hemolitoautotrofni proces u kojem dolazi do smanjenja količina ukupnog azota u sistemu. Nitrit koji učestvuje u reakciji najčešće je derivat redukcije nitrata. Proces sprovode spororastući mikroorganizmi, na temperaturi oko 12 °C. Do sada je poznato više vrsta anamoks bakterija: *Brocadia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia* i *Scalindua* (Wang i sar., 2012). *Planctomyces* su mikroorganizmi za koje je pokazano da sprovode anamoks i koje su uspele da razviju anamoksozome, koji štite njihove ćelije od toksičnog dejstva anamoks intermedijera hidrazina (Strous i sar., 2006).



Ovaj proces je otkriven u sistemu za tretman otpadnih voda 1990-ih, ali od tada je potvrđeno njegovo postojanje u okeanima, sedimentu i slatkovodnim ekosistemima (Burgin i Hamilton, 2007). Za odvijanje procesa anamoks potrebno je postojanje dovoljnih količina amonijaka i nitrita, dok je pokazano inhibitorno dejstvo organskih jedinjenja male molekulske mase: piruvata, glukoze, etanola (Jetten i sar., 1999). Stoga anamoks može biti značajan proces u ekosistemu sa ograničenom količinom labilnog organskog ugljenika, ili u uslovima gde je količina azota u višku u odnosu na ugljenik. Anamoks se smatra značajnim procesom u morskim ekosistemima, gde je 2/3 produkovanog N_2 na dubinama preko 20 m, posledica anamoksa. Anamoks i respiratorna denitrifikacija su do sada dokumentovani kao značajni procesi gubitka azota u sredinama siromašnim organskim ugljenikom.

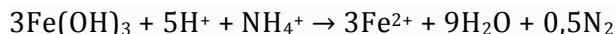
U istraživanjima Robertson i sar. (2012) i Clark (2015), navodi se da anamox vodi do umerenog obogaćivanja rezidualnog NH_4^+ za 4-8 ‰. Niske vrednosti efekta frakcionacije anamoks procesa često su uočene prilikom terenskih istraživanja. Ovakve vrednosti mogu biti rezultat prisustva veće količine NH_4^+ sorbovanog na čvrstim česticama akvifera koji deluje puferski amortizujući izotopsko obogađenje $\delta^{15}\text{N}$ u rastvorenom NH_4^+ (Clark, 2015).

2.2.9 Anaerobna amonijum oksidacija – Feammox

Feamoks je proces oksidacije NH_4^+ jona pri čemu je Fe^{3+} akceptor elektrona. Oksidacija amonijum jona spregnuta sa redukcijom Fe^{3+} u odsustvu kiseonika je proces prvo zabeležen u priobalnim močvarama. U ovoj reakciji Fe^{3+} se redukuje do Fe^{2+} , dok se NH_4^+ transformiše do NO_2^- ili N_2 . Fe^{3+} može biti u obliku oksida ili oksid-hidroksida, na kojima često mogu biti sorbovani joni As. NO_2^- produkovan prilikom odvijanja ovog procesa može dalje biti redukovan do N_2O , N_2 ili NH_4^+ , disimilatornom NO_2^- redukcijom ili abiotskom oksidacijom Fe^{2+} jona. Feamoks se smatra značajnim procesom gubitka azota u anoksičnim i kiselim sredinama bogatim gvožđem. Ovaj proces se smatra značajnim za razvoj budućih tretmana uklanjanja amonijum jona iz otpadne vode. Za autotrofne bakterije *Acidimicrobiaceae* je do sada pokazano da mogu da oksidišu amonijum jon anaerobno uz

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

redukciju gvožđa u anoksičnim uslovima. Proces feamoksa se može prikazati sledećom reakcijom (Weng i sar., 2017).



U tabeli 2.3 dat je pregled procesa transformacije azota, očekivanih promena tokom odvijanja procesa i potrebnih uslova za odvijanje procesa transformacije azota u podzemnoj vodi.

Tabela 2.3 Procesi transformacije azota, očekivane promene i potrebni uslovi

Proces	Reakcija	Potrebni uslovi	Stepen frakcionacije (okvirno)
<i>Fiksacija</i>	$\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})}$	Električna pražnjenja, biljni enzimi	0‰
<i>Mineralizacija</i>	$\text{R} - \text{CHNH}_2 - \text{COOH} + \text{O} \rightarrow \text{R} - \text{CO} - \text{COOH} + \text{NH}_3$	Snižavanje pH, anoksični uslovi do procesa nitrifikacije	0±1‰
<i>Nitrifikacija</i>	$\text{NH}_4^+ + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ $\text{NO}_2^- + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$	Snižavanje pH, kiseonik >1 mg/l	-18 do -29 ‰ do -35‰ produkovani NO_3^- će biti osiromašen u $\delta^{15}\text{N}$
<i>Denitrifikacija</i>	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Koncentracija rastvorenog kiseonika <2,0 mg/l i vrednost Eh<250 mV; pH raste, visok TOC, neusludne, nizak C:N; nizak TOC, nisko Fe, visok C:N	5-40‰ se obogaćuje preostali nitrat
	$10 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + 14 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{FeOOH} + \text{N}_2 + 18\text{H}^+$	Nizak TOC, visoko Fe,	
	$5\text{HS}^- + 8\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Sulfidne vode, FeS, S^0 visok TOC	
<i>Disimilatorna redukcija nitrata do amonijum jona</i>	C>>N	$2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Za oko +10‰ se obogaćuje preostali nitrat, generiše se izotopski osiromašeniji NH_4^+
		$4\text{HS}^- + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{NH}_4^+$	
<i>Anaerobna amonijum oksidacija</i>	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Nizak TOC, nisko Fe, nizak C:N (N>C), respiratorna DN do NO_2^- zatim anamoks	Slično denitrifikaciji

2.3 Varijabilnost $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ u podzemnoj vodi

2.3.1 Nitrati poreklom iz đubriva

Heterogenost geohemijskih uslova, izvora azota, kretanja podzemnih voda, zastupljene poljoprivredne prakse, uzrokuje značajan opseg izotopskog potpisa $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ u podzemnoj vodi ispod poljoprivrednih površina od $-8,3$ do $+65,5\%$ (Nikolenko i sar., 2018). N poreklom iz različitih izvora odlikuje se različitim intervalom $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ vrednosti kao i različitim faktorom obogaćenja, koji se može koristiti za utvrđivanje porekla i relativnog doprinosa NO_3^- izvora njegovom sadržaju u podzemnoj vodi. U podzemnoj vodi usled frakcionacije tokom fizičko-hemijskih ili bioloških reakcija (NH_3 volatilizacija, nitrifikacija, denitrifikacija) menja se izotopski sastav neorganskih đubriva.

Različiti izotopski potpis organskih i neorganskih đubriva, posledica je različitih proizvodnih procesa. Sintetička đubriva, kao što su urea, amonijum-nitrat, kalijum-nitrat (amonijačna i nitratna đubriva), obično se proizvode fiksacijom atmosferskog azota N_2 , koji odlikuju niske vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ od $0 \pm 3 \%$ (Kendall, 1998); Proces proizvodnje neznatno frakcionira izotopski sastav mineralnih đubriva, rezultirajući u niskom opsegu $\delta^{15}\text{N}$ mineralnih đubriva od -8 to $+7\%$ (Kendall, 1998); -6 do $+6\%$ (Xue i sar., 2009); -4 do $+4\%$ (Sharp, 2007). U istraživanjima porekla nitrata u podzemnim vodama ispod poljoprivrednih površina na kojima se koriste mineralna đubriva, ustanovljeno je da su vrednosti $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ od -7 do $+5\%$ (Danielescu i MacQuarrie, 2013) i od $+4,5$ do $+8,5\%$, (Choi i sar., 2007).

Za razliku od sintetičkih đubriva, organska đubriva, kao što su biljni kompost ili tečni ili čvrsti stajnjak, generalno odlikuju više početne vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ i širi opseg izotopskog sastava od $+6$ do $+30 \%$ (Nikolenko i sar., 2018) i od $+2\%$ do $+30 \%$ (Lindebaum, 2012). Razlog povišenih vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ kod životinja je porast za oko 3% sa svakim trofičkim nivoom (Sharp, 2007). Stajnjak obično ima visoke vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ u opsegu $+10$ do $+20 \%$. Fenomen povišenih vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ stajnjaka objašnjava se na dva načina: ekskrecijom izotopski lakšeg $\delta^{14}\text{N}$ preko urina, pri čemu posledično dolazi do akumulacije težeg oblika $\delta^{15}\text{N}$ u rezidualu; i volatilizacijom $\delta^{15}\text{N}$ osiromašenog amonijaka sa posledičnom oksidacijom reziduala (Sharp, 2007; Nikolenko i sar., 2018).

U poređenju sa organskim i neorganskim đubrivima, NO_3^- generisan nitrifikacijom N iz stajnjaka ima više vrednosti $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, jer usled njegovog skladištenja, tretmana i aplikacije, volatilizacija NH_3 uzrokuje značajno obogaćenje $\delta^{15}\text{N}$ u rezidualnom NH_4^+ , pri čemu se dosta preostalog NH_4^+ oksiduje u $\delta^{15}\text{N}$ obogaćeni NO_3^- . Xue i sar. (2009) navodi da su $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti NO_3^- poreklom iz stajnjaka obično u opsegu $+5$ do $+25 \%$, dok Bateman i sar. (2005) navodi opseg od $+10$ to $+22\%$. Widory i sar. (2005) navode širi opseg od $+5$ to $+35\%$ za $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti NO_3^- poreklom iz stajnjaka, koji se objašnjava različitim lokalnim uslovima sredine (vlažnost, temperatura, brzina vetra) koji uslovljavaju volatilizaciju NH_3 , koja direktno utiče na obogaćenje težim izotopom produkovanog NO_3^- . Izotopski potpis NO_3^- poreklom od životinjskih ekskremenata ili kanalizacije se od zemljišnog nitrata može razlikovati, jer je lokalizacija ovakvog zagađenja obično usko vezana za određeno područje i tačkasto zagađenje sa visokim koncentracijama azotnih jedinjenja. Azot iz otpadne vode se obično može razlikovati od đubriva tumačenjem $\delta^{15}\text{N}$, ali je često teško razlikovati

nitrat iz đubriva od zemljišnog nitrata koji je obogaćen u $\delta^{15}\text{N}$ usled denitrifikacije (Lindebaum, 2012). U tabeli 2.4 dat je prikaz $\delta^{15}\text{N}$ (‰) vrednosti mineralnih đubriva koja se koriste u Srbiji.

Tabela 2.4 N izotopski potpis mineralnih đubriva koja se koriste u Srbiji (Miljević i sar., 2012)

Đubrivo	N (%)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
N-18 UREA	48,9	-0,8
N-19 KAN	27,6	1,0
N-20 NPK	21,5	0,5

2.3.2 Nitrati poreklom iz zemljišta

Nitrat prirodnog, zemljišnog, porekla predstavlja produkt bakterijske dekompozicije organske materije zemljišta (biljni i životinjski ostaci). Organski zemljišni azot može biti značajan izvor nitrata i amonijaka u podzemnoj vodi (Kendall i Aravena, 2000). Ukoliko postoje rezerve zemljišnog azota nastalog mineralizacijom organske materije, pri čemu su potrebe biljaka zadovoljene, zemljišni azot neće biti usvojen i postoji mogućnost mešanja ovog azota i azota poreklom od aplikacije đubriva u podzemnoj vodi. Zemljišni NO_3^- je obogaćen težim izotopom ^{15}N usled odvijanja procesa denitrifikacije. NO_3^- poreklom iz zemljišnog azota često je teško razlikovati od NO_3^- poreklom iz đubriva ako se determinacija vrši samo na osnovu ^{15}N vrednosti, jer se njegov opseg preklapa sa vrednostima karakterističnim za đubriva i ljudski/životinjski ekskrement (Lindebaum, 2012). $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ iz zemljišnog NO_3^- je u opsegu +2‰ i +8 ‰ (Kendall i Aravena, 2000; Choi i sar., 2007; Xue i sar., 2016). Danielescu i MacQuarrie (2013) su utvrdili da se 72 % njihovih uzoraka površinske i oksične podzemne vode našlo u preklapajućem intervalu +3 do +5 ‰. Ovo je indikacija da detektovane koncentracije mogu biti posledica upotrebe nitrifikovanih amonijačnih đubriva ili prisustva zemljišnog nitrata organskog porekla.

2.3.3 Nitrati poreklom iz komunalne otpadne vode

Ukoliko postoji simultana pojava upliva neprečišćenih kanalizacionih voda i aplikacija stajnjaka, može biti teško odrediti tačno poreklo nitrata u podzemnoj vodi. Otpadna voda iz domaćinstva odlikuje se $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ u opsegu +4 do +19‰ (Xue i sar., 2009). Mnoga istraživanja su pokazala sličan opseg $\delta^{15}\text{N}$ za stajsko đubrivo i kanalizaciju +3 do +25 ‰ (Di Lorenzo i sar., 2012) i +8 do +18‰ (Vitòria i sar., 2008).

2.3.4 Nitrati poreklom iz atmosferskih padavina

Količina azota koja se infiltrira od atmosferskih padavina potiče od antropogenih izvora, od volatilizacije NH_3 , nitrifikacije i denitrifikacije u zemljištu. Vrednosti izotopskog potpisa su veoma prostorno varijabilne, usled heterogenosti izvora. Nazagađen vazduh ima $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti za NH_3 i NO_3^- od $-10 \pm 2,6 \text{ ‰}$ i $-9,3 \pm 3,5 \text{ ‰}$ respektivno (Hübner, 1986). Amonijak poreklom iz seoskih dvorišta NH_3 , ima vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ od $+25 \text{ ‰}$, NO_x iz automobilskih izduvnih gasova $\sim +3,7$ dok je $\delta^{15}\text{N}$ iz fumarola iz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ veoma nizak -31 ‰ (Hübner, 1986). $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ sastav kišnice je viši od koegzistirajućeg $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$, za nekoliko promila (Sharp, 2007). $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ izotopski potpis kišnice varira između -10 i $+7 \text{ ‰}$, bazirano na različitim studijama (Sharp, 2007), $-11,8 \text{ ‰}$ i $+11,4 \text{ ‰}$ u istočnoj Kanadi (Savard i sar., 2010) i $-10,2$ i $-4,4$ u centralnoj Kini (Li i sar., 2007).

Sumarno navedeni opsezi za $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ u vodi poreklom iz različitih izvora su od: neorganskih/mineralnih đubriva -8 do 7 ‰ , kišnice -12 do 11 ‰ , organskih đubriva $+6$ do $+30 \text{ ‰}$, zatim $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ nastao oksidacijom zemljišne organske materije $+3$ do 8 ‰ , poreklom iz stajnjaka od $+5$ do $+35 \text{ ‰}$ i komunalne otpadne vode $+3$ do $+25 \text{ ‰}$. Najniže vrednosti su karakteristične za mineralna đubriva, oksidaciju organske materije zemljišta, kišnicu, respektivno, dok su najviše vrednosti karakteristične za uticaj stajnjaka ili otpadnih voda iz domaćinstva, čiji se opsezi mogu preklapati.

Nitrat poreklom iz precipitacije, sintetičkih đubriva i iz nitrifikacije redukovanih oblika N u đubrivima, pokazuju sličan opseg $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ (-5 do $+5 \text{ ‰}$), izvori se mogu razlikovati ispitivanjem $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ vrednosti (Zhang i sar., 2014). Vrednosti $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ su obično između $+20$ i $+70 \text{ ‰}$ u precipitaciji, između $+17$ i $+25 \text{ ‰}$ u sintetičkim nitratnim đubrivima i niži od $+15 \text{ ‰}$ u nitrifikaciji redukovanih N đubriva (Silva i sar., 2002; Bateman i Kelly, 2007). Vrednosti $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ i $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ za različite izvore prikazani su u tabeli 2.5.

$\delta^{15}\text{N}$ vrednosti za NO_3^- uslovljava proces frakcionacije, koji se odvija tokom denitrifikacije ($\epsilon=5-40 \text{ ‰}$), nitrifikacije ($\epsilon=5-35 \text{ ‰}$) i DNRA (ϵ nepoznato). $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ je takođe pod uticajem nitrifikacije i DNRA kao i mineralizacije ($\epsilon=1 \text{ ‰}$), sorpcije ($\epsilon=1-8 \text{ ‰}$), anamoksa ($\epsilon=4,3-7,4 \text{ ‰}$) i volatilizacije ($\epsilon=25 \text{ ‰}$) (Nikolenko i sar., 2018).

Tabela 2.5 Vrednosti $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ i $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ za različite izvore u podzemnoj vodi (na osnovu podataka iz Nikolenko i sar., 2018)

	Izvor	Opseg $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$
$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$	Organski zemljišni azot	+3 do +8 ‰
	Mineralna đubriva	-8 do +7 ‰
	Organsko đubrivo/stajnjak	+5 do +35 ‰
	Komunalna otpadna voda	+3 do +25 ‰
	Kišnica	-12 do +11 ‰
$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$	Organska materija	+2,4 do 4,1 ‰
	Kišnica	-13,4 do +2,3 ‰
	Mineralna đubriva	-7,4 do 5,1 ‰
	Kanalizaciona voda iz domaćinstva	+5 do +9 ‰
	Organsko đubrivo/stajnjak	+8 do +11 ‰

2.3.5 Faktori koji utiču na nitratnu produkciju/konzumaciju i njihov uticaj na $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ varijabilnost

Značajnost efekta procesa frakcionacije za nitrifikaciju, denitrifikaciju i anamoks zavisi od fizičko-hemijskih uslova hidrogeološkog sistema u kojima se navedeni procesi odvijaju. Koncentracija supstrata, dostupnost elektron donora, koncentracija rastvorenog kiseonika, temperatura, pH i vreme zadržavanja vode navode se kao faktori od najvećeg uticaja na frakcionaciju (Nikolenko i sar., 2018). U istraživanjima Li i sar. (2007), pokazano je da količina supstrata određuje stepen frakcionacije minimizirajući ga u N-ograničenom sistemu i maksimizirajući ga u sistemu sa konstantnim i visokim količinama upliva N jedinjenja. Nitrifikacioni procesi i stepen frakcionacije biće intenzivniji u prisustvu velikih količina NH_4^+ (aplikacija đubriva). Kako se NH_4^+ troši frakcionacija nitrifikacije postepeno se smanjuje. Rivett i sar. (2008) su pokazali da NO_3^- u velikoj koncentraciji može indukovati završetak denitrifikacije na nivou generisanja N_2O . Granična koncentracija za pojavljivanje ovog efekta pokazalo se da je specifična od slučaja do slučaja. Magalhaes i sar. (2003) su dokazali da je povećanje koncentracije nitrata za 0-4 mgN/l promenilo odnos $\text{N}_2\text{O}:\text{N}_2$ od 0,11 do 0,34.

U dosadašnjim istraživanjima, dostupnost elektron donora je najviše diskutovana u smislu efekta frakcionacije procesa denitrifikacije. U istraživanjima Choi i sar. (2003) prikazano je da denitrifikacija nije odlučujući faktor u povećanju $\delta^{15}\text{N}$ u NO_3^- u uslovima niskog sadržaja elektron donora.

Teško je definisati granicu koncentracije kiseonika koja bi striktno razdvojila uslove za odvijanje procesa nitrifikacije od denitrifikacije, jer postoje uslovi kada se simultano mogu odvijati i nitrifikacija i denitrifikacija. Kako bi se determinisala ova dva procesa, potrebno je poznavati obrasce trenda promena koncentracija elektron donora i akceptora i promene pH vrednosti. Različiti autori su identifikovali pojavu denitrifikacije pri različitim vrednostima rastvorenog kiseonika. Feast i sar. (1998) navodi gornju granicu za pojavu denitrifikacije od 0,2 mg/l, dok Dimkić i sar. (2008) navodi da je gornja granica koncentracije rastvorenog kiseonika za odvijanje procesa denitrifikacije 0,5 mg/l. Rivett i sar. (2008), navodi da se denitrifikacija može očekivati ukoliko je koncentracija kiseonika ispod 2 mg/l, dok je prema istraživanjima Baily i sar. (2011) ova granica čak 4 mg/l. Stenstrom i Poduska (1980) navode da je nitrifikacija intenzivna u opsegu koncentracija rastvorenog kiseonika 0,3-4 mg/l.

Koncentracija DOC u vodi je kvantifikovana kao indikator potencijalno dostupnog azota za denitrifikaciju. Rivett i sar. (2008) navode da je u većini akvifera koncentracija rastvorenog organskog ugljenika relativno niska (<5 mg/l). U slučaju da je donor elektrona redukovani sumpor, očekivan je porast koncentracije sulfatnih jona, uz smanjenje koncentracije nitrata (ako su u pitanju miks-anoksični uslovi). Dokazano je da koncentracija DOC opada sa porastom koncentracije sulfatnih jona, što se objašnjava smanjenom solubilnošću DOC u uslovima povećane jonske snage i kiselosti vode (Clark i sar., 2005). Temperatura vode kontroliše mikrobiološku aktivnost i koncentraciju rastvorenog kiseonika u vodi pa sezonske promene mogu uticati na $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ rezultirajući u višim vrednostima faktora obogaćenja u letnjem periodu u akviferu u kom se pojavljuje denitrifikacija, ili nižim vrednostima u podzemnoj vodi gde se pojavljuje nitrifikacija (Nikolenko i sar., 2018).

pH opseg je sledeći uticajni faktor koji uslovljava intenzitet mikrobioloških reakcija i magnitudu frakcionacije. Buss i sar. (2004) navode da je optimalni opseg za nitrifikaciju je 6,5-8, dok se brzina reakcija značajno smanjuje pri pH vrednostima manjim od 6 i iznad 8,5. Za proces denitrifikacije, nešto je širi opseg pH 5,5-8,0 ali je usled efekta mikrobiološke adaptacije optimalna vrednost specifična za pojedinačnu lokaciju (Feast i sar., 1998). Za anamoks proces utvrđen je opseg pH vrednosti 6,5 - 9,3 sa optimalnom vrednošću od 8 (Tomaszewski i sar., 2017).

Hidrogeološke karakteristike određuju procese mešanja voda različite starosti i poreklom iz različitih izvora. Stoga je za razmatranje N izotopskog potpisa neophodno sveobuhvatno sagledati karakteristike ispitivanog akvifera u smislu: rasprostiranja hidrogeoloških slojeva po dubini, obim rasprostiranja zatvorenih ili otvorenih zona akvifera, hidrauličkih veza i prihranjivanja podzemnih voda. Ukoliko se ispituje varijacija izotopskog potpisa ispod poljoprivrednih površina, neophodno je poznavati zastupljenu poljoprivrednu praksu i način korišćenja zemljišta. Na oranicama gde je praksa zaoravanje useva ili ostavljanje rezidua tokom zimskog perioda, neophodno je razmatranje sezonske dinamike izvora NO_3^- (Nikolenko i sar., 2018). Za određivanje N unosa u akvifer ispod poljoprivrednih površina sa intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom i đubrenjem, važno je uzeti u obzir procese transformacije N ciklusa (mineralizaciju i nitrifikaciju zemljišne organske materije tj. žetvenih

ostataka) (Savard i sar., 2010). Izotopski sastav NO_3^- u podzemnoj vodi može biti pod značajnim uticajem mineralizacije N đubriva inkorporiranih u zemljišnu organsku materiju pre više decenija (Sebilo i sar., 2013).

Od mikrobioloških i fizičko-hemijskih procesa koji utiču na sastav $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ izotopa u podzemnoj vodi, najviše vrednosti daje proces denitrifikacije. Suprotno, nitrifikacija je odgovorna za pojavu nitrata sa $\delta^{15}\text{N}$ potpisom 5-35 ‰ nižim $\delta^{15}\text{N}$ od inicijalnog amonijum jona NH_4^+ . Za ispitivanje varijabilnosti $\delta^{15}\text{N}$ izotopa u podzemnoj vodi, veoma je važno uzeti u obzir mogućnost mešanja vode različitog porekla i uticaj različitih faktora okruženja na intenzitet transformacionih procesa, jer oni mogu dovesti do promene u izotopskom potpisu inicijalnog N polutanta.

2.4 Varijabilnost $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ u podzemnoj vodi

Obim zabeleženih podataka o distribuciji $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ u podzemnoj vodi ispod poljoprivrednih površina znatno je skromniji u odnosu na podatke o nitratima. U objavljenim naučnim istraživanjima pokazano je da je opseg $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ u akviferima od -8,5 do +23,8‰ (tabela 2.5), znatno uži od opsega $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ (Kendall 1998; Sharp, 2007; Nikolenko i sar., 2018). Uopšteno se smatra da su organska đubriva, stajnjak, kanalizacija i otpadne vode iz postrojenja za prečišćavanje glavni antropogeni izvori NH_4^+ jona u podzemnoj vodi ispod poljoprivrednih površina. Kišnica i organska materija zemljišta mogu takođe značajno doprineti povećanju NH_4^+ koncentracije u podzemnoj vodi (Hinkle i sar., 2007).

2.4.1 Amonijum jon poreklom iz zemljišta

Priliv amonijum jona koji potiče od dekompozicije organske materije u zemljištu i sedimentu, može takođe uticati na izotopski potpis $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$, u podzemnoj vodi. $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$, u zemljištu i sedimentu obično se razlikuje samo za $\pm 1\%$ (Kendall, 1998) od $\delta^{15}\text{N}$ ukupnog organskog azota u istim uzorcima, jer je efekat frakcionacije tokom mineralizacije organske materije mali. Norrman i sar. (2015) su utvrdili da je u podzemnoj vodi u Vijetnamu detektovan NH_4^+ sa izotopskim potpisom od +2,4 do +4,1‰ poticao iz površinskog sloja treseta. U istraživanjima Hinkle i sar. (2007) utvrđeno je da su veoma visoke koncentracije NH_4^+ od 38 mgN/l u podzemnoj vodi u SAD, sa izotopskim potpisom $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ od +2,5 - +3,9 ‰ verovatno poreklom od mineralizacije organskog N. Böhlke i sar. (2002) su ukazali da su vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ od +2‰ do +7‰ iz NH_4^+ poreklom iz organske materije koja je prekrivala karstni akvifer. Zabeležen je opseg $\delta^{15}\text{N}$ od +2,5 do +3,9 ‰ u NH_4^+ u dubokim akviferima poreklom iz mineralizacije organskog N (Lingle, 2013).

2.4.2 Amonijum jon poreklom iz đubriva

Povišene vrednosti $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ u podzemnoj vodi ispod poljoprivrednih površina na kojima se aplikuje stajnjak, su obično znatno više u odnosu na akvifere iznad kojih se aplikuje mineralno

đubrivo. U cilju identifikacije porekla detektovanog NH_4^+ u podzemnoj vodi, često se primenjuje komparacija $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ vrednosti različitih izvora zagađenja sa izotopskim potpisom $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ u uzorcima podzemne vode (Nikolenko i sar., 2018). Mineralna đubriva obično imaju $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ vrednosti od 0‰ ili manje. Dostupni podaci iz različitih istraživanja pokazuju sledeće vrednosti: od +2.7‰ do +5.1‰ (Li i sar., 2007); -3.9‰ ($\pm 0.3\%$) (Choi i sar., 2007), -0.91‰ ($\pm 1.88\%$) (Kendall, 1998). Izotopski potpis $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ je za 2,5‰ niži od $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ izotopskog potpisa mineralnih đubriva (Nikolenko i sar., 2018). Smatra se da su više vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ uočene u životinjskom ekskrementu u vezi sa porastom $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti za 3-4 ‰ sa svakim trofičkim nivoom, isparavanjem NH_3 i ekskrecijom lakših izotopa urinom (Sharp, 2007). Inicijalne vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ stajnjaka variraju u opsegu +8‰ i +10‰ za svinjski stajnjak (Vitòria i sar., 2003) i nešto niže za kravliji stajnjak oko +7,4‰ \pm 3,8‰ (Maeda i sar., 2016).

2.4.3 Amonijum jon poreklom iz komunalnih otpadnih voda

U različitim istraživanjima neprečišćenih kanalizacionih voda zabeležene su vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ u opsegu od +5‰ do +9‰ (Cole i sar., 2006), +5.3‰ u Kini (Liu i sar., 2006) i +4.4‰ \pm 4.6‰ u SAD i Kanadi (Robertson i sar., 2012). Ukoliko se zagađenje poreklom iz komunalnih otpadnih voda, kreće u obliku koncentrisanog "oblaka" zagađenja, postoji jasna stratifikacija između slojeva različito obogaćenih NH_4^+ izotopskim vrstama. Usled nitrifikacije u površinskom sloju se obično nalazi veća količina težeg izotopa $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$. U srednjem sloju koegzistiraju NH_4^+ i NO_3^- , gde anamoks reakcije obogaćuju obe vrste jona, dok u donjem sloju ostaje samo NO_3^- atenuiran denitrifikacijom (Clark, 2015).

2.4.4 Amonijum jon poreklom iz atmosferskih padavina

NH_4^+ je dominantna N vrsta u kišnici i odlikuje se negativnim $\delta^{15}\text{N}$ vrednostima (Nikolenko i sar., 2018). Li i sar. (2007) su pokazali da $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ u atmosferskoj vodi varira od -13,4‰ do +2,3‰ u Kini.

Najniže vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ određene su u kišnici, dok su najviše vrednosti uočene za stajnjak i otpadnu vodu iz kanalizacije. Organska materija pokazuje nešto više vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ izotopskog sastava u poređenju sa mineralnim đubrivima i sa kišnicom. Međutim, raspoloživi eksperimentalni dokazi sugerišu da može doći do preklapanja izotopskih potpisa različitih izvora NH_4^+ zbog specifičnosti okoline u određenim područjima.

2.4.5 Izotopski efekti procesa amonijum produkcije/konzumacije

Postojeća istraživanja posvećena ispitivanju $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ varijabilnosti u podzemnim vodama ispod poljoprivrednih površina pokazuju da tokom transporta zagađujućih supstanci unutar hidrogeološkog sistema početne vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ izvora zagađenja mogu biti značajno promenjene usled procesa: mineralizacije, sorpcije, isparavanja, nitrifikacije, anamoksa i disimilatorne redukcije (DNRA). pH, temperatura i količina dostupnog supstrata su do sada najviše ispitivani parametri od uticaja u savremenoj literaturi.

Mineralizacija ili amonifikacija obično prouzrokuju malu frakcionaciju (oko $\pm 1\%$) između zemljišne organske materije i zemljišnog NH_4^+ (Sharp, 2007). Michener i Lajtha (2007) pod terminom mineralizacija podrazumevaju višestepeni proces produkcije NO_3^- iz organske materije. U ovom slučaju, frakcionacija može biti značajna i to u opsegu -35 do 0‰, u zavisnosti od toga koji korak je usvojen kao konačan. Ovakvi rezultati se moraju oprezno razmatrati, jer je ovaj opseg karakterističan za proces nitrifikacije. Nitrifikacija NH_4^+ je dvostepeni proces koji generiše ^{15}N osiromašene produkte i rezultuje u značajnom povećanju $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ vrednosti za oko 30‰ u poređenju sa produkovanim NO_3^- (Nikolenko i sar., 2018). Zbog toga što je oksidacija NO_2^- u NO_3^- brza u prirodnim sistemima, većina N frakcionacije je uzrokovana sporijom oksidacijom NH_4^+ u NO_2^- (Michener i Lajtha, 2007).

Niske vrednosti izotopske frakcionacije su karakteristične za procese NH_4^+ sorpcije/desorpcije na površinama glina i minerala. Prema laboratorijskim istraživanjima NH_4^+ sorbovan iz rastvora na glinama obično je obogaćen u ^{15}N izotopu u odnosu na NH_4^+ koji je ostao u rastvoru (Böhlke i sar., 2006). Sa promenom dubine zemljišnog profila, dolazi do promene u sastavu glina i vode, što uslovljava promenu faktora frakcionacije, indukujući retardaciju ili intenzifikaciju sorpcionih procesa, vodeći respektivno do obogaćenja ili osiromašenja $^{15}\text{N-NH}_4^+$ u podzemnoj vodi (Kendall, 1998). Hübner (1981) je pokazao da je frakcionacija jonske razmene obično u opsegu 1-8 ‰ i da ona zavisi od koncentracije i faktora frakcionacije za izmenu sa mineralima gline.

Volatilizacija je veoma intenzivan proces frakcionacije i odvija se kroz više koraka: 1) ravnotežna frakcionacija između NH_4^+ i NH_3 u rastvoru, i između akvatizovanog i gasovitog NH_3 2) kinetička frakcionacija uzrokovana difuzionim gubitkom ^{15}N osiromašenog NH_3 , pri čemu produkovan NH_3 gas ima niže vrednosti $\delta^{15}\text{N}$, nego preostali NH_4^+ (Nikolenko i sar., 2018). Ukupna dinamika procesa volatilizacije vodi do obogaćenja preostalog NH_4^+ sa $\delta^{15}\text{N}$ vrednostima u opsegu od 25‰ u poređenju sa volatiliziranim NH_3 (Nikolenko i sar., 2018). pH i T imaju značajan uticaj na frakcionaciju.

2.4.6 Faktori koji kontrolišu procese amonijum produkcije/potrošnje i njihov uticaj na $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ varijabilnost

Obim frakcionacije uzrokovana procesima transformacije NH_4^+ zavisi od brojnih faktora životne sredine koji posledično mogu uticati na uočenu dinamiku $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti u NH_4^+ u podzemnim vodama. pH, temperatura, i količina supstrata su najviše diskutovani u dostupnoj literaturi.

pH parametar definiše intenzitet mikrobioloških reakcija ali i intenzitet volatilizacije. Ukoliko su zemljišta bogata karbonatima, alkalne reakcije, volatilizacija NH_3 će biti intenzivna. Pored volatilizacije proces N mineralizacije se takođe intenzivira sa porastom pH. Buss i sar. (2004) navode da je pri vrednostima pH=7, NH_4^+ predominantno sorbiran na površinama glina i na višim vrednostima pH počinje da se sorbira na metalnim hidroksidima i oksihidroksidima (e.g. FeOOH , MnO_2). Temperatura je u direktnoj vezi sa intenziviranjem volatilizacije NH_3 , ali i intenziviranja metabolizma bakterija. Optimalan opseg temperatura za mineralizaciju i nitrifikaciju je oko 20-40°C a za anamoks 30-40 °C .

Opseg $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ vrednosti u podzemnoj vodi su niže i manje varijabilne od $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, što je najverovatnije uzrokovano izraženim sorpcionim afinitetom NH_4^+ jona i značajnim učešćem katjona u procesima oksidacije (Nikolenko i sar., 2018). Životinjski ekskrement i kućni otpad doprinose najvišim vrednostima obogaćenja NH_4^+ u podzemnoj vodi težim izotopom $\delta^{15}\text{N}$. Utvrđeno je da volatilizacija i nitrifikacija dovode do značajne akumulacije $\delta^{15}\text{N}$ u rezidualnom NH_4^+ , za razliku od mineralizacije i sorpcije, koje imaju umeren uticaj na promenu izotopskog sastava. Stepem frakcionacije je određen ambijentalnim uslovima. Podaci o kvantitativnoj alternaciji izotopskog sastava NH_4^+ tokom procesa DNRA još uvek nisu zabeleženi u literaturi.

2.5 Komplementarna analiza bazirana na ispitivanju obrazaca promene koncentracija konzervativnih trasera, indikatora porekla i drugih stabilnih izotopa

Simultano praćenje promena koncentracija NO_3^- , SO_4^{2-} i redukovanog i ukupnog arsena u podzemnoj vodi (As^{3+} i $\text{As}^{3+}+\text{As}^{5+}$) mogu indikovati proces denitrifikacije oksidacijom pirita (Singh i sar., 2018; Verma i Mukherjee, 2018) i odvijanje procesa Feamoks (Weng i sar., 2017). Istovremeno praćenje promena koncentracionih nivoa B (Hyer 2007; Xue i sar., 2009; Nikolenko i sar., 2018;); Cl⁻ (Hyer, 2007; Gasser i sar., 2014;) i Na (Ellis i Bertrand-Krajewski, 2010) se koriste za detekciju antropogenog uticaja (upliva neprečišćenih kanalizacionih voda, primene đubriva/stajnjaka).

Detekcija i kvantifikacija $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti u podzemnoj vodi, često se dopunjuje sa analizama izotopskog obogaćenja drugih izotopa kako bi se razrešila eventualna dvosmislenost i potkrepili zaključci u interpretaciji $\delta^{15}\text{N}$ varijacija, koje se odnose na preklapanje vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ izotopskog potpisa poreklom iz različitih izvora i od različitih procesa. Pregledom literature uočava se da su stabilni izotopi kiseonika, bora, ugljenika, sumpora i stroncijuma najčešće razmatrani u navedene svrhe (Widory i sar., 2004; Hosono i sar., 2014).

2.5.1 Bor kao traser i odabrani indikator uticaja na kvalitet podzemne vode

Amfoterni bor se u prirodi nalazi u obliku borne kiseline ili boratnih minerala (H_3BO_3 ili B(OH)_4^-) (Lindebaum, 2012; Martinelli i sar., 2018). Prirodno poreklo B može biti od mešanja sa

morskom vodom, od rastvaranja peščara i magmatskih stena, ili se može naći u određenim evaporatima kao što je boraks ($(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5[\text{OH}]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$) (Clark, 2015). U ovim slučajevima prirodna koncentracija B je obično vrlo mala, u *ppb* koncentracijama u podzemnoj vodi, ali su različite studije pokazale da postoje značajna variranja u koncentraciji bora u podzemnim vodama. Bor se smatra konzervativnim traserom antropogenog uticaja ukoliko povišene koncentracije u podzemnoj vodi nisu geološkog porekla. Bor se može nalaziti u pepelu, može poticati iz poljoprivrede (aplikacija stajnjaka i neorganskih đubriva). Bor se dodaje mineralnim đubrivima (Ca-borati, boretanolamin) za upotrebu na zemljištima sa niskim sadržajem bora. Kako je B biljni mikronutrijent, postoji mogućnost da je B mineralizovan zajedno sa NH_4^+ . Istovremeno povišene koncentracije B i NH_4^+ mogu ukazivati na njihovo zajedničko poreklo iz kanalizacione, otpadne vode (Lindebaum, 2012). Jedna od najčešćih antropogenih upotreba jedinjenja B je proizvodnja natrijum-perborata ($\text{NaBO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), koji se često upotrebljavaju u vidu pomoćnih sredstava, kao sredstva za beljenje, u deterdžentima, sapunima i pastama za zube. Prilikom primene i dejstva ova pomoćna sredstva se razlažu na vodonik peroksid i neorgansku osnovu, što je najčešće borat ili karbonat, stoga je bor čest konstituent otpadnih voda (Barth, 1998; Kalagasidis Krušić, 2017; Martinelli i sar., 2018). Najčešće sastavne komponente bilderskog bloka u savremenim deterdžentima za mašinsko pranje, čija je osnovna uloga uklanjanje Ca^{2+} i Mg^{2+} iz vode su kombinacija: fosfata, zeolita i tzv. kobildera polikarboksilata, natrijum karbonata i natrijum bikarbonata. Kako su neaktivni punioci: za praškaste deterdžente natrijum-sulfat, za sapune natrijum-sulfat i natrijum-hlorid, u šamponima kao ugušćivači nalaze se natrijum i kalijum hlorid i natrijum sulfat (Kalagasidis Krušić, 2017), korelacija ovih jedinjenja i bora u vodi, može indikovati antropogeni uticaj.

Bor se sorbuje i desorbuje sa minerala gline i Fe(III)-hidroksida. Kako se bor smatra nitratnim komigrantom i inertan je na redoks promene tokom procesa nitrifikacije, denitrifikacije i transporta, koncentracija B i izotopski potpis se koriste kao indikatori procesa mešanja u hidrogeološkom sistemu ali i kao traseri upliva kanalizacionih voda (Kloppman i sar., 2009; Xue i sar., 2009; Martinelli i sar., 2018). U tečnom stajnjaku i septičkim jamama koncentracije B su značajno povišene (Nikolenko i sar., 2018). Visoka koncentracija B praćena niskom koncentracijom NO_3^- je verovatno pokazatelj antropogenog uticaja deterdženata, dok će umerena koncentracija B praćena umerenom koncentracijom NO_3^- verovatno ukazivati na upliv ekskremenata iz otpadnih voda (Widory i sar., 2004). Kada je vrednost $\text{pH} > 8$, bor je dominantno u obliku $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Pri neutralnim pH vrednostima, transport B je dominantno u obliku $\text{B}(\text{OH})_3$. Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("Sl. list SRJ", br. 42/98 i 44/99) dozvoljena koncentracija B u Srbiji je bila 0,3 mg/l (300 $\mu\text{g}/\text{l}$), a usvojenim izmenama Pravilnika ("Sl. glasnik RS", br. 28/2019) maksimalno dozvoljena koncentracija B u vodi za piće je 1 mg/l.

2.5.2 Arsen kao traser i odabrani indikator određenih procesa transformacije

Katjoni arsena su visoko kancerogeni i stoga veoma nepoželjni konstituenti vode za piće, jer čak i u malim dozama može predstavljati ozbiljnu pretnju po zdravlje. Prema klasifikaciji IARC neorganski arsenit (As^{3+}) je svrstan u I grupu kancerogena. Neorganski arsenat (As^{5+}) i organska jedinjenja arsena, kategorisani su kao toksični. Dokazano je da arsen uzrokuje rak kože, pluća i bešike,

dermalne lezije i periferne vaskularne bolesti kod ljudi koji konzumiraju vodu kontaminiranu arsenom (WHO, 2008). Smernica koju je SZO postavila za koncentraciju arsena u vodi za piće je 10 $\mu\text{g/l}$. Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće iz 1987. godine ("Sl. list SFRJ", br. 33/87) dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće iznosila je 50 $\mu\text{g/l}$. Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("Sl. list SRJ", br. 42/98, 44/99 i 28/2019), dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće u Srbiji je 10 $\mu\text{g/l}$. Arsen se obično nalazi u povišenim koncentracijama u reduktivnoj sredini podzemnih voda, gde su niske koncentracije kiseonika (<0,5 mg/l) praćene visokim koncentracijama rastvorenog gvožđa (Fe^{2+}) i mangana (Mn^{2+}) (Kim i sar., 2000). Arsen se u podzemnoj vodi nalazi u obliku neorganskih i organskih kiselina. Neorganski As se nalazi u obliku arsenitne (H_3AsO_3) i arsenatne kiseline (H_3AsO_4). Organski As se retko nalazi u prirodnim vodama (Kiurski-Milošević, 2015). Organski oblici arsena su monometil arsenova kiselina ($\text{H}_2\text{AsO}_3\text{CH}_3$) i dimetil arsenova kiseline ($\text{H}_2\text{AsO}_3(\text{CH}_3)_2$). Arsen je u anoksičnim uslovima podzemne vode prisutan uglavnom u redukovanom obliku arsenita (As^{3+}). As^{3+} je više štetan oblik po zdravlje i teže se uklanja iz vode, u odnosu na As^{5+} . U oksičnim uslovima i pH vrednostima <6,9, arsenat se najčešće nalazi u obliku H_2AsO_4^- i pri višim pH vrednostima u obliku HAsO_4^{2-} . U dominantno redukcionim uslovima i pH vrednostima <9, 2, prisutan je arsenit u obliku H_3AsO_3 (Smedley i Kinniburgh, 2002).

Postoji nekoliko prirodnih izvora arsena u podzemnim vodama. Arsen u sedimentu je, usled izraženog afiniteta prema Fe^{3+} sorbovan na gvožđe-oksihidroksidima i oksidima gvožđa (Fe^{3+}), i osobađa se u vodu, reduktivnim rastvaranjem gvožđa (Berg i sar., 2001). U anoksičnim uslovima, uz dovoljnu količinu organske materije, usled nedostatka SO_4^{2-} jona, sulfat-redukujuće bakterije mogu redukovati Fe^{3+} (iz oksihidroksida) i uticati na oslobađanje As^{3+} . Ako postoji prirodno prisutan povišen nivo organske materije (u sedimentima reka ili akviferima), dekompozicijom se stvaraju anoksični uslovi pri kojima dolazi do rastvaranja oksida gvožđa, što uzrokuje mobilizaciju arsena (As^{3+}) (Berg i sar., 2001; Norman i sar., 2008). U istraživanjima Berg i sar. (2001), detektovana je visoka korelacija ($r=0,7$, $n=64$) između sadržaja arsena i gvožđa u sedimentu. Ukoliko je As u podzemnoj vodi u korelaciji sa NH_4^+ i H_2S , može se reći da je degradacija organske materije povezana sa pojavom As (Kiurski-Milošević, 2015).

Oksidacija arsen-sulfidnih minerala može da bude drugi prirodan izvor arsena. Bikarbonatni joni mogu uticati na proceđivanje arsena do podzemne vode, karbonacijom arsen-sulfidnih minerala (arseno-pirita) (Berg i sar., 2001). Ovaj proces će biti značajan u vodama sa visokim alkalitetom, gde je koncentracija bikarbonata iznad 10-20 mM (610-1220 mg/l). Veza između rastvorenog As^{3+} i HCO_3^- smatra se indirektnom i povezanom sa mikrobnom redukcijom organske materije (CH_2O). U prisustvu sulfidnih jona As se brzo reduktivno konvertuje i precipitira u formi nesolubilnih arsen sulfida (As_2S_3 orpiment i AsS realgar). U anaerobnim uslovima arsen može formirati veliki broj stabilnih sumpornih soli, sa različitim odnosom sumpora i arsena.

2.5.3 Analiza $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti nitrata u podzemnoj vodi

Kombinovana analiza $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{15}\text{N}$ iz NO_3^- može doprineti jasnijoj delineaciji atmosferskih i terestrijalnih izvora NO_3^- , uključujući i potencijalno razdvajanje različitih antropogenih izvora (Xue i sar., 2009). Kendall (1998) navodi da odnos izotopa kiseonika $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- može ukazati da li je N_2O poreklom iz nitrifikacije ili denitrifikacije. Izotopski potpis $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- u podzemnoj vodi može se kretati u opsegu -8,1 do +48 ‰ što odražava varijabilnost NO_3^- izvora (Nikolenko i sar., 2018).

Kvantifikacija $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- može pomoći u delineaciji NO_3^- poreklom iz mineralnih đubriva ili NO_3^- produkovanih nitrifikacijom NH_4^+ ili od organskog N. Uočeno je da mineralna NO_3^- đubriva, koja se proizvode od atmosferskog N_2 imaju $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti približne atmosferskim vrednostima od +23,5‰. Xue i sar. (2009) navode da izotopski sastav $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- mineralnih đubriva može varirati u opsegu +17 do +25‰. Kendall i Aravena (2000) objašnjavaju da je za niže vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ u NO_3^- poreklom iz drugih izvora (sem mineralnih đubriva), odgovoran proces nitrifikacije, u kome se u generisani NO_3^- inkorporira samo jedan atom kiseonika iz vazduha, dok preostala dva potiču iz vode, snižavajući vrednost $\delta^{18}\text{O}$. Izotopski potpis $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- poreklom iz nitrifikacije, računa se prema jednačini 2.6 (Hollocher, 1984):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-} = 1/3 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + 2/3 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Jedn. 2.6}$$

Vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- u opsegu 0 do +6‰ ukazuju na proces nitrifikacije (Böhlke i sar., 2006; Liu i sar., 2006). Vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- produkovanog nitrifikacijom zavisi od niza faktora: 1) usled evaporacije H_2O može biti obogaćena $\delta^{18}\text{O}$ izotopom (Sharp, 2007), 2) stepen inkorporiranja O iz H_2O i O_2 nije tačno 2:1 (npr. više O_2 može biti preuzeto iz atmosferskog O_2 , kada je NH_4^+ ograničene koncentracije (Knöller i sar., 2011), 3) u uslovima niske pH vrednosti može doći do supresije nitrifikacije indukovanjem drugih mikrobioloških procesa koji će konzumirati atmosferski O_2 (Liu i sar., 2006; Xue i sar., 2009).

Izotopi kiseonika se mogu koristiti za praćenje procesa denitrifikacije u podzemnoj vodi, jer $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{15}\text{N}$ postaju istovremeno obogaćeni u preostalom NO_3^- tokom bakterijske denitrifikacije (Kendall, 2000; Sharp, 2007). Nekoliko studija je prikazalo konstantne izotopske odnose obogaćenja ^{15}N u odnosu na ^{18}O koji su indikacija procesa denitrifikacije: 2:1 (Kendall i Aravena, 2000), 1,5:1 (Baily i sar., 2011) i 1,4:1 (Knöller i sar., 2011). Tokom denitrifikacije izotopski potpis rezidualnog $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- postaje obogaćen za 10 ili 8 do 18‰ u poređenju sa produkovanim N_2O (Clark, 2015; Xue i sar., 2009).

Važno je naglasiti da izotopski sastav $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- može biti pod uticajem atmosferskih padavina (Nikolenko i sar., 2018). Choi i sar. (2003) je u svojim istraživanjima prikazao da $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti mogu varirati u intervalu između +30 i +70‰. Visoke vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ karakteristične su za podzemne vode ispod šumskih ekosistema, izvan antropogenog uticaja. Utvrđeno je da su tipične vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ iz NO_3^- poreklom iz nitrifikacije (uključujući vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ iz NO_3^- produkovanih iz NH_4^+ đubriva i precipitacije, NO_3^- produkovan iz zemljišnog N i NO_3^- produkovan iz stajskog đubriva i kanalizacione vode) niže nego vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ u NO_3^- poreklom iz precipitacije i NO_3^- od mineralnih đubriva (Nikolenko i sar., 2018).

2.5.4 Analize izotopa ugljenika i sumpora u podzemnoj vodi

Ukoliko uslovi u podzemnoj vodi odgovaraju odvijanju procesa denitrifikacije, najčešće se denitrifikacija odvija uz oksidaciju organske materije ili redukovanih oblika sumpora (poglavlje 2.2.5). Uobičajeno je, u naučno-istraživačkoj praksi, ukoliko je uočen proces denitrifikacije potkrepiti dokaze o N izotopima u podzemnoj vodi, dodatnim određivanjem izotopskog potpisa $\delta^{13}\text{C-DIC}$ i $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ sa ciljem utvrđivanja koji tip denitrifikacije upravlja redukcijom nitrata. Dodatne izotopske analize, omogućavaju razlikovanje dva glavna puta denitrifikacije koji su uočeni u akviferima: heterotrofna denitrifikacija (izvor C je organski ugljenik) i autotrofna denitrifikacija (u kojoj se koristi: gvožđe oksidacionog stanja nula, Fe^{2+} , elementarni sumpor ili redukovani sumpor kao elektron donori (Hosono i sar., 2014). U slučaju odvijanja heterotrofne denitrifikacije očekivano je smanjenje $\delta^{13}\text{C-DIC}$ i porast $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$. $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti DIC poreklom iz organske materije su negativnije nego vrednosti DIC poreklom od neorganskih izvora, stoga je smanjivanje vrednosti $\delta^{13}\text{C-DIC}$ uzrokovano prirodno $\delta^{13}\text{C}$ izotopski osiromašenim organskim izvorom ugljenika u odnosu na rastvoreni neorganski ugljenik (karbonat, bikarbonat) (Nikolenko i sar., 2018). Reakcija denitrifikacije uz oksidaciju organske materije generiše CO_2 koji ima $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti približne $\delta^{13}\text{C}$ vrednostima u rastvorenom DIC, a to je $\delta^{13}\text{C}$ u opsegu -25 do -29 ‰ (vrednosti ^{13}C za organski ugljenik) (Wassenaar i sar., 1991), dok je za karbonatne minerale karakteristična vrednost $\delta^{13}\text{C} +0,4\text{‰}$ (Aravena i Robertson, 1998). Naknadnim rastvaranjem karbonatnih minerala, može se ublažiti efekat velikog osiromašenja $\delta^{13}\text{C}$ u CO_2 nastalom oksidacijom organskog ugljenika. Mešanjem jednakih količina CO_2 poreklom iz oksidacije organskog i neorganskog ugljenika nastaje DIC sa $\delta^{13}\text{C}$ vrednostima približno -13‰ (Aravena i Robertson, 1998). U akviferu ove vrednosti mogu biti ublažene rastvaranjem karbonatnih minerala koji imaju viši izotopski potpis ugljenika. Proces rastvaranja karbonatnih minerala je često indukovano snižavanjem pH vrednosti, što je posledica hidrogenizacije vode, usled piritne oksidacije. Aravena i Robertson (1998) su pripisali smanjenje $\delta^{13}\text{C-DIC}$ vrednosti (od -1,9 do -8,6‰) u podzemnoj vodi procesu denitrifikacije, čija pojava je bila evidentna po značajnom porastu $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vrednosti (od +6,4 do +58,3‰) u plitkom zagađenom akviferu (6m od površine terena) u Kanadi. Hosono i sar. (2014) su povezali povišene vrednosti izotopa $^{13}\text{C-DIC}$ (+8‰) u podzemnoj vodi ispod Kumamoto oblasti u Japanu sa pojavom metanogeneze.

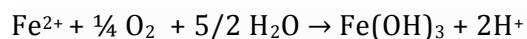
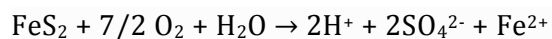
Ukoliko se simultano u podzemnoj vodi može detektovati Fe^{2+} i porast SO_4^{2-} praćen opadanjem koncentracije NO_3^- , indikovano je proces NO_3^- redukcije uz oksidaciju piritu (Aravena i Robertson, 1998). Tumačenje ovog procesa može biti kompleksno, ukoliko je prisutan dodatni izvor sulfata ili redukcioni uslovi u kojima će se redukovati nastali sulfat. Takođe, odsustvo Fe^{2+} katjona, ne znači da gvožđe-sulfidi nisu oksidovani, jer i samo Fe^{2+} može dalje redukovati nitrat, a zatim se oksidovano u Fe^{3+} obliku taložiti u obliku oksihidroksida ili amorfnih gvožđe hidroksida (Aravena i Robertson, 1998; Rivett i sar., 2008). Fe^{2+} će se akumulirati, samo u slučaju kada je NO_3^- kompletno potrošen. Moguće je i da se simultano odvijaju procesi oksidacije organske materije i oksidacije piritu (Korom, 1992; Aravena i Robertson, 1998). Iako se smatra da otpadna, kanalizaciona voda sadrži velike količine lako razgradljivog organskog ugljenika, koji se može smatrati pogodnim donatorom elektrona za denitrifikaciju, nekoliko studija je pokazalo da se tokom oksidacije efluenta u nezasićenoj zoni, biodegradacija ugljenika odvija slučajno ili pre oksidacije amonijum jona (Aravena

i Robertson, 1998). Stoga dobro oksidovan efluent, bogat nitratima, obično sadrži male količine DOC, koje su neznatno više od prirodnog nivoa u podzemnoj vodi, samim tim nedovoljne i nedostupne za dalje mikrobiološki posredovane reakcije. U ovom slučaju drugi donori elektrona (iz sedimenta akvifera) stupaju u oksido-redukzione reakcije, ukoliko dođe do pojave denitrifikacije. Robertson i Aravena (1998) u svojim istraživanjima pokazuju da je vrednost ^{34}S karakteristična za SO_4^{2-} iz kanalizacionog efluenta $+7,6\%$, dok je ^{18}O iz SO_4^{2-} $+6,1\%$. Pirit ima vrednost $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} od $-4,5\%$ (Aravena i Robertson, 1998). Ukoliko je sulfat generisan oksidacijom sulfidnih minerala, vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ treba da budu približno jednake. Metalni sulfidi (pirit) produkovani u redukcionoj sredini su osiromašeni u ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} \ll 0\%$), u odnosu na sulfate iz drugih izvora. Oksidacijom pirita, raste kiselost sredine, što može uzrokovati rastvaranje karbonatnih minerala i povećanje koncentracije DIC što će pomeriti vrednost $\delta^{13}\text{C}$ prema vrednosti karakterističnoj za minerale. Autotrofna denitrifikacija uz pomoć oksidacije FeS_2 , produkuje SO_4^{2-} , koji je osiromašen u $\delta^{34}\text{S}$ izotopu, jer je sumpor u mineralima sulfida obično okarakterisan nižim vrednostima $\delta^{34}\text{S}$ u poređenju sa sadržajem u sulfatima u zemljinoj površini. Istraživanja različitih autora potvrđuju trend promena: smanjenje $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} vrednosti od $+10$ do -20% i od $+10$ do -10% praćeno porastom izotopskog potpisa NO_3^- , kao rezultat progressa autotrofne denitrifikacije (Knöller i sar., 2005; Otero i sar., 2009).

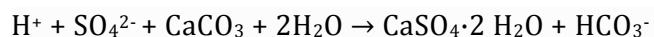
Dok je opadanje u vrednostima $\delta^{13}\text{C}$ -DIC ili u $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} u podzemnoj vodi znak heterotrofne ili autotrofne denitrifikacije, respektivno, njihov porast je dokaz bakterijskih procesa koji se obično pojavljuju u anaerobnim uslovima nakon denitrifikacije (denitrifikacija→sulfat redukcija→metanogeneza) (Korom, 1992).

Sulfat u podzemnoj vodi koji cirkuliše kroz sedimentne stene može biti prirodnog porekla od disolucije rastvorljivih sulfatnih minerala, oksidacije i rastvaranja redukovanih sumpornih minerala, ili iz širokog spektra organskih i neorganskih atmosferskih i terestrijalnih izvora, čiji se uticaj kombinuje prilikom prihranjivanja akvifera (Moncaster i sar., 2000). U istraživanjima izotopskog potpisa ^{34}S - SO_4^{2-} Moncaster i sar. (2000) su pokazali karakterističan opseg od -14 do -15% i do čak -28% za sulfat poreklom iz pirita.

Gips se može pojavljivati sporadično, kao sekundarni deposit u okviru gvožđevitih oksidativnih horizonata koji obuhvataju limonit, ferihidrat i jarosit (Moncaster et al., 2000). Veza između gipsa i horizonata rastvaranja je u vezi sa oksidativnom disolucijom pirita i generisanjem sulfata koji snižava pH vrednost vode, prema sledećim reakcijama:



Kada dođe do krečnjaka, ovaj rastvor postaje zasićen Ca^{2+} katjonima do gipsa:

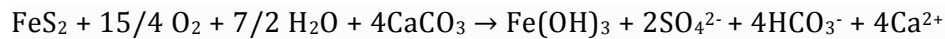


Pojava ovog procesa se potvrđuje skoro identičnim vrednostima izotopa sumpora u sulfatima iz gipsa ($-15,2\%$) i iz pirita ($-15,4\%$). Pošto je frakcionacija beznačajna između oksidacije pirita do sulfata, formirani gips zadržava originalni izotopski sastav pirita (Moncaster i sar., 2000). Ukoliko se pojavljuje proces sulfat redukcije, smanjenje koncentracije sulfata je praćeno obogaćenjem preostalih sulfata težim izotopom ^{34}S , gde izotopski potpis preostalih sulfata iznosi do $+30\%$ (Bottrell i sar., 2000; Moncaster i sar., 2000), dok je prema istraživanjima Hosono et al. (2014),

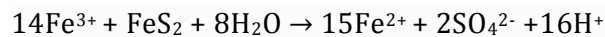
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

zabeležen porast $\delta^{34}\text{S}$ prilikom redukcije sulfata za do 20‰. Ukoliko se odvija autotrofna denitrifikacija očekivano je smanjenje $\delta^{34}\text{S}$ praćeno povećanjem vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ (Hosono i sar., 2014). U istraživanjima Moncastera i sar. (2000) antropogeni sulfat je imao vrednosti $^{34}\text{S} + 2,5 \text{ ‰}$.

Interakcija podzemne vode i matriksa stene koja je prisutna u akviferu gde oksidacija pirita u krečnjaku dovodi do sekundarno oksidovanih minerala gvožđa, tako da se ukupan bilans piritne oksidacije kiseonikom može predstaviti sledećim reakcijama (Moncaster i sar., 2000):



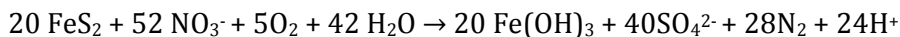
Ukoliko se pirit oksiduje trovalentnim gvožđem, odvija se sledeća reakcija:



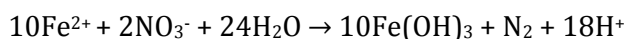
Oksidacija pirita uz redukciju nitrata (koga ima u velikim količinama ispod poljoprivrednih površina), može biti bakterijski posredovan proces i očekuje se da će se odvijati prema reakciji:



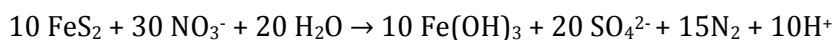
U ovoj reakciji dolazi do potrošnje H^+ katjona, stoga se smatra da ova reakcija nije izvodljiva u karbonatnim akviferima, gde je $\text{pH} > 7$ (gde su H^+ joni potrošeni na rastvaranje krečnjaka) (Moncaster i sar., 2000). Nitrat redukcija piritnom oksidacijom može biti izvodljiva ako se Fe^{2+} generisan u reakciji oksiduje rastvorenim O_2 , što daje ukupnu reakciju.



Bakterijska oksidacija gvožđa redukcijom nitrata dešava se prema sledećoj stehiometrijskoj jednačini (Straub i sar., 1996):

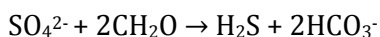


što daje zbirnu reakciju:



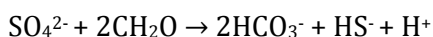
Pojava navedenih reakcija se može očekivati u okviru mikroniša, gde je konzumacija protona rastvaranjem karbonatnih minerala inhibirana a protoni su dostupni iz $\text{Fe}(\text{II})$ oksidacije (Moncaster i sar., 2000). Ove dve reakcije proizvode H^+ jone, snižavajući pH vrednost, što može lokalno prevazići puferski kapacitet konzumacije H^+ jona rastvaranjem karbonata.

Primer jonsko molekulske net jednačine sulfat redukcije je:



Ova reakcija može da se odvija heterotrofno u anaerobnim akviferima u prisustvu rastvorenih organskih jedinjenja (Hosono i sar., 2014). Kao što važi za $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, na isti način se i $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ obogaćuje težim izotopom u ovoj reakciji.

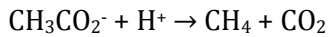
Disimilatrna redukcija sulfata predstavlja polovinu ili više ukupne mineralizacije organskog ugljenika u mnogim sredinama i može se predstaviti sledećom reakcijom:



Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Generisani HS⁻ je geohemijski veoma relevantan zbog učestvovanja u precipitaciji metalnih sulfida i izraženog potencijala za reoksidaciju. Kompleksna hemija azota u podzemnim vodama u direktnoj je vezi sa ciklusom kruženja sumpora i gvožđa, koji su povezani sledećim reakcijama.

Bakterijska metanogeneza je sledeća značajna anaerobna reakcija koja vodi do frakcionacije stabilnih izotopa u anaerobnim akviferima. Odvija se prema reakciji:



Produkovani CH₄ je obogaćen izotopski lakšim ¹²C, za razliku od CO₂ u koji se, kako se reakcija nastavlja, inkorporira teži ¹³C oblik, što doprinosi porastu δ¹³C u podzemnoj vodi (Hosono i sar., 2014). Ove reakcije se često dešavaju nakon denitrifikacije i obično se i mogu utvrditi, tamo gde je denitrifikacija potvrđena (Korom, 1992). δ¹³C u DIC može biti pod uticajem: 1) oksidacije organske materije 2) rastvaranja karbonatnih minerala 3) razmene sa atmosferskim ugljen-dioksidom 4) fotosintetskom aktivnošću (na površini) (Hosono i sar., 2014). Proces 2) i 3) su najznačajniji faktori porasta δ¹³C do blizu 0‰. Proces 1) dovodi do porasta HCO₃⁻ koncentracije i smanjenja δ¹³C do oko -27‰. U istraživanjima Hosono i sar. (2014), podaci su tumačeni tako da je podrazumevano da voda iz reke ima najniži sadržaj organskog ugljenika, pri čemu je smatrano da se količina organskog ugljenika povećava sa vremenom i povećanjem dubine perkolacije (Hosono i sar., 2014). U istim istraživanjima sulfat iz rečne vode je imao uzak opseg vrednosti δ³⁴S od +3- +12‰, pri čemu su vrednosti δ³⁴S u podzemnoj vodi bile u opsegu 0 do +60‰, ukazujući na procese sa izraženom frakcionacijom. Sulfat koji je imao δ³⁴S vrednosti <5‰, smatra se da je poticao iz oksidacije sulfidnih minerala. Prema istim istraživanjima vrednosti δ³⁴S sulfata u rečnoj i izvorskoj vodi su bile u opsegu +8-+12‰. Neki od ovih uzoraka, koji su imali i povišene koncentracije nitrata, ukazuju na uticaj agrohemikalija. Stoga je pokazano da je opseg δ³⁴S SO₄ od 8-10‰ posledica mešanja uticaja prirodnog i antropogenog porekla. Sulfat redukcija i metanogeneza su heterotrofne mikrobiološki posredovane reakcije i mogu biti značajno zastupljene samo u akviferima sa značajnim količinama organske materije koja je esencijalna za odvijanje ovih reakcija.

Očigledno je da dodatne analize δ¹³C-DIC i δ³⁴S-SO₄²⁻ u podzemnoj vodi mogu doprineti identifikaciji određenih hidrogeohemijskih procesa (denitrifikacije, DNRA, sulfat-redukcije i metanogeneze) u akviferu i njihovog intenziteta. Posebno je korisno merenje ovih izotopa u eksperimentalnim studijama u slučajevima kada postoji indikacija za odvijanje procesa denitrifikacije, jer će ovakav pristup omogućiti ne samo da se odredi koja vrsta denitrifikacije se odvija već i da li postoje drugi bakterijski procesi koji prate denitrifikaciju u podzemnoj vodi koja je znatno osiromašena kiseonikom.

Svestranost analize stabilnih izotopa omogućava sveobuhvatan uvid u transport i transformaciju NO₃⁻, NH₄⁺ i N₂O u podzemlju: od izučavanja relativnog doprinosa različitih N izvora (korišćenjem razlike između njihovih izotopskih signala) do identifikacije simultanog pojavljivanja reakcija N ciklusa i fizičko-hemijskih procesa koji utiču na izotopski sastav N vrsta. Ovakva informacija je od posebnog značaja za održivo upravljanje podzemnim vodama u oblastima koje su pod uticajem poljoprivrednih aktivnosti i gde se može očekivati evidentiranje negativnih efekata usled azotnog zagađenja.

2.6 Uticaj povišenih koncentracija azota u vodnim telima na ekološke i zdravstvene probleme

Još od 1970.-ih godina, postalo je jasno da povišene koncentracije nitrata u podzemnoj vodi predstavljaju veoma rasprostranjen zdravstveni i ekološki hazard, što je evidentirano u brojnim izveštajima evropskih zemalja o zagađenju podzemnih voda nitratima (Dimkić i sar., 2008; EEA, 2018). Procenjeno je da je 70-80% nitrata u površinskim i podzemnim vodama u Engleskoj poljoprivrednog porekla (Defra, 2002). Difuzno zagađenje voda usled intenzivne poljoprivredne proizvodnje od sredine 20-og veka, je uglavnom smatrano glavnim kontributorom povišenih koncentracija azotnih jedinjenja u vodama. Pored aplikacije đubriva na bazi azota, neregulisani kanalizacioni ispusti kao i curenje kanalizacije, postojanje septičkih jama, aplikacija mulja od prerade otpadnih voda, kao i stajnjaka na površinu zemljišta, predstavljaju značajne izvore povišenih koncentracija azotnih jedinjenja u podzemnim vodama.

Prihranjivanje površinskih voda podzemnim vodama sa povišenim koncentracionim nivoima nitrata, kao i spiranje nutrijenata sa poljoprivrednih površina, može indukovati proces eutrofikacije u akvatorijama, utičući štetno na biodiverzitet, sisare, ptice i populaciju riba, proizvodnjom toksina i redukovanjem koncentracionih nivoa rastvorenog kiseonika (Pastén-Zapata i sar., 2014). Eutrofikacija predstavlja prirodni odgovor vodenih ekosistema na povećano prisustvo nitrata i fosfatnih soli, što rezultuje povećanom primarnom proizvodnjom, odnosno produkcijom akvatičnih biljaka. Povećana produkcija akvatičnih biljaka rezultuje povećanim sadržajem organskih materija, koje se bakterijski razlažu, produkujući neprijatne mirise, trošeći raspoloživi kiseonik, utičući na razvoj drugih vodenih organizama. Utvrđeno je da i relativno niske koncentracije N oko 4,4-8,8 mgNO₃/l (1-2 mgN/l) mogu pokrenuti eutrofikaciju u oligotrofnim površinskim vodama (Rivett i sar., 2008). U sredinama bogatijim nutrijentima, koncentracije fosfora predstavljaju limitirajući faktor eutrofikacije.

Povišene koncentracije azota u akviferima su indirektni izvor emisije azot-suboksida (N₂O), veoma potentnog gasa staklene bašte, koji se produkuje kao obligatni intermedijer u reakcijama denitrifikacije, ili kao sporedni produkt nitrifikacije. Oko 60% od ukupno prisutnog N₂O u atmosferi je prirodnog porekla. Prirodna emisija N₂O javlja se u okviru ciklusa azota, koji podrazumeva cirkulaciju azotnih specija između atmosfere, biljaka, životinja, i mikroorganizama (u zemljištu i vodi), u kojem azot menja oksidaciona stanja od -3 do +5, uključujući i stanje +1 (azot-suboksid). Smatra se da je povišena koncentracija N₂O posledica antropogenih aktivnosti. Najvažniji antropogeni izvori su poljoprivreda (aplikacija mineralnih, organskih đubriva i stajnjaka), spaljivanje biljnih rezidua, sagorevanje goriva, upravljanje otpadnim vodama i industrijski procesi. Molekuli N₂O perzistiraju u atmosferi u proseku 114 godina i ovaj gas se smatra 300 puta potentnijim gasom staklene baste u odnosu na ugljen-dioksid (USEPA, 2018). 77% od ukupne emisije N₂O u 2016. godini u Sjedinjenim Američkim Državama generisano je iz poljoprivrednih izvora (USEPA, 2018). N₂O se uklanja iz atmosfere apsorbovanjem od strane bakterija, hemijskim reakcijama ili pod dejstvom ultraljubičastog zračenja.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Zdravstveni problemi usled konstantnog unošenja hrane bogate azotnim jedinjenima i vode sa povišenom koncentracijom jedinjenja azota dugo su razmatrani i dobro dokumentovani (Canter, 1997; Wolfe i Patz, 2002; Almasri i Kaluarachchi, 2004; Camargo i Alonso, 2006; IARC, 2010; PSEP, 2018;). Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer* IARC) klasifikuje nitrata i nitrite u grupu 2A (vol. 94) kao "verovatno kancerogene za ljude" koji bi pod određenim uslovima* mogli dovesti do formiranja poznatih karcinogenih kao što su N-nitrozojedinjenja [IARC, 2010]. **nitrat ili nitrit uneti ingestijom u uslovima koji rezultiraju endogenom nitrozacijom.*

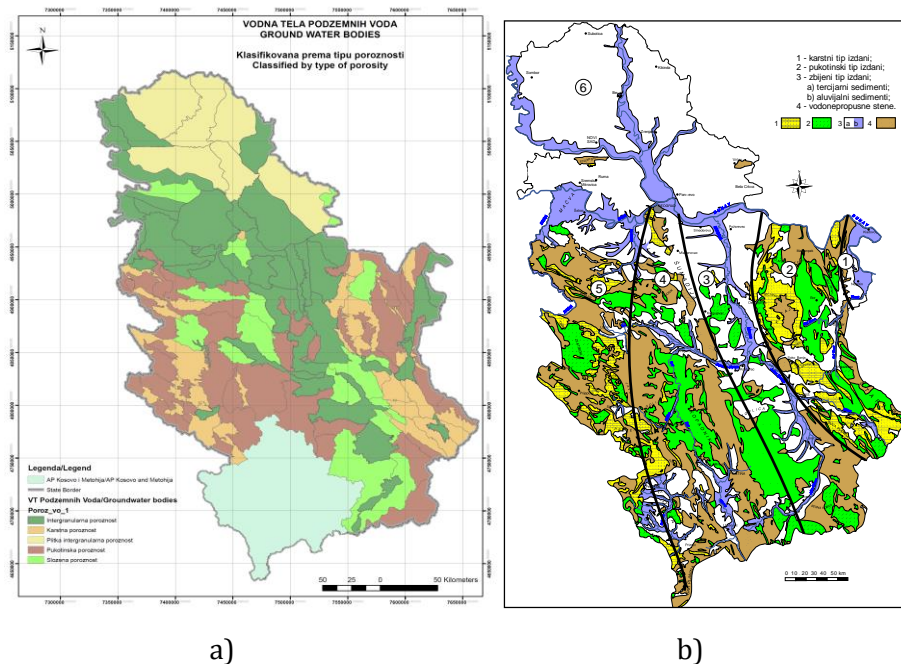
Ingestija nitrata i nitrita može rezultirati endogenim generisanjem karcinogenih N-nitrozo jedinjenja u prisustvu nitrozabilnih prekursora, koji se mogu naći u mesu, ribi i opijatima (IARC, 2010). Štetan uticaj nitrita se ispoljava na isti način, bez obzira na to da li je nitrit unesen ingestijom ili inhalacijom u obliku nitrita, ili je produkovan *in vivo* iz nitrata (IARC, 2010). Najviše diskutovano oboljenje izazvano povišenim koncentracionim nivoima nitrata u vodi za piće je methemoglobinemija. Methemoglobinemija je hematološki poremećaj koji se javlja kada eritrociti sadrže više od 1 % methemoglobina. Methemoglobin je oblik hemoglobina koji ne može aktivno da veže kiseonik, i na taj način izaziva hipoksiju tj. sprečava normalno snabdevanje organa kiseonikom. U prisustvu nitrita hemoglobin prelazi u methemoglobin, koji se kod odraslih ljudi uz pomoć enzima prevodi u hemoglobin, za razliku od novorođenčadi, kod kojih usled nedovoljno razvijenog digestivnog trakta, enzimi nisu u stanju da izvrše konverziju nastalog methemoglobina. Koncentracije methemoglobina preko 1-2% od ukupnog hemoglobina u krvi odojčadi smatraju se indikacijom methemoglobinemije. Simptomi su cijanoza, plavičasto prebojene sluzokože, probavni i respiratorni problemi, glavobolja, pospanost, umor, tahikardija, konvulzije (koncentracije methemoglobina 1-10%), oštećenje mozga i fatalni ishod (koncentracije methemoglobina 50-70%) (PSEP, 2018). Smatra se da u široj populaciji nitrat u pijaćoj vodi predstavlja zdravstvenu pretnju kada se nalazi u koncentraciji 100-200 mgNO₃-N/l, ali individualni negativni efekti zavise i od količine nitrata i nitrita unetih ingestijom (PSEP, 2018). U nekim slučajevima je zabeleženo da dugotrajna konzumacija vode za piće sa koncentracijom nitrata bliskoj maksimalno dozvoljenoj vrednosti (10 mg NO₃-N/l), može stimulisati endogenu formaciju nitrozamina (Camargo i Alonso 2006). 80-90% nitrata koje većina ljudi konzumira potiču iz povrća, ali se ovaj izvor nitrata smatra beznačajnim, jer će usled prisustva vitamina C i polifenola, endogena nitrozacija iz povrća biti inhibirana (PSEP, 2018). Mesne prerađevine predstavljaju 10% od ukupnog unosa nitrata ishranom, ali 60-90% od ukupno unetih nitrita. Ovaj odnos potkrepljen je činjenicom da je aditiv u proizvodnji mesa NaNO₂.

Postoje naučni dokazi da ingestija može imati mutageni, teratogeni efekat, može doprineti riziku za nastanak limfoma, kao i pojavi kancera bešike, tiroide, jajnika (Camargo i Alonso, 2006; IACR, 2010; PSEP, 2018). Nitrati mogu biti indikacija prisustva bakterija, virusa i protozoa u podzemnoj vodi, ukoliko je izvor nitrata životinjski ekskrement ili efluent septičkih sistema (Almasri i Kaluarachchi, 2004). Evropski pristup prikazanom problemu prepoznao je potrebu integrativne zaštite i upravljanja vodnim resursima. Evropska Unija i Svetska zdravstvena organizacija (WHO) su postavile limit za koncentraciju nitrata u pijaćoj vodi na 11,3 mgN/l (50 mgNO₃/l), dok je USEPA (United States Environmental Protection Agency) postavila standard za pijaću vodu od 10 mg-N/l (45 mgNO₃/l) (Drinking Water Directive 98/83/EC; WHO, 2004). Nitratna direktiva (91/676/EEC)

zahteva zaštitu svih prirodnih slatkovodnih tela i postavlja limit od 50 mgNO₃/l koji se odnosi i na sve podzemne vode bez obzira na njihovu namenu.

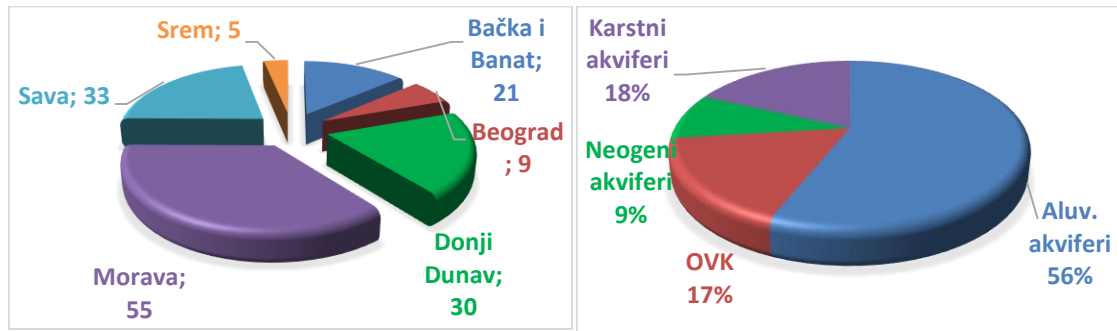
2.7 Podzemne vode kao resurs u Srbiji

Od ukupno 153 vodnih tela podzemnih voda, koliko je izdvojeno u R. Srbiji, 152 pripadaju Dunavskom tj. Crnomorskom slivu, dok Egejskom slivu pripada jedno ("Službeni glasnik RS" broj 30/10). Površina vodnih tela je u opsegu od 35 km² do 2 643 km². Najviše vodnih tela nalazi se na području Morave (55), Save (33), Dunava (30), Banata i Bačke (21), Beograda (9) i Srema (5), respektivno (slika 2.8a). Najviše vode u Srbiji zahvata se iz aluvijalnih izvorišta (više od 50%). Sledeće najviše korišćene izdani su karstne (nešto više od 20%), dok su pukotinske izdani najmanje korišćeno izvorište podzemnih voda (Stevanović, 1995; Dimkić i sar., 2007; Milovanović i sar., 2010;). Potencijalno najizraženiji antropogeni uticaj može se uočiti na resursima koje karakteriše intenzivna i dinamična vodozamena, kao i varijabilni hidrohemijski uslovi, što se uglavnom odnosi na karstne, aluvijalne i „prve“ izdani. Grafički prikaz tipologija vodnih tela podzemnih voda prema tipu poroznosti i šematska karta rasprostranjenja hidrogeoloških reiona prikazani su na slici 2.7. Na slici 2.8 prikazan je broj vodnih tela po vodnim područjima i zastupljenost različitih tipova izdani u snabdevanju vodom.



Slika 2.7 a) Tipologija vodnih tela podzemnih voda b) Šematska karta rasprostranjenja hidrogeoloških reiona (Stevanović, 1995)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 2.8 a) Broj izdvojenih vodnih tela po vodnim područjima (SUVRS, 2015) b) Udeo korišćenja podzemnih voda iz različitih tipova akvifera (VOS, 2001) *OVK – osnovni vodonosni kompleks

Tabela 2.6 Količine podzemnih voda prema vrsti izdani (l/s) (Dimkić i sar., 2007)

HG Oblasti	Glavni vodonosni sloj,					Ukupno
	Aluvijon	Donji kvartar	Neogen	Karst	Pukotinski	
Bačka i Banat	1454	3570	431	0	-	5455
Srem, Mačva, Sava/ Tamnava	6974	340	506	30	-	7850
centralna Srbija	2585	-	845	430	-	3860
istočna Srbija	620	-	60	1711	-	2391
jugozapadna Srbija	242	-	140	1614	-	1996
zapadna Srbija	1051	-	60	397	17	1525
ukupno	12926	3910	2042	4182	17	23077

U Srbiji se prosečno godišnje zahvati oko $600 \times 10^6 \text{ m}^3$, ili $19 \text{ m}^3/\text{s}$ podzemne vode. Značajnost ispitivanja kvaliteta podzemne vode u aluvijalnim akviferima, ogleda se u činjenici da više od polovine podzemnih voda koje se koriste za javno vodosnabdevanje potiče iz aluvijalnih akvifera, pri čemu se procenjuje da 80-90% vode potiče od infiltracije rečne vode. Prema rezultatima dosadašnjih istraživanja oko 30% od potencijalno raspoloživih količina podzemnih voda se trenutno koristi. Procenjuje se da su dinamičke (obnavljajuće) rezerve podzemnih voda $67 \text{ m}^3/\text{s}$, od čega su skoro 70% vode aluvijalnih izdani (VOS; 2001). Skoro polovina od navedenih količina nalazi se na delu centralne Srbije, dok je oko 37% u Vojvodini i oko 16% vode potiče iz karsta (u istočnoj i zapadnoj Srbiji) (SUVRS, 2015). Pretpostavlja se da se potencijalne količine podzemnih voda mogu uvećati veštačkim prihranjivanjem postojećih i novih regionalnih izvorišta, za oko $40 \text{ m}^3/\text{s}$, što se može postići u aluvijalnim izvorištima veštačkom infiltracijom površinskih voda (SUVRS, 2015). Najveće potencijalne rezerve podzemne vode, nalaze se u aluvijonima u blizini ušća velikih reka (Drina/Sava, Morava/Dunav i Sava/Dunav) (Dimkić i sar., 2007).

2.7.1 Geološka građa Srbije

Akumulacije podzemnih voda različitog kvantiteta i kvaliteta formiraju se zavisno od geološke građe i tipa sredine u okviru koje su nastale, zavisno od od klimatskih uslova i režima površinskih voda. Složenost geološke građe teritorije Srbije uslovlila je i složenost hidrogeoloških

karakteristika. Akumulacije podzemnih voda na teritoriji Srbije egzistiraju u okviru stenskih masa sa različitom vrstom poroznosti, pri čemu su sa aspekta eksploatacije podzemnih voda, najznačnije akumulacije u okviru stenskih masa sa intergranularnim i karstnim tipom poroznosti (SUVRS, 2015):

- intergranularna poroznost (kvartarne i neogene naslage),
- karstna poroznost i
- pukotinska poroznost.

Ukoliko su izvorišta podzemne vode u aluvijonima reka, eksploatiše se podzemna sredina vodopropusnih aluvijalnih rečnih naslaga i reka ima dominantan uticaj na kvantitet i kvalitet podzemne vode. Prednosti korišćenja ovih izvorišta ogledaju se u malim troškovima transporta vode, jer su lokacije ovih izvorišta najčešće u blizini naselja. Ukoliko postoje sezonska variranja proticaja reke i akvifera, varijabilnost kvaliteta podzemne vode može biti izražena (Dimkić, 2008).

Karstne akvifere karakteriše veoma varijabilna izdašnost, niska mineralizacija i, ukoliko nisu pod antropogenim uticajem, uglavnom odličan kvalitet vode. U cilju očuvanja kvaliteta vode ovih izvorišta potrebno je obezbediti adekvatnu zaštitu zone prihranjivanja. Izražena egzistencija preferencijalnih puteva onemogućava zadržavanje vode i dejstvo samoprečišćavajućeg potencijala akvifera. U Srbiji najznačajniji karstni akviferi nalaze se na području zapadne, jugozapadne i istočne Srbije i većina ovih područja nije naseljena (Stevanović, 1995).

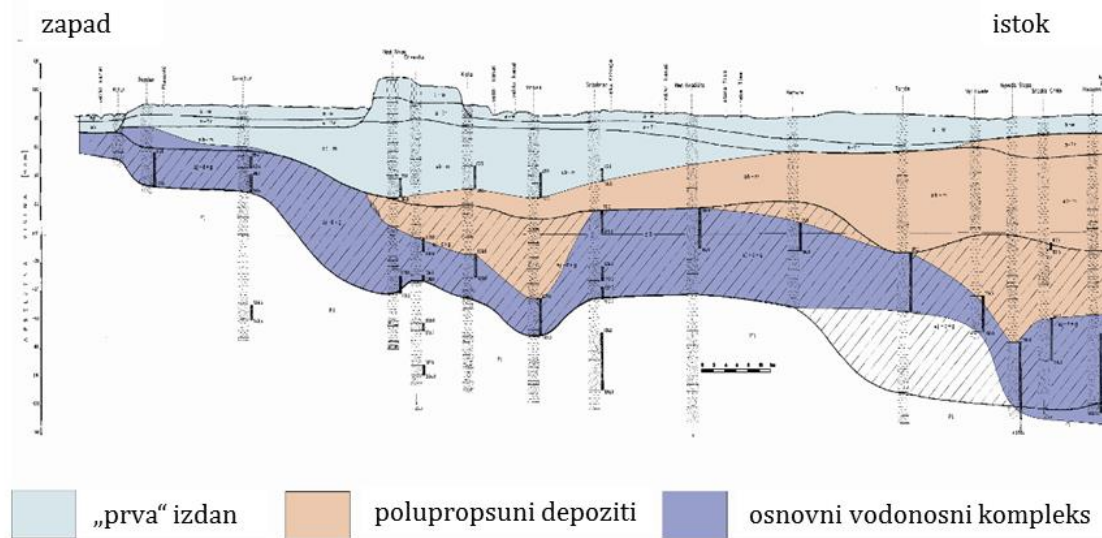
Akvifere koji egzistiraju u stenama pukotinske poroznosti obično karakteriše mala izdašnost i dobar kvalitet vode i ta izvorišta se uglavnom koriste za vodosnabdevanje manjih naselja (Dimkić, 2008). Stene sa pukotinskim tipom poroznosti nalaze se uglavnom na području zapadne i jugoistočne Srbije. Odlikuju ih veoma skromne filtracione karakteristike pa nisu od većeg značaja za javno vodosnabdevanje, osim lokalno (izdašnost izvora ispod 1 l/s, retko do i preko 3 l/s).

U Srbiji se može se izdvojiti nekoliko hidrogeoloških celina (Dimkić i sar., 2007), koje se odlikuju karakterističnim geološkim sastavom i određenim hidrogeološkim karakteristikama:

- područje Bačke i Banata
- područje Srema, Mačve i Posavo-Tamnave
- područje jugozapadne Srbije
- područje zapadne Srbije
- područje središnje Srbije
- područje istočne Srbije

Na teritoriji Banata i Bačke, sa stanovišta korišćenja podzemnih voda, najznačajnije su starijektivarni – eopleistocenski i srednje pleistocenski peskovito-šljunkoviti sedimenti, koji se kontinualno rasprostiru na gotovo čitavom Panonskom basenu (SUVRS, 2015). Osnovni vodonosni kompleks na području Vojvodine čine policiklične rečne i rečno-jezerske naslage, preko kojih su istaloženi mlađekvartarni sedimenti, peskovi i peskoviti šljunkovi na području aluvijona Dunava, donjem toku Tise i većem delu zapadne Bačke, u okviru kojih se nalazi "prva" izdan. Na okolnim delovima su istaloženi alevriti i alevritske gline. Naslage osnovnog vodonosnog kompleksa zaležu do dubine od 10 m u priobalju Dunava, gde ih karakteriše debljina oko 25m, do preko 100 m na teritoriji severoistočnog Banata, gde je karakteristična debljina preko 200 m.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 2.9 Karakteristični hidrogeološki presek u Vojvodini (pravac zapad-istok) (Dimkić i sar., 2007)

Akumulacije podzemnih voda na području južnog i jugozapadnog Srema formirane su u peskovito-šljunkovitim naslagama kvartara, odakle se uglavnom eksploatiše voda za vodosnabdevanje. Slobodna “prva” izdan je u hidrauličkoj vezi sa Savom. Na području Mačve u okviru povezanih peskovito-šljunkovitih naslaga mlađeg i starijeg kvartara egzistira jedinstvena izdan. Na delu Posavo-Tamnave vodonosne sredine su neujednačene debljine i prostiranja, pliocenske starosti, sačinjene od 2-3 sloja sitnozrnog do srednjezrnog peska, koji su međusobno razdvojeni slojevima polupropusnih i nepropusnih alevrita i glina. Subarteske i arteske akumulacije koje su formirane u okviru ovih naslaga koriste se za javno vodosnabdevanje.

Najznačajnije aluvijalne vodonosne sredine u jugozapadnoj Srbiji nalaze se u peskovito-šljunkovitim naslagama Belog Drima i pritoka Pečke i Dečanske Bistrice. Promenljiva debljina i filtracione karakteristike odlikuju aluvijon Belog Drima. Velika debljina i mala propusnost karakterišu aluvijon Pečke Bistrice, dok su aluvijalne naslage Dečanske Bistrice veoma skromne izdašnosti (SUVRS, 2015). Neogeni sedimenti koje karakteriše niska izdašnost i provodnost nalaze se na teritoriji Sjeničko-Štavaljskog basena i Metohijske kotline.

Aluvijalne naslage kvartarne starosti nalaze se na području zapadne Srbije u nanosima Drine, Zapadne Morave i Kolubare. Najveći značaj imaju sedimenti Drine u zoni Lozničkog polja i na području Mačve, dok manja debljina, slabije filtracione karakteristike i slabija izdašnost odlikuju aluvijone Kolubare, Zapadne Morave i Ibra. Neogene naslage skromnih filtracionih karakteristika i male izdašnosti se nalaze u okviru Valjevskog, Čačansko-Kraljevačkog, Kosovskog, Podujevskog i Dreničkog basena.

Najznačajnije vodonosne sredine središnje Srbije čine aluvijalni nanosi Dunava, Velike Morave, Zapadne i Južne Morave kvartarne starosti. Osnovni vodonosni resurs na ovom području predstavlja akumulacija podzemnih voda u aluvijalnim sedimentima Velike Morave. U okviru neogenih naslaga peskovitih sedimenata nalaze se značajne akumulacije podzemnih voda u Jagodinsko-Paraćinskom i Leskovačkom basenu koje se koriste se za javno vodosnabdevanje.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

U istočnoj Srbiji, u okviru aluvijalnih nanosa Nišave i aluvijalnih sedimenata Knjaževačko-Minićevskog basena nalaze se kvartarne naslage. Karakteriše ih mala debljina i dobra propusnost, usled čega se ne mogu eksploatisati u značajnom obimu. Neogene naslage u okviru neogenih basena: Zaječarska kotlina, Svrljiški basen Knjaževačko-Minićevski i Negotinska nizija odlikuje relativno slaba propusnost i mala izdašnost (SUVRS, 2015).

Jugozapadnu Srbiju karakterišu karbonatne naslage velike debljine i znatnog raspostranjenja, sa intenzivnom karstifikacijom do znatnih dubina. Na teritoriji zapadne Srbije, južno od Valjeva javljaju se krečnjačke mase "leličkog" karsta, u okviru koga se nalazi akumulacija podzemnih voda, koja se prazni preko vrela Paklje, Petnice i Gradačkih vrela. Pored toga, iz karstne izdani vrši se i snabdevanje pijaćom vodom svih većih naselja ove oblasti (Prijepolje, Nova Varoš, Priboj, Sjenica).

U okviru ispucalih i karstifikovanih krečnjaka na prostoru istočne Srbije, nalaze se značajne akumulacije podzemnih voda, koje se prazne preko karstnih vrela, promenljive izdašnosti. Najznačajnija karstna vrela su: Krupajsko vrelo, Ljuberađa, Radovansko vrelo, vrelo Mlave, Beljevinska vrela, Belopalanačko vrelo i Krupac.

Hemijski sastav podzemnih voda „prve“ izdani na području zapadne i južne Bačke u priobalju Save i Dunava odlikuje se mineralizacijom od 250–500 mg/l. Na području „Varoške“ terase vrednosti mineralizacije se kreću od 400 – 800 mg/l, ali postoje i delovi Bačke gde je vrednost mineralizacije preko 2 000 mg/l. Ukupna tvrdoća podzemnih voda Bačke kreće se uglavnom u rasponu od 10–30⁰ dH, karakterističan je povišen sadržaj katjona gvožđa i mangana. Na području severoistočne Bačke osnovnu izdan karakteriše mineralizacija od 240 – 480 mg/l, dok je u južnom delu ova vrednost od 350 – 635 mg/l. severnom delu manja je i tvrdoća vode je takođe u (6,5 – 10⁰ dH), a veća u južnom (do 20⁰ dH). Utrošak KMnO₄ je ispod 10 mg/l, dok je koncentracija gvožđa do 3 mg/l (VOS, 2001).

Sa aspekta kvaliteta podzemne vode „osnovne“ izdani na području Banata, mogu se izdvojiti 3 segmenta: područje severno od Begeja i Plovnog Begeja, područje srednjeg Banata (Zrenjanin – Žitište) i područje južnog Banata. Na području severno od Begeja i Plovnog Begeja mineralizacija iznosi od 500 – 700 mg/l, koncentracija gvožđa 0,2 – 1 mg/l, amonijum jona 0,2 – 1 mg/l, dok je utrošak KMnO₄ od 10 – 40 mg/l. Na području Zrenjanin – Žitište mineralizacija je preko 1200 mg/l, sadržaj gvožđa je od 0,4 do preko 2 mg/l, koncentracije amonijum jona povišene i preko 10 mg/l, a utrošak KMnO₄ je preko 200 mg/l. Na području južnog Banata mineralizacija je od 310 – 460 mg/l, tvrdoća je povišena, do 18⁰ dH, a koncentracioni nivoi gvožđa su uglavnom preko 0,5 mg/l.

Kvalitet „prve“ i osnovne izdani na području Srema je sličan kao u Banatu, usled hidrauličke povezanosti ove dve izdani. Mineralizacija se kreće u rasponu od 600–850 mg/l, tvrdoća je preko 20⁰dH, utrošak KMnO₄ je od 3 – 7 mg/l, dok se koncentracije gvožđa kreću u rasponu 0,5–3,5 mg/l. Jedna od bitnih karakteristika podzemnih voda osnovne izdani na području Vojvodine je povišena koncentracija arsena. Povišene koncentracije se javljaju na području centralnog i severnog Banata i centralne i severne Bačke (10–50 µg/l i preko 50 µg/l), i zapadnog Srema (10 – 50 µg/l). Kvalitet voda dubokih izdani na području Bačke i Banata odlikuju povećana mineralizacija i mutnoća povišena koncentracija gvožđa i organske materije, dok je kvalitet podzemne vode na području Srema znatno bolji (SUVRS, 2015).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Na teritoriji R. Srbije južno od Save i Dunava, zastupljen je različit hemijski sastav podzemnih voda, a prikaz je generalno dat prema tipovima vodonosnih sredina. Vode kvartarnih aluvijalnih naslaga su pretežno natrijumsko – kalcijumskog ili magnezijumsko–kalcijumskog sulfato - hidrokarbonatnog tipa. Ove vode odlikuje mineralizacija u opsegu od 450 – 750 mg/l, pH vrednost od 7,1 do 7,4 i tvrdoća od 12–16 ° dH. Uglavnom su prisutne povišene koncentracije gvožđa i mangana. Sulfat–hidrokarbonatni tip voda nalazi se u okviru neogenih naslaga, sa varijabilnom mineralizacijom koja se kreće u opsegu 500–1400 mg/l. Sporadično je povišen sadržaj gvožđa. Kalcijumsko–hidrokarbonatni tip voda je zastupljen u okviru karstnih izdani, sa pH vrednošću od 7,2 do 8, mineralizacijom u opsegu od 200–500 mg/l i tvrdoćom 10–15 ° dH. Nitrati, nitriti i amonijum joni su u dozvoljenim granicama, izuzev na delovima Velike Morave, gde su registrovane povišene koncentracije nitrata (Žabari, Svilajnac, Lapovo, Požarevac i Velika Plana) (SUVRS, 2015).

Aluvijalne podzeme vode karakteriše relativno niska mineralizacija, uz veoma prostorno varijabilan sadržaj gvožđa i na određenim lokalitetima mangana. Vrednosti elektroprovodljivosti veće od 1000 µS/cm mogu se smatrati indikatorima antropogenih uticaja i obično se javljaju u korelaciji sa povišenim sadržajem jonskih specija hlorida, nitrata i sulfata.

Od posebnog je značaja očuvati kvalitet podzemnih voda koje su pogodne za piće, sanitarno-higijenske potrebe, za potrebe industrije, za primenu u poljoprivredi kao i onih podzemnih voda koje predstavljaju potencijalna buduća izvorišta vode za piće. Bazni kvalitet podzemnih voda na području Srbije je veoma različit i kreće se od izuzetnog do kvaliteta voda koji zahtevaju kompleksne postupke i tretmane kondicioniranja.

Kako bi procena statusa podzemnih voda bila adekvatna potrebno je obezbediti da utvrđivanje kvaliteta kao i trendova promena koncentracionih nivoa budu rezultat sistematskog monitoringa sa prostorno, vremenski i kvantitativno reprezentativnih lokaliteta.

2.8 Potencijalni pritisci azota na kvalitet vodnih tela u Srbiji i dosadašnja istraživanja

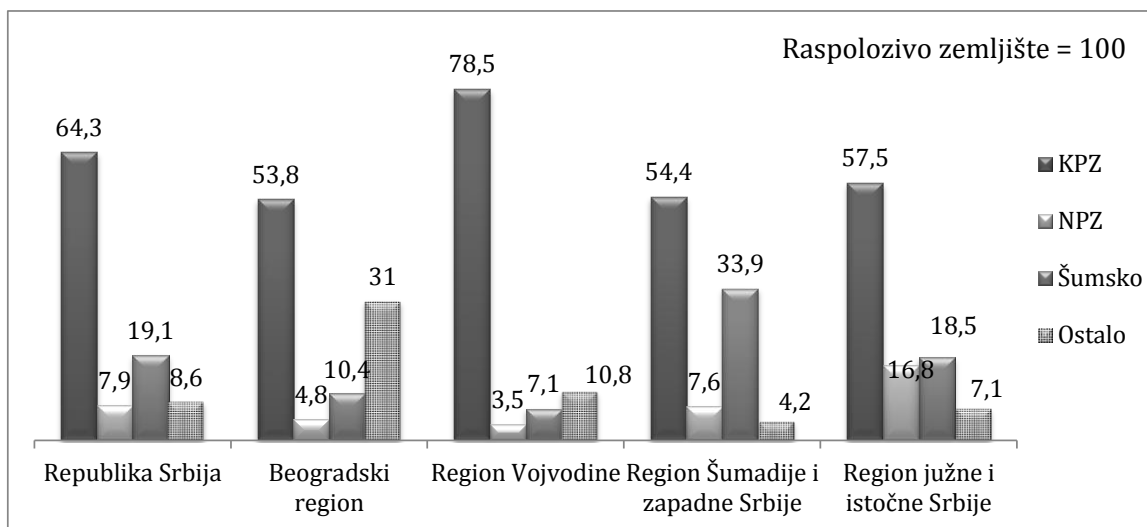
Podela na koncentrisane (tačkaste) i rasute (difuzne) izvore zagađivanja voda, je najčešća osnovna podela izvora zagađivanja koja se sreće u literaturi. Emisije zagađujućih materija iz koncentrisanih izvora zagađenja usled poznate lokacije relativno je lako evidentirati, pratiti i kvantifikovati, dok je kod rasutih izvora, usled nepostojanja jasno obeleženih lokalizovanih mesta emisije, evidentiranje, praćenje i kvantifikacija uticaja znatno komplikovanija. Industrijska emisija polutanata i kanalizacioni ispusti se smatraju najznačajnijim koncentrisanim izvorima zagađenja. Rasuti izvori kontaminacije obuhvataju zagađenja koja površinskim i podzemnim putevima direktno ili indirektno mogu ugrožavati kvalitet vodnih tela, a potiču od: stanovništva koje nije priključeno na kanalizaciju, spiranja/površinskog oticaja sa površina različitih namena, stočnog fonda, obrade zemljišta, neuređenih komunalnih deponija, vlažne i suve atmosfere depozicije i ostalih antropogenih aktivnosti (SUVRS, 2015). Damjanović i sar. (2001) su zaključili da rasuti izvori zagađenja doprinose sa više od 50% ukupnom zagađenju voda, jer preko njih dospeva 90% fekalnih i ukupnih koliformnih bakterija, 80% ukupnih količina azota i 50% ukupnih količina fosfora.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

U istraživanjima sprovedenim u okviru doktorske disertacije, razmatrano je da li trenutno zastupljena poljoprivredna praksa u Srbiji (aplikacija đubriva) i neprečišćavanje otpadnih voda uzrokuju detektabilne promene kvaliteta podzemnih voda po pitanju koncentracionih nivoa azotnih jedinjenja.

2.8.1 Upotreba i namena zemljišta u Srbiji

Prema podacima Popisa poljoprivrede iz 2012. godine, ukupno poljoprivredno zemljište u Srbiji se prostire na 3 861 477 ha i predstavlja 43,7% od ukupne površine teritorije Srbije. Svaki deveti hektar od ukupnog poljoprivrednog zemljišta, odnosno 424 054 ha se ne koristi. Prosečna površina ukupnog od 0,54 ha i korišćenog od 0,48 ha poljoprivrednog zemljišta po stanovniku pokazuje da je Srbija, po ovom pitanju, u znatno povoljnijem položaju u odnosu na mnoge zemlje Evrope: Francuska 0,33 ha/stan; Italija 0,2 ha/stan; Nemačka 0,19 ha/stan; Holandija 0,06 ha/stan; i predstavlja povoljnu prehrambenu samoodrživost stanovništva Srbije (NRP, 2016). Na slici 2.10 prikazani su udeli korišćenja zemljišta u Srbiji po regionima (RZS, 2015).



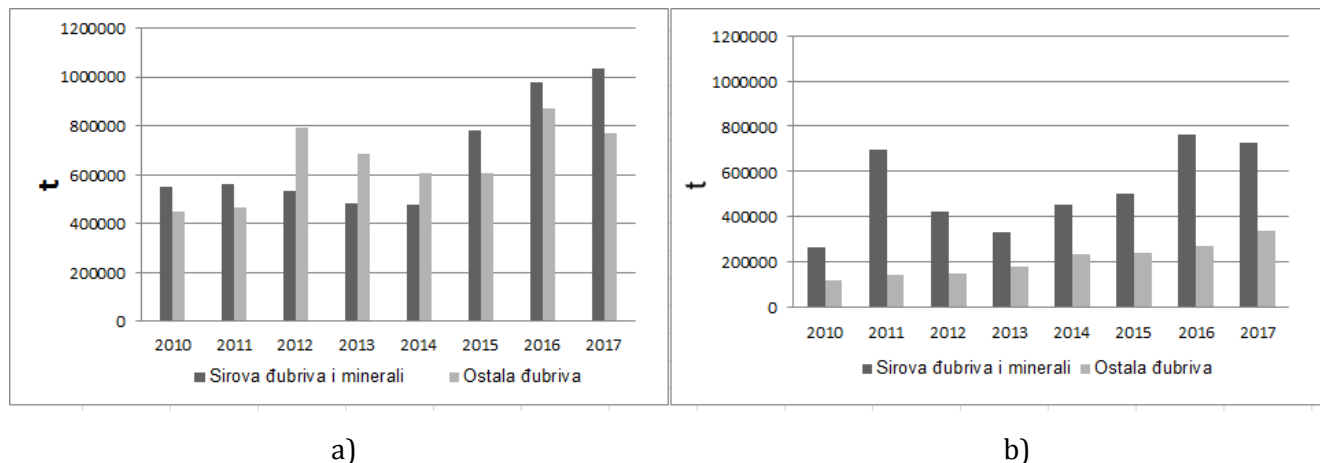
*NKP-nekorišćeno poljoprivredno zemljište

*KPZ-korišćeno poljoprivredno zemljište

Slika 2.10 Udeli korišćenja zemljišta u Srbiji po regionima (RZS, 2015)

Smatra se da je stepen aplikacije mineralnih đubriva u Srbiji značajno smanjen u toku poslednjih 30 godina. Na slici 2.11 dat je prikaz odnosa uvoza i izvoza đubiriva, za osam godina na osnovu podataka RZS.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 2.11 a) uvoz b) izvoz đubriva u tonama u Srbiji u periodu 2010-2017 godine (podaci RZS)

Prema podacima dobijenim anketiranjem odabranih poljoprivrednih gazdinstava sa razvijenom poljoprivrednom proizvodnjom u Srbiji (Poljoprivredni kombinat Beograd - PKB, Poljoprivredna savetodavna služba Požarevac-PSSP, Opština Kovin), vrste i prosečne količine đubriva koje se po hektaru apliciraju za jednu setvenu sezonu za najčešće gajene kulture, prikazane su u tabeli 2.7.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 2.7 Prosečna količina mineralnih đubriva primenjenih po 1 ha

Vrsta min. đubriva	MAP	UREA	KAN	NPK	AN	procenjen bilans N *
Formulacija	12%N:52%P	46%N	27%N	11%N	33%N	
Jedinica	kg/ha	kg/ha	kg/ha	kg/ha	kg/ha	kg/ha
Pšenica ozima ¹	70	250	/	/	/	13,3
Pšenica ²	200	/	300	/	/	-5,7
Pšenica ²	/	200	/	200	/	3,3
Pšenica ³	/	210	/	290	/	29,3
Pšenica ³	170	/	/	/	260	4,7
Ječam ozimi ¹	50	200	/	/	/	25
Ovas ¹	/	200	/	/	/	27
Tritikale ¹	/	200	/	/	/	-10,6
Kukuruz merkantilni ¹	80	300	/	/	/	2,5
Kukuruz silažni ¹	80	300	/	/	/	2,5
Kukuruz semenski ¹	100	250	/	/	/	2,5
Soja ¹	50	/	200	/	/	-48,3
Kukuruz ³	160	/	/	/	240	-17,5
Kukuruz ³	/	190	/	280	/	-47,5
Suncokret ³	160	/	/	/	240	65,0
Suncokret ³	/	190	/	280	/	35,0
Uljana repica ¹	80	250	/	/	/	-23,5
Suncokret semenski ¹	100	120	/	/	/	39,0
Suncokret merkantilni ¹	100	200	/	/	/	39,0
Šećerna repa ¹	100		250	/	/	-116,0
Lucerka ¹	80	100	/	/	/	11,0
Ozima mesavina ¹	50	200	/	/	/	/
Veštačka livada ¹	/	100	/	/	/	/
Grašak konzumni ¹	100	/	200	/	/	/
Boranija ¹	50	/	100	/	/	/
Ostale kulture ²	/	300	/	400	/	66,4

¹ podaci PKB (2004-2013.god)

² podaciPSSP

³ podaci Opštine Kovin

*bilans N kao razlika N dodatog putem min.đubriva i N iznesenog prinosima

Podaci prikazani u tabeli 2.7 govore o količinama mineralnih đubriva primenjenih po hektaru, bez količina N unetih navodnjavanjem, aplikacijom stajnjaka i prirodno prisutnog mineralizovanog N u zemljištu, kao ni količina koje obezbeđuju azotofiksacione biljke. Prema

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

navedenim podacima iz anketiranih poljoprivrednih gazdinstava, može se zaključiti da je količina primenjenih mineralnih đubriva približno u skladu sa potrebama biljaka, bez značajnih količina u višku koje bi proceđivanjem do podzemnih voda predstavljale potencijalno negativan uticaj na kvalitet voda. Iako su u pitanju generalno male količine đubriva, eventualni višak N komponente mineralnih đubriva može se prokomentarisati za parcele na kojima se gaji suncokret, 35-65 kgN/ha, zatim pšenica do 29,3 kg/ha, i ovas 27 kg/ha.

Iz prikazanih podataka anketiranih poljoprivrednih gazdinstava, o korišćenju đubriva može se zaključiti da je u ovom trenutku nizak potencijal ugrožavanja statusa vodnih tela, azotnom komponentom poreklom iz mineralnih đubriva. Ovaj podatak pokazuje da je Srbija u znatno povoljnijem položaju po pitanju ugroženosti vodnih resursa u smislu sadržaja azotnih jedinjenja u poređenju sa brojnim zemljama članicama EU. Ovaj generalni zaključak se odnosi isključivo na grubu procenu bilansa mineralnog azota kao razlike u količinama azota aplikovanog putem mineralnih đubriva i azota iznesenog prinosima, koje eventualno mogu biti subjekat proceđivanja ili spiranja sa poljoprivrednih površina. U ovoj proceni nisu uzeti u obzir: ostali izvori azota, kao ni karakteristike zemljišta, reljefa, klime, koje dominantno utiču na transport i transformaciju azota na putu do vodnih tela.

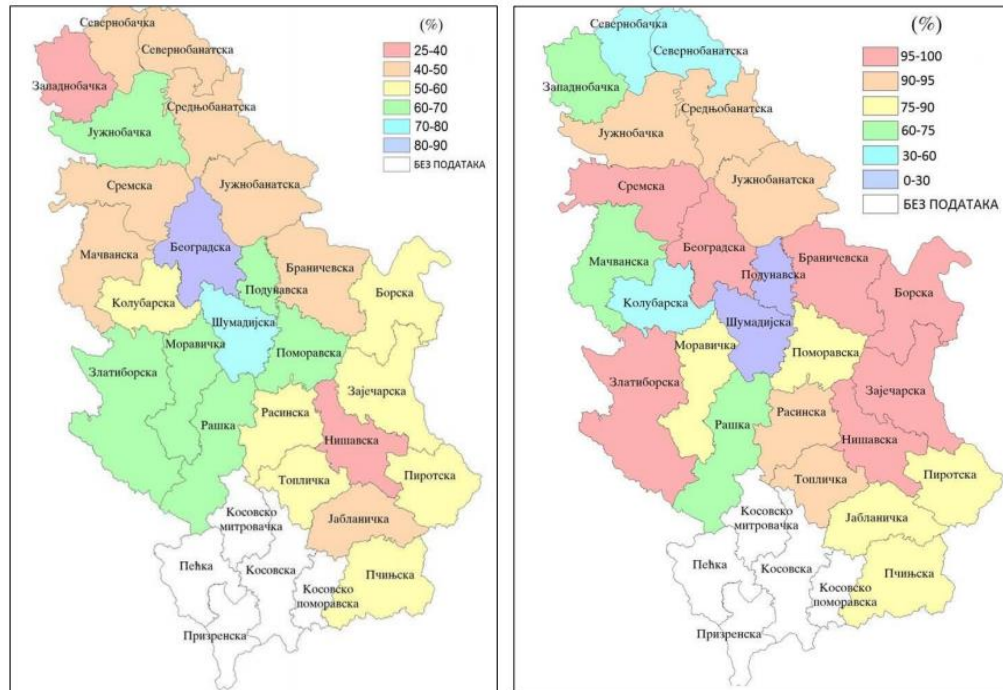
2.8.2 Uticaj kanalizacionih voda na kvalitet površinske i podzemne vode - koncentrisani izvori

Prilikom razmatranja pritiska na površinske i podzemne vode, njihov kvalitet i eksploataciju u smislu koncentracionih nivoa azotnih jedinjenja, pored zastupljene poljoprivredne prakse, potrebno je razmotriti i koncentrisani pritisak na kvalitet vodnih tela od ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda. Procenat stanovnika priključenih na javnu kanalizaciju u Srbiji konstantno raste u periodu 2000-2015. godine (ISŽS, 2017). Priključenost od 40,2 % u 2000. godini je do 2015. porasla na 58,7 % (ISŽS, 2017). Približno 75% stanovništva Republike živi u naseljima većim od 2 000 stanovnika. Procenat prosečne priključenosti na javne kanalizacione sisteme, u ovim naseljima je oko 72%, dok je na individualne (septičke jame) priključeno oko 27%, osim na vodnom području Bačke, Banata i Srema (SUVRS, 2015). U naseljima sa manje od 2 000 stanovnika, može se reći da ne postoji sanitarna kanalizacija, jer je priključenost manja od 5 %. Najveći broj naselja, oko 90%, ima manje od 2 000 stanovnika i u njima živi 1,8 miliona stanovnika (oko 25% od ukupnog broja stanovnika).

Prema podacima RZS u 2016. godini u oceni stanja životne sredine navodi se da se u regionu Šumadije i Zapadne Srbije 41% otpadnih voda ispuštenih u javnu kanalizaciju prečišćava pre ispuštanja u recipijente, dok je ovaj procenat u regionu južne i istočne Srbije oko 9%. Region Vojvodine prečišćava 25% otpadnih voda pre ispuštanja, dok u Beogradskom regionu ne postoji izgrađeno postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda (RZS, 2018a). Procenat priključenosti na kanalizacionu mrežu se takođe razlikuje po regionima: 87% za Beogradski region, 58,8% za region Šumadije i zapadne Srbije, 49,8 % za Vojvodinu i 48,3 % za region južne i istočne Srbije (RZS, 2018a). Oko 40 % stanovnika koristi septičke jame za evakuaciju otpadnih voda dok oko 7 % koristi nenamenske instalacije i suve sisteme za evakuaciju otpadnih voda (ISŽS, 2017). U Srbiji je evidentna

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

značajna disproporcija između broja priključenih na kanalizaciju (2.12 a) u odnosu na priključenost na vodovod, što je naročito evidentno u naseljima manjim od 50 000 stanovnika.



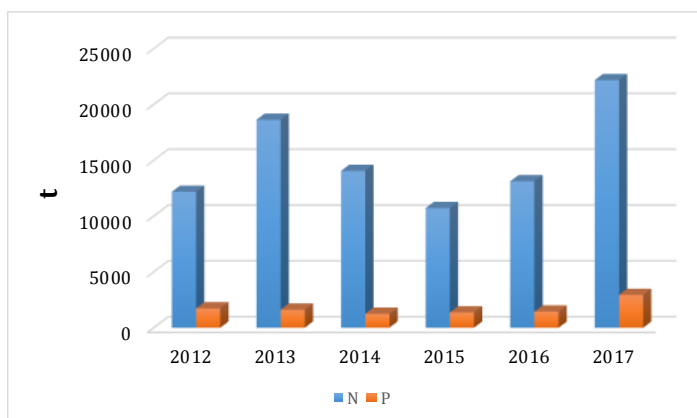
Slika 2.12 a) Procenat stanovnika priključenih na javnu kanalizaciju po oblastima (2016 godina), b) procenat neprečišćenih otpadnih voda po oblastima u 2016. godini (IZŠŽS, 2018)

Najviše neprečišćenih otpadnih voda postoji u Nišavskoj (95-100%), zatim u Zlatiborskoj, Braničevskoj, Beogradskoj, Borskoj, Zaječarskoj i Sremskoj oblasti. Najmanji procenat neprečišćenih voda je u: Podunavskoj (21,2%), Šumadijskoj (29,3%), Severnobačkoj (33,6%), Kolubarskoj (41,7%) i Severnobačanskoj oblasti (43,2%) (slika 2.12b) (IZŠŽS, 2018).

Prikazan je pregled stepena i vrste pritiska na prirodne vode u pogledu emisije azota i fosfora ispuštanjem otpadnih voda. Pritisci su ocenjeni na osnovu dostavljenih izveštaja od JKP i postojenja koja predstavljaju velike izvore zagađivanja iz Registra ispuštanja i prenosa zagađujućih supstanci – PRTR (eng. *Pollutant Release and Transfer Register*), o industrijskim i komunalnim otpadnim vodama, od strane Agencije za zaštitu životne sredine. Količina zagađujućih materija koja se emituje u toku jedne godine, izražena je pomoću koncentracije zagađujućih materija (mg/l) i zapremine ispuštenih otpadnih voda po godini (m³/god), pri čemu su emisije iz industrijskih i kanalizacionih sistema prikazane sumarno. Od preduzeća i postrojenja koja su dostavila izveštaje došlo se do zaključka da su emitovane količine ukupnog azota u vodu za 2016. godinu iznosile 12 940 t, dok su količine ukupnog fosfora 1 467 t (ISŽS, 2017). Na slici 2.13 prikazan je odnos i količine emitovanog ukupnog azota i fosfora u otpadnim komunalnim i industrijskim vodama u periodu 2012-2017. godine. Na osnovu dostavljenih izveštaja 90% ukupno emitovanih količina azota i 88% ukupno emitovanog fosfora vodi poreklo iz tehnoloških procesa PRTR postrojenja - velikih zagađivača, koji se izlivaju u prirodni recipijent, ili gradsku kanalizaciju (ISŽS, 2017). Najveći udeo u ukupnim

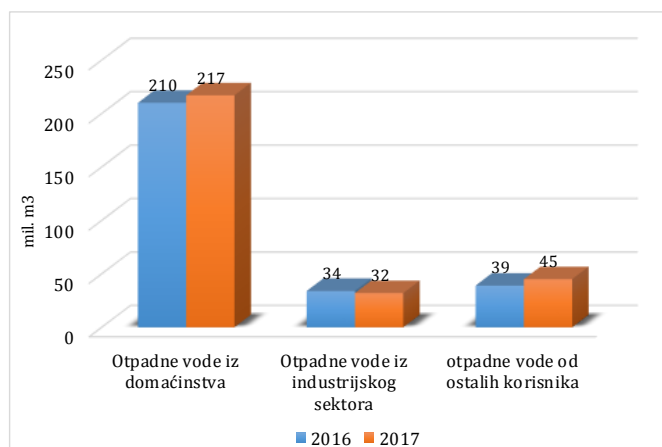
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

količinama azota i fosfora u otpadnim vodama imaju postrojenja u okviru energetskog sektora, hemijske i mineralne industrije, i od JK Preduzeća koja upravljaju otpadom i otpadnim vodama na nivou opštine, slika 2.13.



Slika 2.13 Pregled emitovanih količina azota (N) i fosfora (P) u otpadnim komunalnim i industrijskim vodama po godinama u Srbiji (IZŽS, 2018)

Prema podacima RZS (2018), najznačajniji tačkasti/koncentrisani izvor zagađenja voda u Srbiji, u smislu generisanih količina azotnih komponenti, je otpadna voda iz domaćinstva, koja je količinski preko četiri puta više zastupljena u odnosu na otpadnu vodu iz industrije i otpadnu vodu od ostalih korisnika (slika 2.14). Otpadne industrijske vode su najčešće priključene na javnu kanalizaciju naselja, pri čemu je njihov udeo od oko 20%, znatno smanjen u odnosu na osamdesete godine dvadesetog veka, kada se procenjuje da je udeo industrijskih otpadnih voda bio oko 45%. Pouzdani podaci kontinuiranog monitoringa o vrstama i količinama industrijskih otpadnih voda u Srbiji ne postoje.



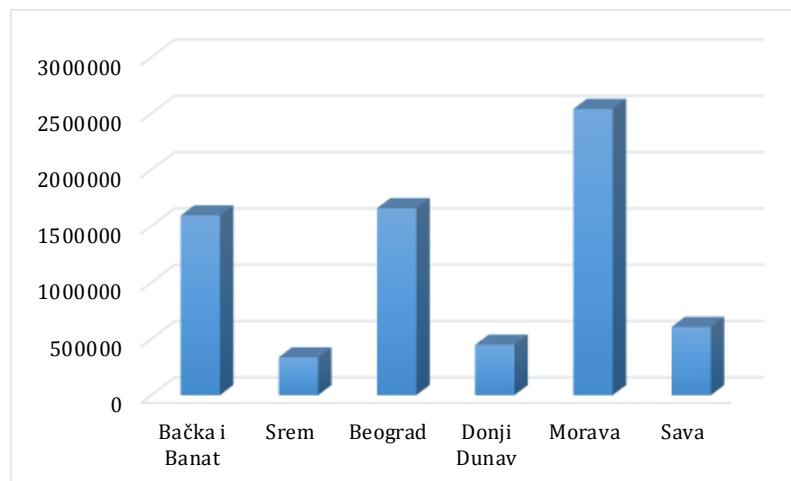
¹Ispuštene količine otpadnih voda iz industrijskog sektora obuhvataju sledeće sektore po Klasifikaciji delatnosti: Rudarstvo; Prerađivačka industrija; Snabdevanje električnom energijom, gasom i parom. ²Ispuštene količine otpadnih voda od ostalih korisnika obuhvataju sledeće sektore po Klasifikaciji delatnosti: Poljoprivreda, šumarstvo i ribarstvo; Građevinarstvo i sektore uslužnih delatnosti.

Slika 2.14 Otpadne vode ispuštene u javnu kanalizaciju u R. Srbiji prema poreklu (mil. m³) (RZS, 2018)

Tabela 2.8 Otpadne vode ispuštene u javnu kanalizaciju (mil. m³) (RZS, 2018)

	2016	2017
	10 ⁶ m ³	10 ⁶ m ³
Otpadne vode ukupno	283	294
Prečišćene otpadne vode	47	49
Primarni tretman	5	5
Sekundarni tretman	33	35
Tercijarni tretman	9	9
Neprečišćene otpadne vode	236	245

Ukoliko se posmatra odnos broja stanovnika po vodnom području (VP), najveći pritisak je na vodnom području Morave. Sledeća najopterećenija vodna područja su VP Beograd a zatim VP Bačka i Banat, u odnosu na koje, vodna područja: Srem, Donji Dunav i Sava imaju neznatno opterećenje (slika 2.15).



Slika 2.15 Broj stanovnika po vodnim područjima, prema popisu stanovništva iz 2011. godine

Pritisak na vode od stanovništva obično se prikazuje preko četiri faktora: organsko opterećenje (BPK₅), ukupni azot (N), ukupni fosfor (P) i hemijska potrošnja kiseonika (HPK) u (t/god). Sastav otpadnih voda iz domaćinstva smatra se prilično konstantnim, stoga postoje definisane vrednosti standardnog opterećenja po stanovniku. U tabeli 2.9 nalaze se izračunati pritisci od stanovništva priključenog na kanalizacione sisteme za naselja veća od 2 000 stanovnika u Srbiji.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 2.9 Pritisak od stanovništva priključenog na kanalizacione sisteme za naselja veća od 2 000 stanovnika (SUVRS, 2015)

Vodno područje	Broj stanovnika	Stanovništvo priključeno na sisteme	Koeficijent priključenosti na javnu kanalizaciju	Ukupni pritisak u t/god			
				BPK₅	HPK	N	P
<i>Bačka i Banat</i>	1 381 255	1 025 748	0,52	13.551	24.844	3.054	624
<i>Beograd</i>	1 556 626	575 548	0,78	26 566	48 705	1 849	378
<i>Donji Dunav</i>	246 171	33 525	0,83	4 494	8 239	108	22
<i>Morava</i>	1 554 847	1 328 193	0,85	24 386	44 708	4 180	861
<i>Sava</i>	320 267	283 142	0,70	4 056	7 437	909	186
<i>Srem</i>	292 547	597 662	0,53	3 076	5 640	1 920	393
UKUPNO	5 351 713	3 843 818	0,72	76 129	139 573	12 019	2 465

Ukoliko se posmatraju naselja sa više od 2000 stanovnika, koncentrisani izvori zagađenja predstavljaju oko 80% ukupnog pritiska po parametru fosfora i oko 70% po parametru azota koje produkuje stanovništvo (SUVRS, 2015).

U Srbiji je u proteklim decenijama izgrađeno više od 50 gradskih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (u naseljima sa više od 2 000 stanovnika), od kojih su 32 u funkciji i rade sa efikasnošću ispod predviđene projektom. Najveći broj postrojenja za prečišćavanje nalazi se u najviše opterećenom VP Morava. Efekti tretmana otpadnih voda naselja, na nivou sliva prikazani su u tabeli 2.10.

Tabela 2.10 Efekti tretmana otpadnih voda (SUVRS, 2015; podaci RZS)

Sliv	Br.priključenih stanovnika	BPK₅, ES	Efektivni tretman ukupni N, ES	Ukupni P, ES	Broj postrojenja
<i>Južna Morava</i>	40 766	23 903	10 054	9 325	5
<i>Zapadna Morava</i>	22 988	13 793	4 598	4 598	1
<i>Velika Morava</i>	242 178	151 114	73 379	39 684	8
<i>Tisa</i>	124 547	90 130	59 422	61 577	6
<i>Sava</i>	82 967	44 886	32 582	16 479	3
<i>Dunav</i>	90 814	61 236	26 547	17 922	9
<i>Ukupno</i>	604 260	385 061	206 582	149 584	32

Postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda opslužuju oko 600 000 stanovnika, ali se njihova efikasnost i tretman svodi na oko 64%, što je 385 000 ES (tabela 2.10). Podaci ukazuju na činjenicu da je manje od 10% stanovništva obuhvaćeno nekim stepenom prečišćavanja otpadnih voda. Efikasnost uklanjanja azotnih komponenti je ispod 35%, fosfornih komponenti manje od 25%, dok se ukupno organsko opterećenje uklanja sa manje od 65% efikasnosti.

2.8.3 Uticaj rasutih izvora zagađenja na kvalitet voda

Najznačajniji rasuti izvori opterećenja površinskih i podzemnih voda nutrijentima, su stanovništvo koje nije priključeno na javne kanalizacione sisteme (septičke jame), opterećenje od strane stočnog fonda i poljoprivredna praksa, tj. opterećenje od različitih namena korišćenja prostora. Pored primene đubriva, stočni fond predstavlja jedan od glavnih pritisaka od strane poljoprivredne proizvodnje na životnu sredinu. Ukoliko postoji disbalans između količina generisanog stajnjaka i životinjskih ekskremenata i potreba useva, kao i usled nedostatka adekvatnih odlagališta nutrijenti predstavljaju značajan hazard po životnu sredinu.

Pored količina korišćenog đubriva, broj stočnih grla u zemlji je takođe u značajnom padu u poslednjih 20 godina, pri čemu stočarstvo predstavlja manje od 35% poljoprivredne proizvodnje. Pritisaci na kvalitet voda od stočnog fonda nisu bili predmet bilansnih, fizičko-hemijskih ni statističkih analiza, iz dva razloga: 1) livade i pašnjaci koji se koriste za uzgoj i ispašu stoke nalaze se na na kvalitativno slabijim bonitetnim klasama zemljišta (IV, V, VI, VI i VIII) u brdsko-planinskim i slatinastim ili vodoplavnim ravničarskim područjima i njihov uticaj na ispitivani kvalitet podzemnih voda "prvih" uglavnom aluvijalnih izdani je zanemarljiv; 2) evidentno je smanjenje stočnog fonda (broja goveda, ovaca i koza).

U okviru istraživanja sprovedenih u cilju izrade Strategije upravljanja vodama, od rasutih izvora zagađenja voda, ukupni pritisci od stanovništva sa individualnim kanalizacionim sistemima, izračunati su za naselja veća od 2 000 stanovnika, korišćenjem koeficijenata za BPK₅, ukupni N i P i HPK. Za proračun opterećenja vodnih tela nutrijentima usled različite namene prostora korišćena je baza podataka o korišćenju prostora (CORINE, 2006, slika 4.15b) i izvršena je stručna procena pritisaka (kg/ha/god) u funkciji načina korišćenja prostora. Prema rezultatima sprovedenih istraživanja, procenjuje se da u vode od površinskog oticaja sa prostora različitih namena dospevaju jednaki udeli azota i fosfora po 15% i 12% organskog zagađenja. Urađena je procena samo površinskog oticaja, u funkciji upotrebe/ korišćenja prostora, bez razmatranja količina kao ni vrste jedinjenja, koja mogu biti subjekat infiltracije u podzemne vode. U tabeli 2.11 prikazan je pritisak od stanovništva u naseljima većim od 2 000 stanovnika sa individualnim kanalizacionim sistemima.

Tabela 2.11 Rasuto zagađenje (t/god) od stanovnika bez sanitrane kanalizacije u naseljima većim od 2 000 stanovnika (SUVRS, 2015)

Vodno područje	Br. stanovnika		Rasuto zagađenje od stanovništva u t/god			
	Naselja veća od 2 000 stan.	Priključ.na individ.kan. sisteme	BPK ₅	HPK	Ukupni N	Ukupni P
Bačka i Banat	1 381 255	467 138	1 023,03	1 875,55	300,08	15,34
Beograd	1 556 626	204 925	448,78	822,77	131,644	6,73
Donji Dunav	246 171	58 823	128,82	236,17	37,78	1,93
Morava	1 554 847	419 356	918,39	1 683,71	269,39	13,77
Sava	320 267	193 174	423,05	775,59	124,09	6,34
Srem	292 547	133,173	291,64	534,68	85,55	4,37
Ukupno	5 351 713	1 476 589	3 233,72	5 928,50	948,51	48,50

Ukupni pritisci iz rasutih izvora zagađenja prikazani su u tabeli 2.11. U okviru Strategije upravljanja vodama (SUVRS, 2015), izračunati su pritisci od stanovništva koje nije priključeno na kanalizaciju, za naselja veća od 2 000 stanovnika. U ovim naseljima je procenat priključenosti stanovništva na javne kanalizacione sisteme značajan, tako da mala naselja (sa manje od 2000 stanovnika), koja predstavljaju najčešće zastupljena naselja u Srbiji (preko 90% naselja i oko 25% ukupne populacije), imaju zanemarljivu priključenost oko 5% i nisu obuhvaćena ovim proračunom. U SUVRS (2015), primarno su razmatrani uticaji na površinska vodna tela, jer se govori o generisanju đubriva (stočni fond), oticanju sa površina različite namene (površinski oticaj, ne potencijal za infiltraciju), nepriključenost na kanalizaciju (upliv neprečišćenih voda i opterećenje površinskih recipijenata, za naselja sa više od 2000 stanovnika).

Pritisak od stanovništva koje se nalazi u naseljima sa manje od 2 000 stanovnika je proračunat jer se u ovim naseljima koriste nesanitarne septičke jame koje omogućavaju direktnu infiltraciju azotnih jedinjenja u vodonosni sloj. Prilikom proračuna pritisaka od stanovništva koje nije priključeno na kanalizaciju a nalazi se u naseljima manjim od 2 000 stanovnika, ustanovljeno je da 1,8 miliona stanovnika generiše: 1 156,32 t/god ukupnog azota, koji nije razmatran kao difuzni pritisak na vodna tela od stanovništva. U naseljima manjim od 2 000 stanovnika koeficijent priključenosti na septičke jame je 10% u slivu Južne i Zapadne Morave, 21% u slivu Drine, 26% u slivu Velike Morave, 30% u slivu Dunava, dok je u slivu Save i u slivu Tise najveći procenat septičkih jama 32% i 51%, respektivno.

2.8.4 Kvalitet površinske i podzemne vode u Srbiji u odnosu na azotna jedinjenja

75% stanovništva u Srbiji koristi podzemnu vodu za vodosnabdevanje, pri čemu se dominantno koriste podzemne vode iz aluvijalnih izdani, zatim karstne izdani, dok se u Vojvodini eksploatiše “osnovni vodonosni horizont” u pleistocenskim i neogenim naslagama (Stevanović, 1995). Vode karstnih izdani se koriste uglavnom u delu zapadne i istočne Srbije. U centralnoj Srbiji oko 20% pijaće vode obezbeđuje se iz površinskih voda (akumulacija i rečnih tokova) (Stevanović, 1995).

Dosadašnja ispitivanja podzemnih voda na teritoriji RS ukazuju na to da postoji najviše informacija o aluvijalnim sredinama, dok sistematsko praćenje kvaliteta podzemnih voda neogenih i karstnih izvorišta ne postoji. Vojvodina i centralna Srbija su znatno bolje istraženi u odnosu na istočnu i zapadnu Srbiju, dok je najmanje istražen južni deo teritorije RS. Za vodosnabdevanje stanovništva najviše se koriste izdani sa slobodnim nivoom u aluvijalnim ravnima velikih reka (Dunav, Sava, Velika Morava i Drina), kao i izdani pod pritiskom u okviru neogenih basena Vojvodine i centralne Srbije (RGF, 2018.).

Aluvijalne izdani predstavljaju najbogatije resurse podzemnih voda, ali istovremeno i područja intenzivne hidrodinamičke razmene, fluktuirajućih redoks uslova i područja osetljiva na potencijalni antropogeni uticaj. Kvalitet podzemnih voda se sistematski prati u aluvijalnim izdanima preko osmatračke mreže, koja je ranije bila u nadležnosti Republičkog hidrometeorološkog zavoda, a od 2011. godine je u nadležnosti Agencije za zaštitu životne sredine. Stanice obuhvaćene

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

monitoringom nalaze se isključivo u aluvijonima većih reka i izdanima formiranim u okviru kvartarnih naslaga u Vojvodini. Postojećim Zakonom o vodama ("Sl. glasnik RS", br. 30/2010, 93/2012 i 101/2016) predviđeno je da se spovodi monitoring kao sistematsko praćenje statusa voda i zaštićenih oblasti. Monitoring obuhvata za površinske vode: zapreminu, vodostaje, i proticaje do stepena značajnog za ekološki i hemijski status i ekološki potencijal, kao i parametre ekološkog i hemijskog statusa i ekološkog potencijala; Monitoring za podzemne vode predviđen ovim zakonom obuhvata praćenje - nivoa i kontrolu hemijskog i kvantitativnog statusa.

U Izveštaju o stanju životne sredine u Republici Srbiji, Agencije za zaštitu životne sredine, dat je prikaz i ocena stanja životne sredine za period 2006-2015. godine. U ovom poglavlju diskutovani su indikatori koji prikazuju trend i stanje koncentracija azotnih jedinjenja, od kojih su praćene promene koncentracija: NO_3^- , NH_4^+ u rekama, NO_3^- u podzemnim vodama i indikator o priključenosti stanovništva na javnu kanalizaciju. Indikatori su računati pomoću Mann-Kendall i neparametrijskog Sens metoda, gde je preko niza medijana srednjih godišnjih vrednosti utvrđeno postojanje i ocena intenziteta trenda promena koncentracionih nivoa odabranih parametara. Prikazani su indikatori za period 2006-2015. godine, za 55 lokaliteta površinskih voda, za koje postoji kontinuitet u merenju. Za koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi, indikator trenda promena je izračunat na osnovu merenja na 29 lokaliteta u periodu 2006-2015. godine.

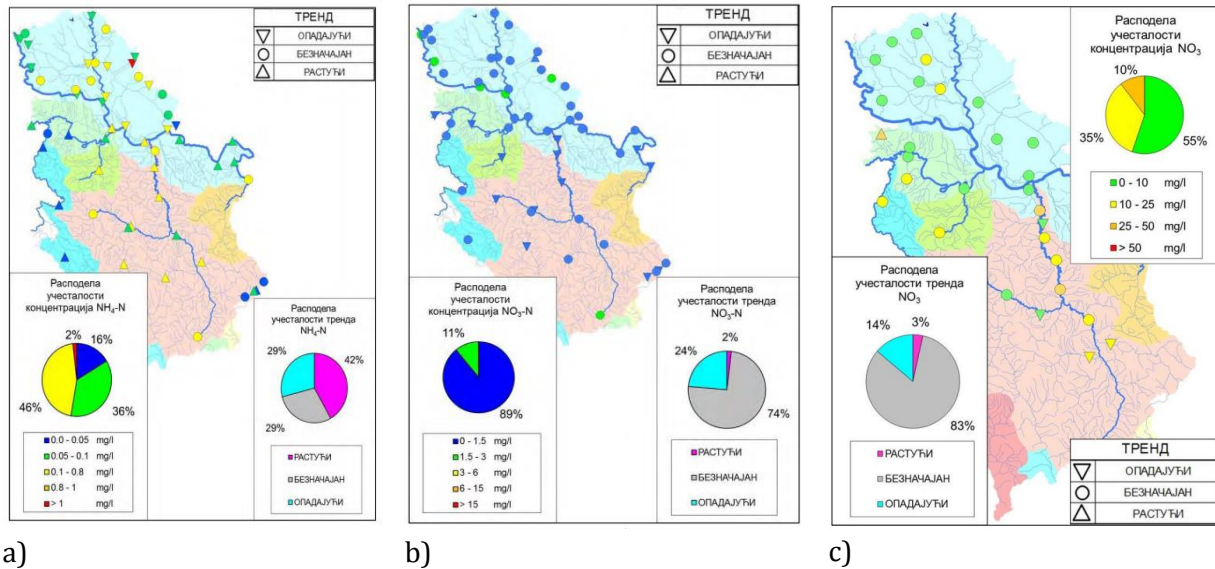
Koncentracioni nivoi amonijum katjona u površinskoj vodi, praćeni su kao indikatori prisustva materija koje troše kiseonik. Analizirano je prisustvo i vremenske promene NH_4^+-N , kao i dugoročni trendovi u rekama u Srbiji. Prisustvo povišenih koncentracionih nivoa NH_4^+-N u rekama može biti indikacija prisustva patogenih bakterija ukoliko su izvor povišenih koncentracija ljudski i životinjski ekskrementi, poreklom iz kanalizacionih voda i/ili spiranje sa poljoprivrednih površina. Nepovoljan trend medijana koncentracija amonijum katjona, koji indikuje porast koncentracije određen je u slivnim područjima Morave i Save, ali i na celoj teritoriji Republike Srbije, pri čemu je beznačajan trend utvrđen u slivu Dunava (ISŽŠ, 2017). Vrednosti medijana kreću se u opsegu od 0,01- 0,25 (mg/l) što odgovara dobrom ekološkom statusu (slika 2.16.a). Na teritoriji Autonomne pokrajine Vojvodine nije utvrđen rastući trend koncentracija amonijum jona (slika 2.16a). U Izveštaju je navedeno da se kvalitet površinske vode u Srbiji, prema amonijum indikatoru, konstantno pogoršava u periodu 2006-2015.godine.

Koncentracioni nivoi kao i vremenski trend promene koncentracija nutrijenata u površinskim vodama u Srbiji razmatrani su preko koncentracije nitrata (NO_3-N) u rekama. Registrovano je stanje, prostorne i vremenske promene ali i dugoročni trendovi promena koncentracija nutrijenata u površinskim vodama u Srbiji. Kao dominantni izvor zagađenja reka nitratima navedeno je spiranje sa poljoprivrednog zemljišta (ISŽS, 2017). Opadajući trend medijana koncentracija nitrata detektovan je na slivnom području Save i na celoj teritoriji Republike Srbije. Vrednosti medijana nalaze se u opsegu od 0,5-1,87 (mg/l) što odgovara odličnom i dobrom ekološkom statusu (Slika 2.16 b) (ISŽS, 2017). Nepovoljan (rastući) trend nitrata određen je samo na jednom mernom mestu Srpski Itebej (plovni Begej). Navedeno je da se prema indikatoru nitrati kvalitet površinske vode u Srbiji konstantno poboljšava u periodu 2006-2015. godine (Slika 2.16 b) (ISŽS, 2017).

Stanje i opterećenost podzemnih voda u Srbiji nutrijentima, razmatrani su na osnovu indikatora koji daje prikaz trenda, koncentracije i prostornu raspodelu nitrata u podzemnim vodama. Za čitavu

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

teritoriju Srbije navedeno je da je registrovan opadajući trend koncentracije nitrata u podzemnim vodama i za sliv Velike Morave, koji je generalno okarakterisan povišenim koncentracijama nitrata (slika 2.16c). Za sliv Dunava i Save utvrđeno je da nema bitnijih promena kvaliteta. Koncentracije iznad propisanih 50 mgNO₃/l detektovane su samo za lokaciju Obrež-Ratare (priobalje Velike Morave) pri čemu nije utvrđen značajan trend.



Slika 2.16 a) Trend i srednja vrednost koncentracija amonijum jona u vodotocima Srbije (2006-2015); b) trend i srednja vrednost koncentracija nitrata u vodotocima Srbije (2006-2015); c) trend i srednja vrednost koncentracija nitrata u podzemnim vodama Srbije (2006-2015); (IZŠŽ, 2017)

Sa stanovišta upravljanja kvalitetom podzemnih voda, poseban značaj je potrebno usmeriti na karstne, aluvijalne i "prve" izdani, iz dva razloga: u ovim tipovima izdani se eksploatiše najveći deo vode za vodosnabdevanje i na kvalitet vode ovih izdani značajno može uticati antropogeni faktor. Kvalitet podzemnih voda u okviru sprovedenih istraživanja razmatran je sa tri aspekta: 1) bazni kvalitet vode, kao rezultat interakcije matriksa stena u akviferu i vode; 2) sa aspekta promene koncentracionih nivoa parametara koji mogu biti indikatori antropogenog uticaja i 3) sa aspekta potencijala podzemnih voda za konzervaciju ili emisiju azota. Neadekvatna frekvencija uzorkovanja podzemnih voda, odražava se na pouzdanost ocene stanja kvaliteta i statusa vodnih tela. Za podzemne vode prikazani su rezultati sistematskog monitoringa kvalitativnih karakteristika "prvih", uglavnom aluvijalnih (sem područja Vojvodine) izdani podzemnih voda sa 55 lokacija za period od 6 godina, uzorkovanih u okviru redovnog monitoringa kvaliteta podzemnih voda od strane Agencije za zaštitu životne sredine (2011-2016) (AZŽS); za 21 pijezometar, koji su uzorkovani u dve kampanje u 2017/2018. godine sa ciljem optimizacije mreže monitoringa u RS, koji realizuje Rudarsko-geološki fakultet (RGF, 2018) i za 22 bunara i pijezometra u aluvijonima Save, Dunava i Velike Morave, čiji kvalitet je ispitan za potrebe izrade Studije definisanja stanja, analize procesa geneze, korišćenja, zaštite i obogaćivanja resursa podzemnih voda u periodu 2016-2017 (IJČ, 2017a) (slika 3.4).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

U okviru istraživanja porekla i transformacije analizirana je pojava azotnih jedinjenja i specija od značaja u njihovoj oksido-redukcionoj transformaciji, kao i jonskih vrsta od značaja za indikovanje porekla azota u podzemnoj vodi. Pored utvrđivanja kvaliteta i korelacija između odabranih parametara, određen je i hemijski potencijal za emisiju/konzervaciju azotnih jedinjenja u ispitanim podzemnim vodama. Cilj istraživanja kvaliteta podzemnih voda i sadržaja azotnih jedinjenja je karakterizacija uticajnih faktora na N transformaciju i njihova korelacija u "prvim" ali i u dubokim izdanima za koje postoje podaci monitoringa, kao i mapiranje najverovatnijeg potencijala podzemnih voda za konzervaciju azota. Simultana analiza geohemijskih interakcija i statistička korelacija odabranih parametara, mogu ukazati na izvore azota ali i pokazati ispunjenost određenih uslova za procese transformacije.

Iako je fond podataka praćenih u kontinuitetu nedovoljan kao i broj lokaliteta uzorkovanja, mogu se generalno izvući sledeći osnovni zaključci za podzemnu vodu "prvih" izdani koja je analizirana u okviru redovnog monitoringa od strane Agencije za zaštitu životne sredine:

- Šest od 52 lokaliteta, za koje postoje povremena merenja koncentracije rastvorenog kiseonika ima prosečnu koncentraciju ispod 1 mg/l (12%) (S1-Sombor; S4-Njegoševo; S5- Vrbas; S13-Bač; S14- Novi Sad; S18-Dubovac). Četiri lokaliteta, ili 8% uzoraka (S6-Kanjiža; S10-Padej; S23-Borča; S49-Valjevo) imaju srednju koncentraciju rastvorenog kiseonika između 1 i 2 mg/l. U najvećem broju uzoraka 42 pijezometra (80%) vladaju oksični uslovi (>2 mg/l) (S2-Aleksa Šantić; S3-Subotica Mikićevo; S8- Banatsko Aranđelovo; S9-Kikinda; S11-Burza; S15-Zrenjanin; S16-Debeljača; S17-Kovin; S19-Kusić; S20-Banatski Karlovac; S21-Vračev Gaj; S22-Zabrežje Savska; S24-Negotin; S25-Šalinac, S26-Dubravica Lipe; S27-Lozovik Vlaški Do; S28-Požarevac; S29-Velika Plana Žabari, S30- Markovac Svilajnac; S31-Varvarin Ćičevac, S32-Bukovče Glogovac; S33-Obrež Ratare, S34-Žitkovac ciglana; S35-Brzi Brod Selo; S36-Žitorađa; S37-Doljevac; S38-Leskovac; S39-Tobolac Trstenik; S40-Sirča; S41-Stančić Selo; S42-Kruševac; S43-Bogatić, S44-Duvanište; S45-Noćaj, S46-Obrenovac; S48-Bogovađa; S50-Petnica Vrelo; S51-Badovinci, S52-Loznica polje; S53-Lačarak, S54-Šid; S55-Nikinci).

- Od 55 pijezometara srednje vrednosti koncentracija amonijum jona u 28 ispitivanih pijezometara (51%) su iznad nivoa propisanog Pravilnikom > 0,1 mgN/l ("Sl. list SRJ", br. 42/98 i 44/99) (slika 4.13). 6 pijezometara: S1-Sombor, S8-Banatsko Aranđelovo, S9-Kikinda, S10-Padej, S15-Zrenjanin, S20-Banatski Karlovac (11%) ima srednje vrednosti koncentracije iznad 1 mg/l. Značajno povišene koncentracije amonijačnog azota (>3 mg/l) zabeležene su u pijezometrima: S10-Padej i S20-Banatski Karlovac.

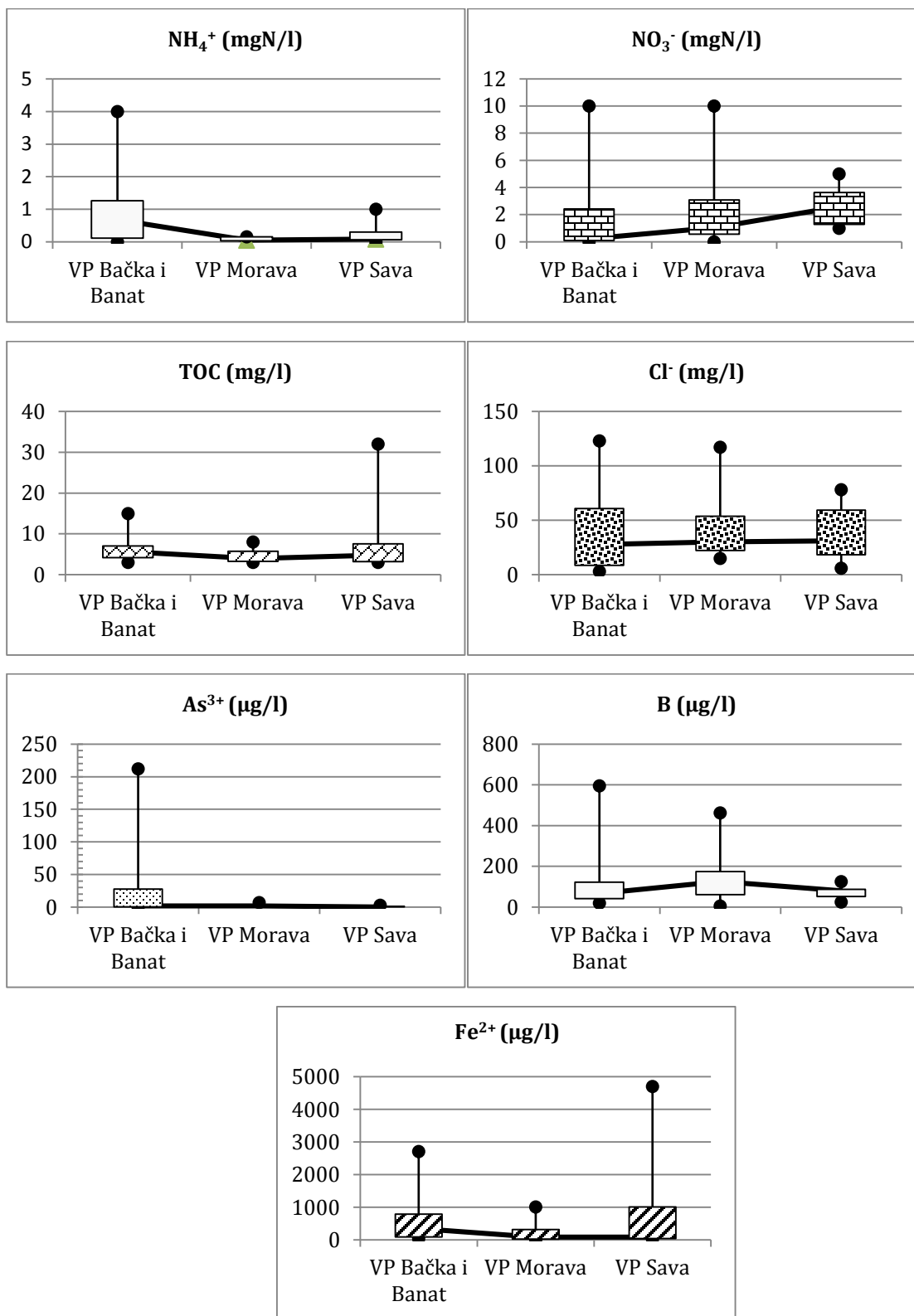
- Srednje vrednosti koncentracionih nivoa nitratnog azota za 75% uzoraka podzemnih voda "prve" idani su niže od 3,53 mgN/l (tabela 2.12). U 13 pijezometara (27%): S14-Novu Sad, S21-Vračev Gaj, S22- Zabrežje Savsa, S27-Lozovik Vlaški Do, S28- Požarevac, S32-Bukovče Glogovac, S33- Obrež Ratare, S43-Bogatić, S44-Duvanište, S48-Bogovađa, S51-Badovinci, S54-Šid i S55-Nikinci, srednje koncentracije nitratnog azota su iznad 3 mgN/l. Najviše srednje vrednosti koncentracionih nivoa nitratnog azota >10 mgNO₃-N/l zabeležene su na stanicama: S21-Vračev Gaj i S54-Šid.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 2.12 Statistička obrada odabranih parametara za podzemne vode “prvih” izdani u Srbiji za period 2011-2016. godina

	pH	Ec	NH₄⁺	NO₂⁻	NO₃⁻	Fe_{uk}	Mn	Fe_{rast}	As	B	TOC	
<i>Br. uzoraka</i>	327	327	325	327	327	233	247	254	152	160	214	
<i>Jedinica</i>		μS/cm	mgN/l	mgN/l	mgN/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	mg/l	
<i>Sr. vredn.</i>	7,45	957,65	0,35	0,01	2,29	1090,77	290,10	148,33	18,31	97,43	6,51	
<i>Medijan</i>	7,43	915,00	0,07	0,01	0,40	294,00	97,80	11,25	1,40	75,05	4,00	
<i>Std. Devijacija</i>	0,26	356,28	0,64	0,02	4,05	2045,36	544,05	576,82	63,38	92,10	6,99	
<i>Opseg</i>	1,70	2021,00	4,16	0,11	23,65	12519,50	4626,50	4700,75	520,15	594,70	36,75	
<i>Minimum</i>	6,60	309,00	<0,02	<0,002	<0,2	<10	<10	<10	<10	<10	<0,5	
<i>Maksimum</i>	8,30	2330,00	4,16	0,11	23,65	12520,00	4627,0	4701,00	520,40	595,20	37,00	
<i>Percentili</i>	25	7,30	707,00	0,03	0,00	0,20	84,35	22,80	0,50	0,25	33,53	2,50
	50	7,43	915,00	0,07	0,01	0,40	294,00	97,80	11,25	1,40	75,05	4,00
	75	7,60	1127,00	0,33	0,02	2,54	1115,00	307,80	90,25	3,60	126,58	7,80

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 2.17 Interkvartilni opsezi i medijana odabranih parametara kvaliteta podzemne vode po vodnim područjima

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Na slici 2.17 prikazan je interkvartilni opseg i medijana obrađenih podataka po vodnim područjima, za koje je postojao kontinuitet u merenju: VP Banat i Bačka, VP Morava i VP Sava, za period 2011-2016. godine. Za VP: Srem, Donji Dunav i Beograd osmatran je mali broj objekata da bi se govorilo o kvalitetu vode vodnog područja. Kvalitet podzemne vode za ove stanice obrađen je u okviru kvaliteta podzemnih voda na svim lokalitetima, bez razmatranja po vodnim područjima. VP Banat i Bačka karakterišu najviše koncentracije amonijum jona, hlorida, arsena i natrijuma. Najviše prosečne vrednosti koncentracija sulfata i bora zabeležene su za VP Morave.

Sa ciljem proširenja mreže monitoringa podzemnih voda na karstne i neogene akvifere, u 2017/2018. godini u dve kampanje (period niskih i visokih voda), od strane RGF u Beogradu uzorkovan je 21 pijezometar (RGF, 2018) (slika 3.4). Deskriptivna statistička obrada odabranih parametara kvaliteta ovih pijezometara prikazana je u tabeli 2.11. Prema obrađenim podacima u pitanju su uglavnom oksidne podzemne vode sa sporadično umereno povišenim koncentracijama amonijum i nitratnih jona.

Tabela 2.11 Statistika odabranih parametara kvaliteta podzemne vode uzorkovane u okviru projekta "Optimizacije mreže monitoringa podzemnih voda" u Srbiji (srednjih vrednosti po objektima)

	pH	Ec	Eh	O ₂	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	KMnO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	Mn ²⁺	As	
<i>Jedinica</i>	/	µS/cm	mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	
<i>Br. Uzoraka</i>	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
<i>Sr. vredn.</i>	7,56	830,62	187,28	2,43	0,31	0,01	6,53	11,05	30,49	52,41	0,52	0,07	6,56	
<i>Medijana</i>	7,52	791,00	189,00	2,43	0,11	0,00	0,25	7,43	17,20	35,66	0,11	0,02	1,70	
<i>Std.</i>	0,30	309,72	13,48	1,06	0,42	0,01	12,85	8,98	35,66	54,61	0,91	0,11	11,08	
<i>Devijacija</i>														
<i>Opseg</i>	1,15	1428,50	52,35	5,31	1,32	0,03	55,83	29,91	156,00	161,16	3,64	0,46	37,37	
<i>Min</i>	7,15	511,50	156,50	0,88	<0,03	<0,003	<0,50	4,29	6,25	0,49	0,01	<0,01	<1,00	
<i>Max</i>	8,30	1940,00	208,85	6,19	1,34	0,04	56,08	34,20	162,25	161,65	3,64	0,46	37,87	
<i>Perc.</i>	25	7,34	605,00	180,78	1,93	0,02	0,00	0,25	6,16	12,37	2,24	0,02	0,01	0,58
	50	7,52	791,00	189,00	2,43	0,11	0,00	0,25	7,43	17,20	35,66	0,11	0,02	1,70
	75	7,71	956,25	196,30	2,81	0,51	0,00	8,98	11,04	34,52	115,58	0,55	0,11	5,48

Podaci monitoringa kvaliteta podzemnih voda aluvijalnih "prvih" izdani, koji su uzorkovani i analizirani od strane Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi" u Beogradu (slika 3.4), za koje postoje podaci *in situ* merenja, pokazuju da su podzemne vode u aluvijonima većih reka (Dunava, Save i Velike Morave) anoksične, i da nisu opterećene povišenim koncentracijama nitrata, bora ni arsena (tabela 2.12).

Tabela 2.12 Deskriptivna statistika odabranih parametara kvaliteta podzemne vode aluvijalnih izdani uzorkovanih u cilju izrade “Studije definisanja stanja, analize procesa geneze, korišćenja, zaštite i obogaćivanja resursa podzemnih voda u periodu 2016-2017” (srednjih vrednosti po objektima)

	pH	Ec	Eh	O ₂	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	Fe ²⁺	B	As	TOC
<i>Jedinica</i>	/	µS/cm	mV	mg/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l
<i>Br.</i>	21	21	21	21	22	22	22	22	12	22	18	22	22
<i>Uzoraka</i>													
<i>Medijana</i>	7,36	807,00	149,70	0,10	0,20	0,09	19,35	35,31	0,02	0,21	32,20	10,00	1,46
<i>Std.</i>	0,17	189,12	126,25	0,64	0,30	2,70	7,94	30,52	0,41	1,72	105,65	0,00	0,38
<i>Devijacija</i>													
<i>Opseg</i>	0,67	593,00	427,60	2,69	1,37	11,97	31,46	130,61	1,41	5,86	463,00	0,00	1,35
<i>Min</i>	7,13	471,00	-1,90	<0,1	0,01	<0,05	7,34	9,29	<0,02	0,05	<20,00	<20,00	0,96
<i>Max</i>	7,80	1064,00	425,70	2,74	1,38	12,00	38,80	139,90	1,43	5,91	473,00	10,00	2,31
<i>Perc.</i>	25	7,31	593,00	96,10	0,08	0,03	13,69	24,76	0,02	0,05	10,00	10,00	1,19
	50	7,36	807,00	149,70	0,10	0,09	19,35	35,31	0,02	0,21	32,20	10,00	1,46
	75	7,48	925,00	297,65	0,39	1,08	24,71	59,40	0,02	1,10	38,65	10,00	1,75

2.8.5 Nitratna direktiva, nitratima ranjiva područja i pravila dobre poljoprivredne prakse

Ozbilnost problema povišenih koncentracija nitrata u vodnim telima u svetu, može se prepoznati iz činjenice da je Evropska Unija, donela posebnu direktivu, u vezi sa zaštitom voda od zagađenja nitratima poreklom iz poljoprivrednih izvora, jasno potvrđujući da poljoprivreda predstavlja jedan od glavnih izvora nitrata u podzemnim, površinskim i morskim vodama (“Nitratna direktiva” Direktiva Saveta 91/676/EEC). Ciljevi direktive su redukovanje zagađenja voda uzrokovanog ili indukovano povišenim koncentracijama nitrata poljoprivrednog porekla i sprečavanje daljeg takvog zagađivanja. U Republici Srbiji od zagađujućih materija u podzemnim vodama, granične vrednosti su propisane samo za nitrata (50 mg/l) i pesticide (Sl.glasnik RS br. 55/05, 71/05-ispravka, 101/07, 65/08 i 16/11).

Kako bi bilo moguće implementirati Nitratnu direktivu, potrebno je identifikovati vodna tela podzemnih voda koja imaju visoku koncentraciju nitrata, ali i površinska vodna tela zahvaćena eutrofikacijom. Zatim je potrebno identifikovati delove terena, površine zemljišta (nitrat ranjive zone), gde intenzivna poljoprivredna proizvodnja spiranjem sa poljoprivrednih površina u značajnoj meri doprinosi zagađivanju voda. Potrebno je formirati Pravila dobre poljoprivredne prakse (PDPP) kao skup mera koje se primenjuju na dobrovoljnoj osnovi sa ciljem zaštite kvaliteta voda od zagađenja poreklom iz poljoprivrede, na teritoriji cele države. Unutar nitrat ranjivih zona (NRZ) postoji zakonska obaveza sprovođenja akcionih programa, koji predstavljaju obavezne mere zaštite od zagađenja iz poljoprivrede i koje su podskup mera iz Pravila dobre poljoprivredne prakse. Potrebno je sprovođiti reviziju definisanih NRZ svake četiri godine.

Glavni zahtevi Nitratne direktive su (Direktiva 91/676/EEC; NRZ, 2016):

- Identifikacija površinskih voda, posebno voda koje se koriste ili su planirane da budu korišćene za vodosnabdevanje, kao i svih podzemnih voda koje su zagađene ili će biti zagađene ako se ne preduzmu mere (Član 3.1).
- Određivanje NRZ, definisanih kao površine sa kojih se zagađenje unosi u osetljive vode identifikovane u skladu Članom 3.1, (Član 3.2).
- Usvajanje Pravila dobre poljoprivredne prakse koje bi farmeri primenjivali (Član 4.1)
- Usvajanje akcionih programa (AP) za NRZ (može postojati više AP za različite zone) (Član 5.1.2).
- Uspostavljanje adekvatnog monitoring programa kao osnove za procenu efikasnosti primenjenih akcionih programa (Član 5.6).
- Izveštavanje Evropske Komisije o aktuelnom stanju, na bazi rezultata monitoring programa i statusa unutar određenih ranjivih zona kao i rezimiranje akcionih programa, svake četiri godine (Član 10).
- Usvajanje i sprovođenje zakona, propisa i administrativnih odredbi u skladu sa Nitratnom Direktivom.

U okviru projekta Određivanje osetljivih područja i ranjivih zona prema Nitratnoj Direktivi Evropske Unije i Direktivi o urbanim otpadnim vodama, nastali su: predlog za određivanje nitratima ranjivih područja i pravila dobre poljoprivredne prakse u Srbiji (NRP, 2016.). Osnova za identifikaciju osetljivih voda (voda ugroženih ili voda kojima pretili zagađenje od poljoprivrede) bila je klasifikacija rečne mreže Srbije, gde su izdvojena 493 vodna tela. Koraci koji su formirani na osnovu Nitratne direktive i primenjeni u okviru sprovedenih istraživanja NRP (2016) u određivanju NRZ u Srbiji su:

1. Izdvojeni su svi slivovi jezera/akumulacije koji se koriste, koji su namenjeni, i/ili koji su predviđeni za vodosnabdevanje.
2. Označeni su svi akviferi karstnog, pukotinskog ili aluvijalnog tipa.
3. Izdvojeni su svi plitki akviferi gde je prosečna koncentracija NO_3^- u razmatranom periodu (2007-2013) u podzemnim vodama veća od 40mg/l i koja se vremenom povećava.
4. Određeni su svi slivovi površinskih voda koji imaju prosečnu koncentraciju NO_3^- u razmatranom periodu (2007-2013) veću od 5mg/l i koji nemaju izliv netretirane otpadne vode u vodno telo (nema takvih slivova).
5. Izdvojeni su slivovi površinskih voda sa prosečnom koncentracijom ukupnog P većom od 0,4mg/l (2007-2013) u koje se takođe ne uliva kanalizacija iz domaćinstava i industrije (nema takvih slivova).
6. Označene su površine gde je gustina stočnog fonda veća od 2 uslovna grla po hektaru (UG/ha) poljoprivrednog zemljišta na nivou katastarskog naselja i > 2 UG/ha poljoprivrednog zemljišta na nivou opštine.
7. Sve susedne izdvojene oblasti (označene kao NRZ) povezuju se u jedinstvenu NRZ.
8. Označene su kao NRZ sve površine koje su potpuno okružene drugim površinama već označenim kao NRZ i objavljena je finalna karta NRZ (slika 2.18).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

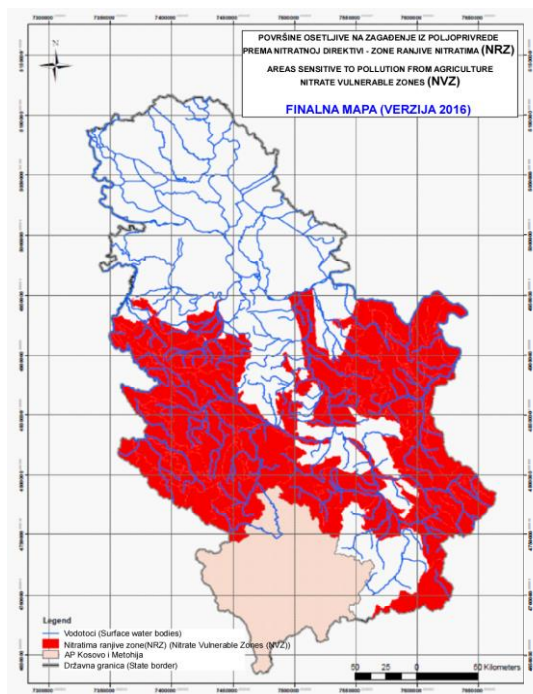
Predložene Nitratno Ranjive Zone pokrivaju otprilike 37 980 km² odnosno 49 % čitave teritorije, uključujući 264 000 poljoprivrednih gazdinstava (slika 2.18) (NRZ, 2016). Pretpostavlja se da će navedena površina nakon uspostavljanja adekvatnog monitoringa i na osnovu detaljnijih podataka o pritiscima biti redukovana na oko 35% državne teritorije (NRP, 2016.). Sa prikazane slike (2.18) može se uočiti da ranjive zone uglavnom nisu pokrivene (obuhvaćene) postojećom monitoring mrežom, pri čemu najveći deo stanica koje su obuhvaćene programom redovnog državnog godišnjeg monitoringa, prema sprovedenom istraživanju ne spada pod označene NRZ.

Kao značajni nedostaci prilikom formiranja predloga nitrat ranjivih zona, pored oskudnosti monitoring mreže navedeno je da evaluacija podataka monitoringa površinskih voda u Srbiji nije usklađena sa principima Okvirne direktive o vodama, kao i da su informacije o opterećenju vodotoka usled gubitaka nutrijenata iz poljoprivrede nepotpune, jer nedostaju podaci o količinama i vrstama primenjenih đubriva, pa su izvedeni zaključci i analize bazirani na podacima o veličini stočnog fonda.

U Aneksu II Nitratne direktive, definisano je šest Pravila dobre poljoprivredne prakse (Direktiva 91/676/EEC):

- Perode kada je primena đubriva neodgovarajuća.
- Primenu đubriva na strmim terenima.
- Primenu đubriva na vodom zasićenom, poplavljenom, smrznutom ili snegom pokrivenom zemljištu.
- Uslove za korišćenje zemljišta u blizini vodotoka.
- Kapacitet i izgradnju skladišta za stajsko đubrivo, uključujući i mere za sprečavanje zagađenja voda usled oticanja i procedivanja sa lokacije skladišta i/ili otpadnih voda iz skladišta biljnog materijala kao što je silaža.
- Procedure i postupke za primenu đubriva (stajnjaka i veštačkih đubriva), uključujući brzinu i uniformnost razastiranja na zemljište, koji će održati gubitak nutrijenata u vode na prihvatljivom nivou.

Većina navedenih pravila ne predstavlja ekonomsko opterećenje za farmere, već uglavnom odgovorno ponašanje u smislu primene đubriva. Najveći troškovi odnose se na investicije potrebne za izgradnju skladišta i rukovanje stajnjakom. Pretpostavlja se da će najveći deo troškova u vezi sa primenom Nitratne direktive snositi vlasnici individualnih poljoprivrednih gazdinstava i to u zavisnosti od veličine poljoprivrednog gazdinstva. Nitratna direktiva ne daje jasne smernice na koji način se definišu granične vrednosti za obaveznu primenu PDPP i mera AP. U NRZ (2016) se navodi da je potrebno uzeti u obzir veličinu gazdinstva veličinu stočnog fonda i raspoloživo poljoprivredno zemljište. Predloženo je da sve farme unutar NRZ sa površinom većom od 5 ha obradivog zemljišta, odnosno koje poseduju više od 10 UG stoke treba uključiti u grupu za koju je primena mera adekvatnog upravljanja i zaštite obavezna (NRZ, 2016).

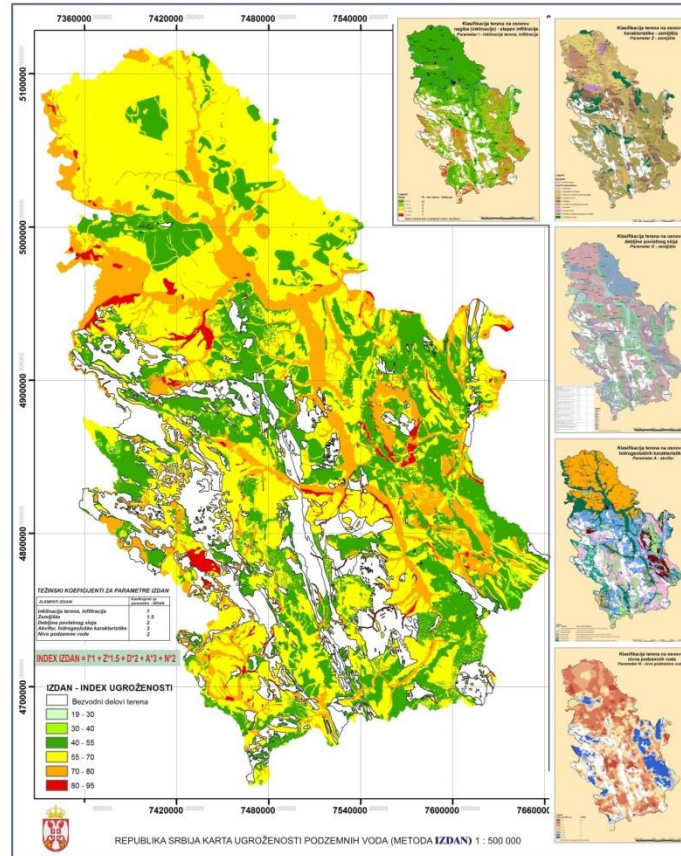


Slika 2.18 Mapa predloženih zona ugroženih nitratima u Republici Srbiji (NRP, 2016.)

2.8.6 Prirodna ugroženost podzemnih voda od zagađenja u Srbiji - IZDAN

Veliki doprinos u istraživanju ugroženosti podzemnih voda u Srbiji je određivanje tzv. prirodne ranjivosti podzemnih voda, koje je sprovedeno od strane Rudarsko-geološkog fakulteta, Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi" i Geološkog zavoda Srbije (ranije Instituta) u Beogradu. Formirana je karta ugroženosti podzemnih voda od zagađenja, kao rezultat primene "kompilacione" metode, preklapanjem karata po parametrima, čiji su nazivi sadržani u akronimu reči "izdan": inklinacija (uticaj na infiltraciju), zemljište (pedološki sloj-uticaj vrste zemljišta), debljina povlatnog sloja, akvifer (hidrogeološke karakteristike), nivo podzemne vode (Milanović i sar., 2010; IJČ i sar., 2011c) (slika 2.19). Na osnovu razmatranja uticaja pojedinačnih faktora, zaključeno je da geološke odnosno hidrogeološke karakteristike imaju najveći uticaj na ugroženost podzemnih voda na zagađenje (Stevanović i Dokmanović, 2015). 15,3 % teritorije R. Srbije označeno je kao visoko ugroženo područje i odnosi se na aluvijone velikih reka i karstne terene sa izraženom karstifikacijom. Kao najugroženiji delovi terena izdvojeni su delovi aluvijalnih naslaga i karstni tereni, što predstavlja 1,7% teritorije Srbije, sa izraženom brзом infiltracijom a samim tim velikom osetljivošću podzemnih voda (Milanović i sar., 2010). Prema Milanović i sar. (2010) podzemne vode u Srbiji su relativno dobro prirodno zaštićene od infiltracije površinskog zagađenja, ali se određenim lokacijama, mora posvetiti posebna pažnja pri planiranju upotrebe i namene zemljišta.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 2.19 Karta prirodne ranjivosti podzemnih voda u Srbiji -IZDAN (IJČ, 2017b)

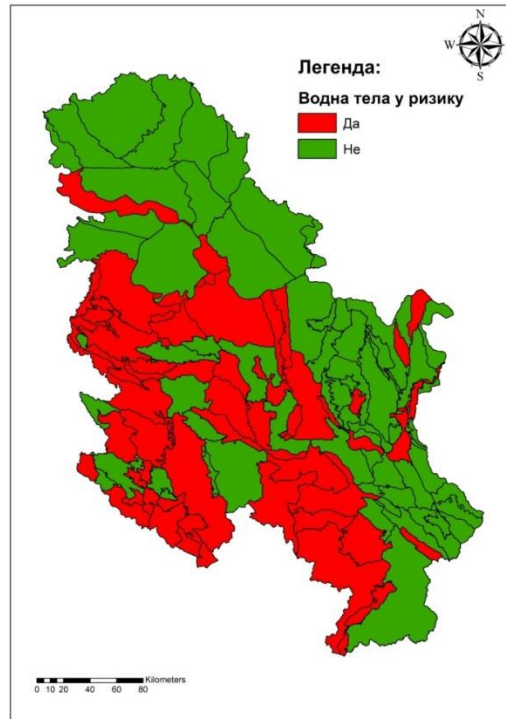
2.8.7 Ugroženost kvaliteta podzemnih voda u Srbiji kao rezultat prirodnih i antropogenih uticaja

Za potrebe formiranja adekvatne i optimalne monitoring mreže, neophodno je sagledati potencijalnu ugroženost kvaliteta podzemnih voda koja je uslovljena prirodnim i antropogenim činiocima. U okviru realizacije projekta “Analiza optimizacije monitoring mreže kvaliteta površinskih i podzemnih voda u skladu sa zahtevima okvirne direktive o vodama i pratećim direktivama” (IJČ, 2017b), preklapanjem karte prirodne osetljivosti podzemnih voda (IZDAN) i karata antropogenog uticaja, nastala je karta potencijalne ugroženosti podzemnih voda od zagađenja (karta rizika, slika 2.20, Stevanović i Dokmanović, 2015). Karte koje su obuhvaćene razmatranjem a predstavljaju antropogeni uticaj na kvalitet podzemnih voda su: karta broja stanovnika bez kanalizacije, broja stanovnika sa septičkim jamama, specifičnog broja grla stoke po hektaru obradive površine i korišćenja zemljišta.

Na osnovu istovremenog razmatranja prirodnih i antropogenih uticaja, kao i preklapanja sa kartom vodnih tela, formirana je karta sa dve kategorije u okviru koje je izvršena delineacija vodnih tela koja su u riziku od zagađenja ili ne. U cilju definisanja optimalne monitoring mreže kvaliteta

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

podzemnih voda od 137 vodnih tela i grupa vodnih tela, primenom prikazane metodologije izdvojeno je 77 koji nisu i 60 vodnih tela i grupa vodnih tela koji su pod rizikom.



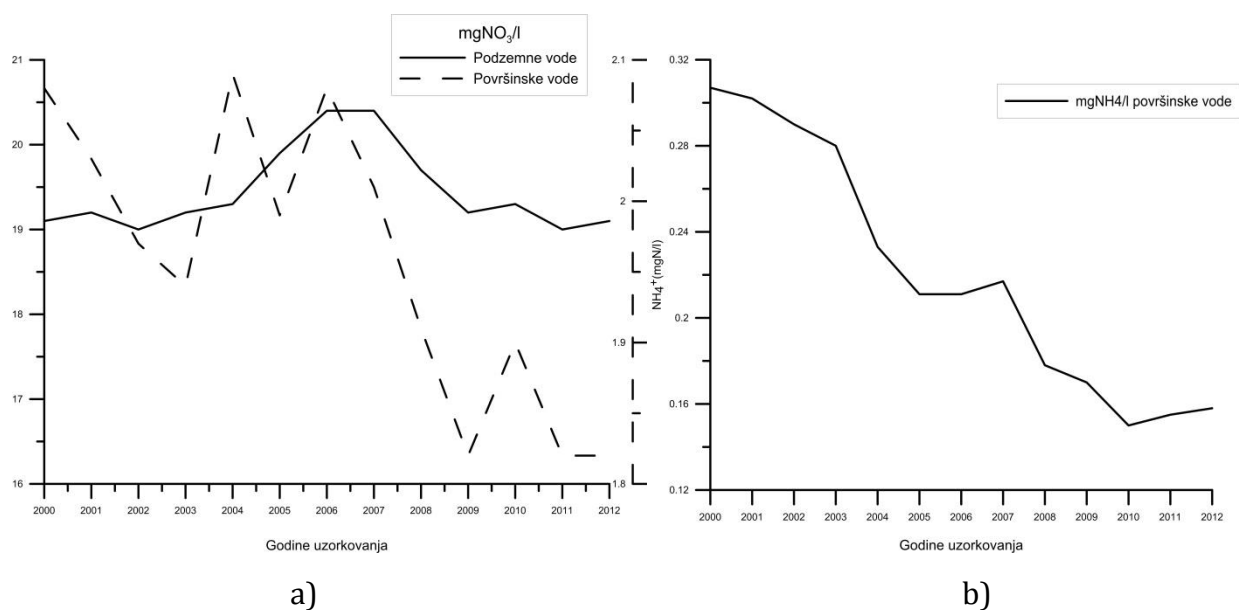
Slika 2.20 Prikaz vodnih tela koja su pod rizikom i koja nisu pod rizikom (Stevanović i Dokmanović, 2015)

2.9 Koncentracioni nivoi azotnih jedinjenja u vodama u Evropi

U podzemnim vodama Evrope, od 2005. godine, evidentan je opadajući trend, kojim je došlo do snižavanja koncentracije nitrata u 2011. godini, na nivo iz 1992. godine. U rekama Evropske Unije, opadajući trend koncentracije nitrata doveo je do prosečnog godišnjeg smanjenja od 0,03 mgNO₃-N/l, ili 0,8 % na godišnjem nivou u periodu 1992-2012. godine (EEA, 2018). Smanjenje koncentracije nitratnog azota, rezultat je primenjenih mera za smanjenje pritisaka na vodna tela poreklom iz poljoprivrednih izvora (Nitratna Direktiva- Direktiva 91/676/EEC), kao i poboljšanja tretmana otpadnih voda (Direktiva o urbanim otpadnim vodama - Direktiva 91/271/EEC), ali i smanjenja industrijske proizvodnje u Istočnoj Evropi. Na slici 2.21 dat je grafički prikaz trenda koncentracije nitrata i amonijum jona u površinskim i podzemnim vodama u Evropskoj Uniji (EEA, 2018). Prikazane su serije podataka, izračunate kao prosečna vrednost srednjih godišnjih koncentracija u periodu 2000-2012. godine. Podaci za koncentracione nivoe nitrata i amonijum jona u površinskim vodama prikazani su za: Austriju za 49 stanica za monitoring, Bosnu i Hercegovinu 23, Belgiju 35, Bugarsku 90, Kipar 8, Dansku 39, Estoniju 53, Finsku 101, Francusku 246, Nemačku 136, Irsku 45, Island 1, Letonija 19, Lihtenštajn 12, Litvaniju 28, Luksemburg 3, Makedoniju 19, Norvešku 10, Poljsku 60, Rumuniju 118, Slovačku 15, Sloveniju 13, Švedsku 109, Švajcarsku 15, Veliku Britaniju 153. Rezultati koncentracije nitrata u podzemnim vodama prikazani su kao srednje vrednosti prosečnih godišnjih koncentracija u podzemnim vodama: za Austriju na 13, Belgiju 24, Bugarsku 24,

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Kipar 3, Češka 63, Danska 107, Estonija 23, Finska 33, Francuska 54, Nemačka 167, Irska 86, Italija 5, Lihtenštajn 1, Litvanija 3, Holandija 9, Norveška 1, Portugalija 10, Slovačka 10, Slovenija 4, Švajcarska 1, Engleska 67 stanica.



Slika 2.21 Trend promene koncentracionih nivoa a) nitrata u površinskim i podzemnim vodama i b) amonijum jona u površinskim vodama u EU u periodu 2000-2012 godine (izvor podataka EEA, 2018)

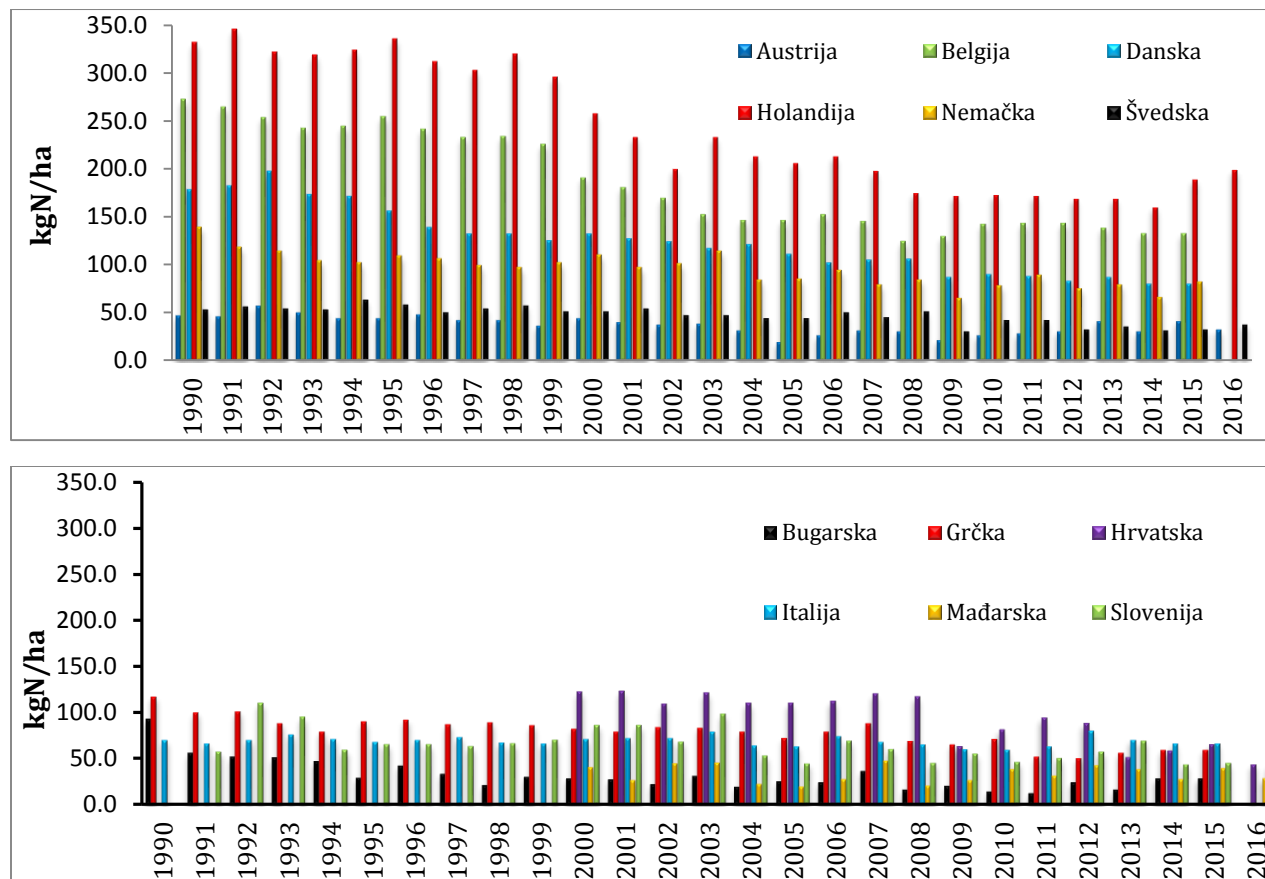
U periodu 1992-2012 godine, prosečna koncentracija amonijaka u rekama Evrope je snižena za 231 $\mu\text{gN}/\text{l}$. Prosečno godišnje sniženje koncentracije je 11,6 $\mu\text{gN}/\text{l}$ (-3,5% godišnje). Na 59% monitoring stanica za praćenje kvaliteta površinske vode, uočen je trend značajnog smanjenja koncentracija amonijaka, sa samo nekoliko stanica koje su pokazale trend porasta u periodu 1992-2012. godine. Koncentracija amonijum jona u rekama, prikazana je kao srednja vrednost godišnjih koncentracija. Reke za koje su prikazani podaci i broj stanica na kojima je vršen monitoring: Austrija (49), Belgija (36), Bosna i Hercegovina (7), Bugarska (88), Hrvatska (37), Estonija (53), Finska (100), Francuska (243), Nemačka (139), Island), Irska (35), Italija (155), Letonija (19), Lihtenštajn (14), Litvanija (28), Luksemburg (3), Severna Makedonija (19), Norveška (10), Rumunija (117), Srbija (37), Slovenija (14), Švedska (110), Velika Britanija (12).

Povišena koncentracija nitrata je najčešći uzrok lošeg hemijskog statusa podzemnih voda u Evropi (EEA, 2012). Procenjuje se da u evropskim slatkovodnim vodnim telima 50-80% ukupnog opterećenja azotom potiče iz poljoprivrede (EEA, 2012). Kako bi vode imale dobar status moraju postići i dobar hemijski status površinskih i podzemnih voda koji je definisan Okvirnom direktivom o vodama i poddirektivama. Oko 25% podzemnih voda u EU ima loš hemijski status. Loš hemijski status površinskih voda ne prelazi udeo od 10% u Evropi (EEA, 2012). Hemijski status 40% površinskih voda ostaje nepoznat. Od 60% površinskih tela sa određenim hemijskim statusom, države članice su izvestile loš hemijski status za 20% površinskih voda (reka i jezera), dok je pet zemalja članica izvestilo loš hemijski status površinskih voda za preko 40% površinskih vodnih tela. Analizom pritisaka koji su uzrokovali loš hemijski status utvrđeno je da je između 30-50%

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

površinskih voda pod uticajem difuznih izvora zagađenja, prvenstveno iz poljoprivrede. Pored intenzivne poljoprivredne proizvodnje, gusta naseljenost se smatra glavnim pritiskom na kvalitet reka. Rečni slivovi sa preko 40% obradivog zemljišta i gustom naseljenosti preko 100 st/km² imaju preko dve trećine vodnih tela u lošem statusu (EEA, 2012). Primena Direktive o tretmanu urbanih otpadnih voda (Direktiva 91/271/EEC), zajedno sa nacionalnim direktivama, povećanjem obima tretmana otpadnih voda, rezultirala je redukovanim emisijama nutrijenata i organskog zagađenja iz tačkastih izvora u slatkovodne recipijente. Podaci EEA pokazuju jasno poboljšanje kvaliteta u pogledu fosfornih i azotnih jedinjenja (EEA, 2012b). Veliki broj vodnih tela sa manje nego dobrim ekološkim statusom ne znači da se kvalitet vode nije poboljšao. Aproximativno na 13% od osmatranih stanica kvaliteta podzemne vode u Evropi u 2009. godini koncentracija nitrata je prelazila 50 mg/l. Najveće prekoračenje dozvoljenih koncentracija detektovano je u Belgiji (30%), Danskoj (26%), Španiji (22%) i Kipru (19%), dok su povišeni nivoi detektovani i u Austriji, Nemačkoj, Bugarskoj, Crnoj Gori i Češkoj (11-15%). Slovačka, Luksemburg, Slovenija, Francuska i Švajcarska imaju značajan udeo, preko 20% monitoring stanica podzemne vode u kojima koncentracija prelazi 25 mg/l, što se navodi kao granična koncentracija za zabrinutost.

Prema podacima Eurostat (2018), grafički je prikazan bilans azota za zemlje evropske unije za period 1990-2015 godine. Bilans azota je izračunat kao razlika između unosa i ukupnog gubitka azota u kg/ha. Razmatran je ukupan unos azota koji potiče iz: neorganskih đubriva (mineralna i kompleksna đubriva, kombinovana neorganska i organska đubriva), organskih đubriva (kompost, kanalizacioni mulj koji se aplikuje na poljoprivredno zemljište), stajnjaka, biloške fiksacije azota, atmosferske depozicije azota i ostalih izvora (seme i semenski materijal). Ukupni gubici azota predstavljaju zbir iznesenih količina azota žetvom i ukupnom proizvodnjom stočne hrane. Prema navedenim podacima, opadajući trend N bilansa je evidentan za razvijene zemlje: Austriju, Belgiju, Dansku, Francusku, Holandiju, Japan, Nemačku i Švedsku. Dok je manje izražen, ali takođe opadajući trend bilansa azota uočljiv i za Rumuniju, Sloveniju, Hrvatsku i Bugarsku. Trend povećanja opterećenja azotom u odnosu na gubitke azota zabeležen je u Češkoj, Poljskoj i Mađarskoj (slika 2.22).



Slika 2.22 Trendovi N bilansa za odabrane zemlje Evrope

3 Materijal i metode istraživanja

Ocena stanja kvaliteta resursa i procena osetljivosti podzemnih voda u pogledu azotnog zagađenja u Republici Srbiji data je na osnovu raspoloživih podataka i rezultata: 1) redovnog monitoringa kvaliteta podzemnih voda "prvih" izdani, koji je u nadležnosti Agencije za zaštitu životne sredine, Ministarstva zaštite životne sredine, R. Srbije za period 2011-2016. godine. Za ove pijezometre ne postoje podaci o vrednosti standardnog elektrohemijaskog potencijala/redoksa i koncentracije vodonik sulfida, dok je koncentracija rastvorenog kiseonika sporadično merena; Uzorkovani pijezometri se uglavnom nalaze u aluvijalnim izdanima osim u Vojvodini, gde se za vodosnabdevanje uglavnom kaptiraju dublje izdani osnovnog vodonosnog kompleksa. Analiza kvaliteta podzemnih voda prvih izdani u Vojvodini, iako se ne koriste za vodosnabdevanje, je značajna u cilju procene uticaja antropogenih pritisaka na kvalitet plitkih podzemnih voda i indirektno i na potencijalnu ugroženost osnovnog vodonosnog kompleksa; 2) analizirani su odabrani parametri kvaliteta podzemnih voda za 21 pijezometar, koji je uzorkovan za potrebe optimizacije i proširenja monitoring mreže kvaliteta podzemnih voda kako bi se obuhvatile i karstne, pukotinske i

izdani formirane u neogenim basenima, u dve kampanje u 2017. godini (RGF, 2018); 3) obrađeni su parametri kvaliteta podzemne vode za 22 pijezometra i bunara u aluvijonima Dunava, Save i Velike Morave, koji su uzorkovani od strane Instituta "Jaroslav Černi" za koje, pored hemijskih parametara, postoje pouzdani podaci *in situ* merenja za redoks potencijal i za koncentraciju rastvorenog kiseonika (2016-2017. godina); 4) u cilju definisanja porekla, procesa transporta i transformacije N jedinjenja u različitim uslovima oksičnosti ispod površina sa intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom, obrađeni su podaci višegodišnjeg monitoringa kvaliteta podzemnih voda drenažnog sistema Kovin-Dubovac (2010-2018. godina) i izvorišta Ključ za vodosnabdevanje Požarevca (2010-2019. godina). Pored utvrđivanja korelacija između odabranih fizičko-hemijskih parametara kvaliteta koji mogu biti indikatori porekla ili "potpisi" odvijanja određenih procesa transformacije azotnih jedinjenja, na osnovu komplementarne analize odabranih hemijskih parametara dat je i prikaz osetljivosti ispitivanih podzemnih voda na azotno zagađenje. Za površinske vode dat je kratak pregled stanja i korelacija odabranih parametara kvaliteta za Dunav, Savu i Veliku Moravu. Modelovanje redukcije nitrata, koje je sprovedeno pomoću laboratorijskih oglada, za uslove vodom zasićenih zemljišnih kolona, daje uvid u značajnost i vrednost zemljišta kao prirodnog izolatora tj. "amortizera" prodora u podzemne vode. Simultana analiza fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara u cilju definisanja procesa transformacije nitrata u redukcionim uslovima u podzemnoj vodi, sprovedena je ogleđima na terenu.

3.1 Lokacije sprovedenih istraživanja

Pored kvaliteta podzemne vode po pitanju sadržaja azotnih komponenti i specija od značaja za transformaciju azota, prikazan je i pregled odabranih parametara kvaliteta površinskih voda iz tri razloga: 1) najveći broj uzorkovanih pijezometara pripada aluvijalnim "prvim" izdanima, koje su u direktnoj hidrauličkoj vezi sa velikim rekama u čijim se aluvijonima nalaze; 2) najveće rezerve podzemnih voda u Srbiji nalaze se upravo u aluvijonima velikih reka i 3) radi procene stanja kvaliteta površinskih voda u smislu sadržaja azotnih jedinjenja, kao posledice dosadašnje poljoprivredne prakse i malog udela prečišćavanja otpadnih voda. Na osnovu rezultata ispitivanja kvaliteta površinskih voda, od strane Ministarstva zaštite životne sredine/Agencije za zaštitu životne sredine, u odnosu na podzemne vode, monitoring kvaliteta površinskih voda, znatno je učestaliji, stoga su podaci o kvalitetu površinskih voda, značajno pouzdaniji. Ispitivani parametri su odabrani na osnovu: karakterizacije ispunjenosti uslova za transformaciju kao i indikovanja porekla azotnih jedinjenja u vodi (pH, O_2 , κ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , ON, TN, Cl⁻, SO_4^{2-} , Fe_{rast} , Mn_{rast} , TOC).

3.1.1 Lokacije analize kvaliteta površinske vode

Vode sa površine Republike Srbije teku ka tri mora: Crnom (reke dunavskog sliva), Jadranskom (Plavska reka i Drim) i Egejskom moru (Pčinja, Lepenac i Dragovištica). Najveći deo teritorije Republike Srbije (oko 92%) pripada slivu Crnog mora (98% bez teritorije Kosova i Metohije).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Površina sliva reke Dunav iznosi oko 801 463 km². Srednji protok Dunava kod ušća u Crno more je oko 6 500 m³/s i po veličini je druga reka u Evropi i 24. reka na svetu. Od većih pritoka na teritoriji Srbije u Dunav se ulivaju: Tisa, Sava i Velika Morava. Po dužini i vodnosti najveća desna pritoka Dunava je reka Sava. Kvalitet reke Dunav prati se na 17 profila na toku kroz Srbiju: Beždan, Apatin, Bogojevo, Bačka Palanka, Novi Sad, Slankamen, Čenta, Zemun, Pančevo, Beograd-Vinča, Smederevo, Banatska Palanka, Veliko Gradište, Dobra, Tekija, Brza Palanka, Radujevac, sa frekvencijom uzorkovanja jednom mesečno.

Sava se uliva u Dunav kod Beograda. Površina slivnog područja Save iznosi oko 97 713 km² (u Republici Srbiji oko 15 147 km²). Značajne pritoke Save, na toku kroz Republiku Srbiju su: Bosut, Drina i Kolubara. Obrađeni su odabrani parametri kvaliteta reke Save koji su kolektovani frekvencijom jednom mesečno na 4 profila: Jamena, Sremska Mitrovica, Šabac i Ostružnica.

Sledeća po veličini desna pritoka Dunava u Republici Srbiji je Velika Morava sa ukupnom površinom slivnog područja od oko 38 207 km² (skoro 40% površine Republike Srbije). Najveći deo sliva Velike Morave nalazi se na teritoriji Republike Srbije, a delovi sliva su i na teritoriji Crne Gore i Bugarske. Površina sliva Južne Morave je oko 15 696 km² i približno je slična površini sliva Zapadne Morave od 15 754 km². Nizvodno od spajanja ove dve reke, u Veliku Moravu se ulivaju pritoke: Lepenica, Lugomir, Jasenica i Rezava. Kvalitet reke Velike Morave prati se na 5 profila: Varvarin, Bagrdan, Velika Plana, Trnovče i Ljubičevski Most. Prema hidrografskim karakteristikama Velika Morava je spora ravničarska reka, koja često menja pravac. Širina rečnog korita je varijabilna i kreće se u opsegu od 73 do 325 m, dok je dubina od 4,8 do 11 m (IJČ, 2007). Na slici 3.1 dat je prikaz uzorkovanih lokaliteta kvaliteta površinskih voda većih reka u Srbiji.



Slika 3.1 Prikaz lokacija uzorkovanja površinskih voda

3.1.2 Lokacije uzorkovanja za analize kvaliteta podzemne vode

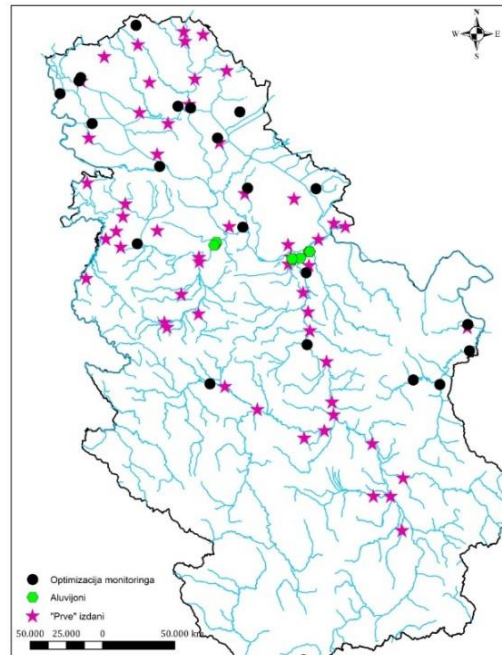
Obrađeni su odabrani parametri kvaliteta podzemne vode za 55 lokacija plitkih podzemnih voda, tzv. "prvih" izdani, čiji se kvalitet prati u sklopu redovnog godišnjeg monitoringa od strane RHMZ i Agencije za zaštitu životne sredine. Kako je frekvencija uzorkovanja od jednom godišnje skromna, i kako *in situ* parametri kvaliteta podzemne vode koji su od posebnog značaja za definisanje sudbine azotnih jedinjenja, kao što su redoks potencijal i koncentracija vodonik-sulfida ne postoje, a merenja koncentracije rastvorenog kiseonika su sporadična, izvedeni zaključci se mogu posmatrati kao gruba indikacija najverovatnijih izvora i procesa transformacije azota, praćenjem odabranih parametara kvaliteta plitkih podzemnih voda u periodu 2011-2016. godine (slika 3.4).

Prikazani su i podaci o kvalitetu podzemnih voda za 21 pijezometar koji je uzorkovan u dve kampanje u 2017/2018. god, sa ciljem proširenja mreže objekata koji treba da budu predmet redovnog republičkog monitoringa (2.8.4). Obrađeni su i podaci za 22 pijezometra i bunara u aluvijalnim izdanima (Sava, Dunav i Velika Morava), koji su uzorkovani u periodu 2016-2017. godine, za koje postoje validni *in situ* podaci (slika 3.2).

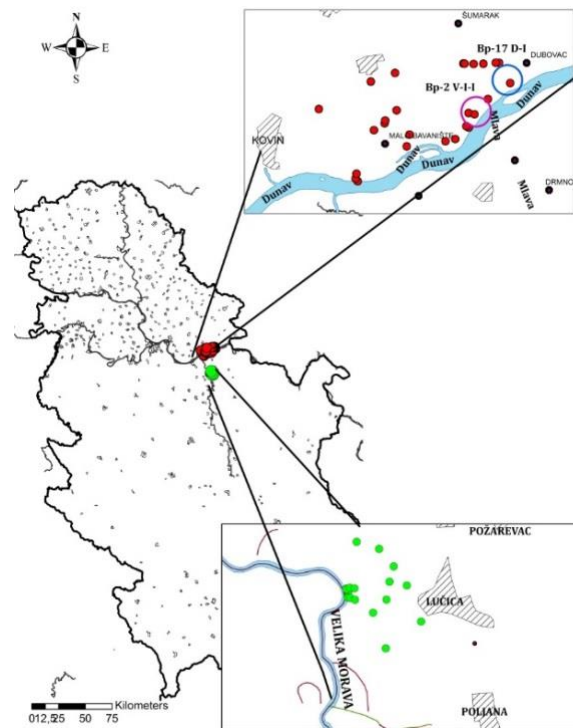
Izvori i procesi transformacije azota u podzemnoj vodi izvorišta Ključ definisani su prema kvalitetu vode iz 21 uzorkovanog objekta u periodu 2010-2019. godine, dok je kvalitet podzemne vode drenažnog sistema Kovin-Dubovac određen uzorkovanjem 33 bunara i pijezometra u periodu 2010-2018. god (slika 3.3). Određeni podaci hidrogeoloških, fizičko-hemijskih i mikrobioloških karakteristika za lokalitete Ključ i Kovin-Dubovac razmatrani su u ranijim istraživanjima, sa različitih naučnih aspekata i publikovani od strane Majkić (2013) (starenje bunara u zavisnosti od uslova oksičnosti); Kovačević (2017) (uklanjanje farmaceutika metodom oblaske filtracije); i Živančev (2019) (analiza pesticida u podzemnoj vodi).

Proučavanje transporta nereaktivnog trasera i nitrata u okviru terenskog oglada sprovedeno je na lokaciji bunara Bp-2, koji se nalazi na prvoj drenažnoj liniji kod kanala V-I-I na prostoru Kovin-Dubovac (slika 3.3). Modelovanje redukcije nitrata u vodom zasićenim zemljišnim kolonama sprovedeno je za kolone čiju ispunu je činio kompozit zemljišta uzorkovanog u blizini bunara Bp-17 D-I drenažnog sistema Kovin-Dubovac (slika 3.3).

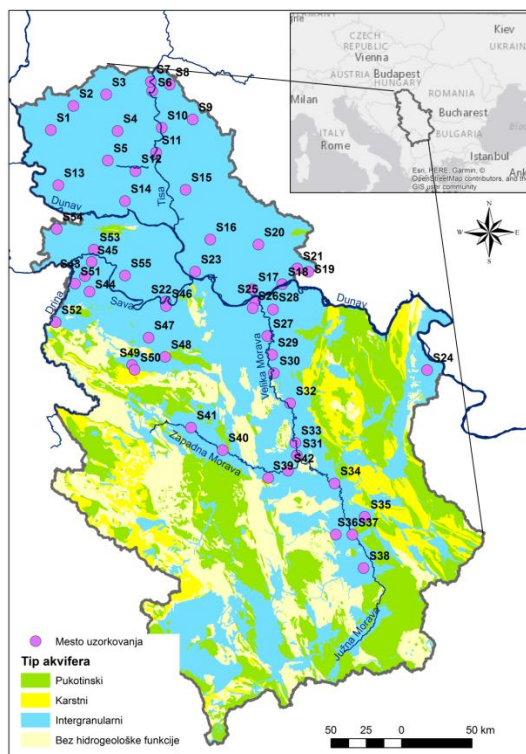
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 3.2 Prikaz lokacija uzorkovanja podzemnih voda



Slika 3.3 Mesta uzorkovanja podzemne vode na izvoru Ključ i Kovin-Dubovac, sa obeleženim eksperimentalnim lokacijama



Slika 3.4 Lokaliteti uzorkovanja "prvih" izdani u Srbiji

3.1.2.1 Regionalno izвориšte Ključ

Izvorište podzemnih voda Ključ snabdeva vodom za piće grad Požarevac i Opštinu Malo Crniće. Opština Požarevac nalazi se na severoistoku Republike Srbije i administrativno pripada Braničevskom okrugu. Okružena je opštinama: sa jugozapadne strane Velika Plana, sa zapadne Smederevo, sa istočne Malo Crniće i Veliko Gradište, sa južne Žabari i rekom Dunav sa severne strane. Broj stanovnika opštine, prema popisu stanovništva iz 2011. godine, Republičkog zavoda za statistiku, iznosi 84 109 stanovnika, od čega su 46 999 stanovnika, građani Požarevca. Kako je ovaj predeo pozicioniran na veoma plodnom poljoprivrednom zemljištu između ušća Velike Morave i Mlave u Dunav i dalje na istok ka Peku, poljoprivredna proizvodnja je na području opštine značajno zastupljena. Najbliže naseljeno mesto izvorištu Ključ, je Ljubičevo koje se nalazi oko 2 km severozapadno. Egrela Ljubičevo nalazi se oko 1 km od lokacije izvorišta, takođe severozapadno. Grad Požarevac udaljen je oko 3 do 4 km severoistočno. Oko 2,5 km istočno nalazi se naselje Lučica Grad Požarevac se nalazi između skoro paralelnih tokova Velike Morave i Mlave. Široka rečna dolina je karakteristična za deo toka Velike Morave od Ljubičevskog mosta do ušća u Dunav. Rečno korito je promenljivih dimenzija, što je posledica regulisanja korita i neplanske eksploatacije materijala iz rečnog korita (IJČ, 2007). Sniženje vodostaja Velike Morave, translatorno i nivoa podzemnih voda na širem području, iznosi oko 4 m u periodu od 80-tih godina do danas. Sniženja su direktan rezultat

promene geometrije korita reke Velike Morave prouzrokovane rudarenjem šljunka i skraćivanjem toka prosecanjem meandara i smanjenjem prosečnog proticaja (za 5 do 10%) (IJČ, 2014a). Na profilu Ljubičevski most poslednjih godina prosečan godišnji vodostaj varira između kota 71-72 mm. Prosečan proticaj na istom profilu varira od 150-300 m³/s, najčešće oko 230 m³/s.

3.1.2.2 Istorijat razvoja regionalnog izvorišta Ključ

Javno vodosnabdevanje Požarevca se zasniva na zahvatanju podzemnih voda na izvorištu Ključ iz šljunkovite vodonosne sredine aluvijona Velike Morave. Koncentracija nitrata u zbirnoj vodi izvorišta „Ključ“ do 2000. godine je bila u opsegu od 5 do 15 mgNO₃/l i za vodosnabdevanje Požarevca kaptirano je oko 150 l/s, koji su dopunjavani sa 70-90 l/s sa izvorišta Meminac (aluvijon Velike Morave). Zbog neispravnosti vode usled visokog sadržaja nitrata, 2000. godine došlo je do prekida eksploatacije izvorišta Meminac, što je uslovalo povećanu eksploataciju izvorišta „Ključ“. U periodu do 2007 godine proizvodnja na „Ključu“ je varirala u opsegu od 180 do 260 l/s prosečno na nivou meseca, odnosno 210 do 250 l/s prosečno na nivou godine (IJČ, 2014b). U danu maksimalne potrošnje proizvodnja se povećava do 260 l/s, a u času i do 300 l/s (IJČ, 2014b). U periodu od 1982. godine do 2007 godine uz pojedinačne zamene starih bunara novim i izgradnju novih, na izvorištu „Ključ“ na međurastojanju od 175 m upravno na tok Velike Morave izgrađeno je 14 bunara sa oznakama EB-1 do EB-14. Glavni problem kvaliteta podzemne vode na ispitivanom oksičnom lokalitetu je povišen koncentracioni nivo nitrata, koji je sa različitih inženjerskih i naučnih aspekata razmatran i publikovan (Boreli-Zdravković i Radenković 2003, Radenković i Boreli-Zdravković 2003, 2005, Radenković i sar. 2007; Miljević i sar., 2011). U periodu 2000-2001. godine u centralnom delu izvorišta registrovan je problem povišenih koncentracionih nivoa nitrata. Retardacija trenda porata ostvarena je 2003. godine, bušenjem bunara EB-12, EB-13 i EB-14, koji su bliže reci. Zatim u periodu 2001-2004. godine dolazi do naizmeničnog isključivanja bunara EB-1, EB-2, EB-3 i EB-4 zbog koncentracija nitrata koje su bile veće od 100 mg/l. Kako bi se efikasno i brzo reagovalo sa ciljem sprečavanja daljeg pogoršanja kvaliteta vode izvorišta Ključ u periodu 2004 -2006. godine izgrađeni su: hidraulička barijera - 6 infiltracionih bazena, dimenzija 100 m x 20 m, transportni cevovod - sistem za dopremanje vode do infiltracionih bazena dužine od oko 1 800 m, 6 bunara u priobalju Velike Morave, kojima se eksploatiše podzemna voda za nalivanje, mreža pijezometara, koja predstavlja sistem za monitoring, na osnovu koga se osmatranjem nivoa i kvaliteta upravlja režimom rada izvorišta i objekata zaštite voda (IJČ, 2014a). Bunari u priobalju reke predstavljaju privremeno urgentno rešenje, za koje se planira da bude zamenjeno vodozahvatom na reci i postrojenjem za predtretman rečne vode (IJČ, 2014).

Kulminacija zagađenja desila se u septembru 2006. godine, pri čemu je koncentracija nitrata u zbirnoj vodi iznosila 75 mg/l, pri čemu je 90% teritorije izvorišta imalo sadržaj nitrata preko MDK (50 mgNO₃/l) (Radenković i sar., 2007). Ispitivanja kvaliteta vode seoskih bunara u naseljima na teritoriji opštine Požarevac sprovedena su u četvorogodišnjem periodu od 2009. do 2012. godine u okviru programa organizovanog na nivou opštine. Prosečna koncentracija nitrata u vodi seoskih bunara bila je oko: 80 mgNO₃/l u Poljani, 114 mgNO₃/l u Prugovu i 120 mgNO₃/l u Lučici, dok su detektovane i maksimalne vrednosti koncentracije više od 200 mg/l (IJČ, 2014a). Sa severne strane

izvorišta i po obodu naselja (okruženje izvorišta) maksimalne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi su u opsegu 100 do 160 mgNO₃/l (IJČ, 2014a). Od naselja koja imaju uticaja na kvalitet podzemne vode u Ključu izdvajaju se: Lučica, Poljana i Prugovo (Radenković i Boreli-Zdravković, 2003).

Sada, izvorište Ključ čini 14 eksploatacionih bunara (Eb-1 do Eb-14), koji su locirani uz šest infiltracionih bazena (slika 3.6). Pomoću deset bunara koji su na desnoj obali Velike Morave crpi se voda za nalivanje u infiltracione bazene. Zahvaćena voda se cevovodima transportuje do infiltracionih bazena, u kojima se naliva oko 230-240 l/s vode sa prosečnim sadržajem nitrata oko 15-35 mgNO₃/l što je direktno uslovljeno vodostajem reke, režimom eksploatacije i doticajem iz zaleđa. Infiltrirana voda formira hidrauličku barijeru, koja sprečava priliv nitratima opterećene podzemne vode iz zaleđa u zonu vodozahvatnih bunara. Od infiltracionih bazena do bunara izvorišta voda se prirodno filtrira na putu od preko 160 m kroz šljunkovito-peskovitu poroznu sredinu i zauzima mesto koje je u prethodnom periodu zauzela podzemna voda kontaminirana nitratima. Podizanjem nivoa podzemne vode duž linije bazena sprečava se dalji upliv podzemne vode kontaminirane nitratima unutar izvorišta. Radom sistema zaštite i nalivanjem nacrpljene vode, postignuto je da se početna koncentracija nitrata, u vodi centralnih bunara izvorišta, od 80mg/l spusti na koncentraciju 15 do 30 mgNO₃/l. Zahvaćena podzemna voda se dezinfikuje hlorom i bez dopunskih tretmana distribuira do potrošača. Snabdevanje potrošača priključenih na javni sistem je već sada nestabilno i nedovoljno (IJČ, 2015). Na izvorištu Ključ eksploatacija izdani obavlja se na dve lokacije. Na prvoj lokaciji nalaze se eksploatacioni bunari izvorišta, delom okruženi infiltracionim bazenima koji predstavljaju nalivne objekte urgentnih mera zaštite, a na drugoj se nalaze vodozahvatni bunari uz reku koji obezbeđuju vodu za nalivanje u infiltracione bazene. Na izvorištu se zahvata prosečno oko 220 l/s i plasira u grad i oko 140 l/s na lokaciji vodozahvatnih bunara, koja se koristi za nalivanje. Nivoi izdani u zoni izvorišta (kada se vrši veštačka infiltracija) su oko kota 70,0-72,0 mnm. Nivoi izdani u zoni vodozahvatnih bunara su oko kota 69,0-71,5 mnm. Na obe lokacije formiran je depresioni levak, pri čemu je na lokaciji vodozahvatnih bunara izraženiji.

3.1.2.3 Hidrogeološke, geomorfološke i pedološke karakteristike

Na širem ispitivanom području izvorišta „Ključ“ sa hidrogeološkog aspekta izdvajaju se:

- aluvijalna ravan reke Velike Morave (kote terena od 79 do 77 mnm),
- Požarevačka greda (predstavlja istočni obod aluvijalne ravni).

Aluvijalnu ravan i terasne sedimente Velike Morave u profilu čine:

- šljunkoviti i šljunkovito peskovi sedimenti koji čine osnovni vodonosni kompleks
- peskoviti sedimenti, istaloženi preko šljunkovite serije (zaglinjeni peskovi se na pojedinim lokacijama javljaju i u podini šljunkova) i
- glinovito-prašinski i lesni sedimenti u povlati.

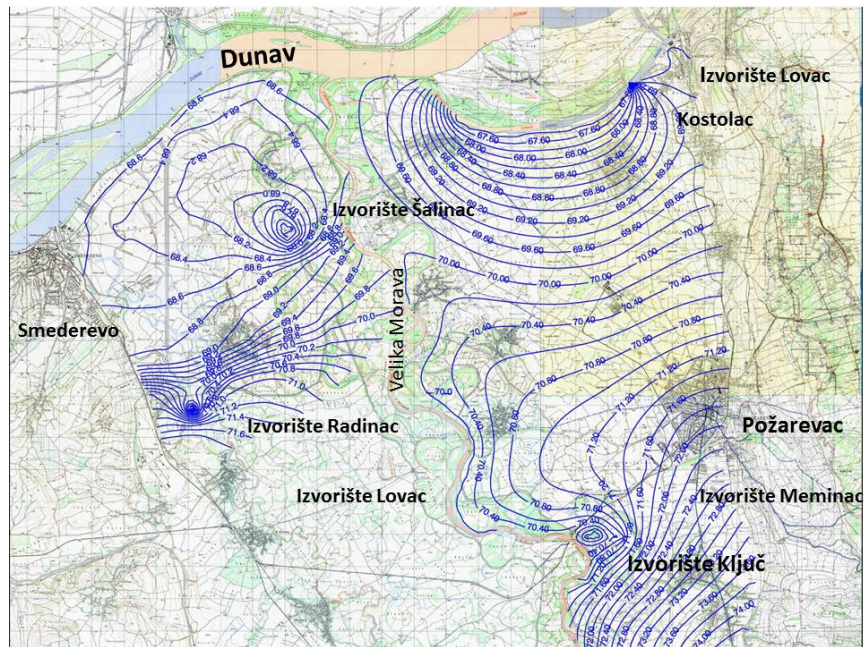
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Aluvijon i terasni sedimenti reke Velike Morave na lokaciji izvorišta Ključ sačinjen je od jezerskih/rečnih i aluvijalnih sedimenata, ukupne debljine između 15 i 20 m. Akvifer iz koga se crpi podzemna voda je uglavnom sačinjen od peskovitih šljunkova sa valutcima, debljine šljunkovitih slojeva od 6 do 11 m (Kovačević, 2017). Iznad sekvence šljunka nalazi se peskoviti sloj čija je debljina od 2 do 6 m. Preko peskovite serije istaloženi su povlatni polupropusni uglavnom lesni i glinoviti praškasti materijali debljine uglavnom oko 3 - 5 m (Dimkić i Pušić, 2014).

Odlične filtracione karakteristike odlikuju vodonosni sloj pri čemu je koeficijent filtracije šljunkovitog dela akvifera, odnosno vodonosnog sloja, na lokaciji izvorišta je $K=7 \times 10^{-3}$ m/s, dok peskoviti deo vodonosnog sloja odlikuje koeficijent filtracije $K=10^{-5}-10^{-4}$ m/s (PD „Georad“, 2012). Polupropustljiva povlata i podina imaju koeficijent filtracije $K = 10^{-8}-10^{-6}$ m/s. Prema istraživanjima Dimkić i Pušić (2014), hidrogeološke karakteristike šireg područja izvorišta Ključ su uglavnom uniformne. Izdan je dominantno sa slobodnim nivoom. Nivo podzemne vode je na 6-8 m ispod nivoa tla, na oko 71-73 m n.v. Podina se nalazi na nivou od 64 do 67 m n.v. Peskovi i šljunkovi zastupljeni u gornjem delu povlate su bezvodni, a prihranjivanje izdani je iz pravca zaleđa infiltriranjem padavina, dok se dreniranje izdani obavlja eksploatacijom na izvorištima za vodosnabdevanje, isticanjem u drenažno jezero, a u periodima niskih vodostaja i isticanjem u reke Veliku Moravu i Dunav (IJČ, 2015). Reka Velika Morava i Dunav su u dobroj hidrauličkoj vezi sa aluvijalnom izdani. Značajno je istaći da je vodostaj Velike Morave u periodu od 1985-2010. godine snižen za prosečno 3-4 m. Efektivna vodozmena sa vodotokom vezana je za pojas procenjene širine od oko 1-2 km. Izdan je u zoni vodozahvata pod dominantnim uticajem režima Velike Morave. Ova činjenica je značajna s obzirom na to da u takvim uslovima režim Velike Morave u značajnoj meri uslovljava režim izdani, kako sa aspekta hidrodinamičkih uslova, tako i sa aspekta kvaliteta voda. U zavisnosti od promene udela rečne vode u bunaru tokom vremena direktno zavisi i razblaženje koncentracije nitrata. Generalni tok i glavni pravac kretanja podzemnih voda je jug-sever, obzirom da na severu Dunavac sa kotom 67 mnm predstavlja drenažni bazu prema kome generalno struje podzemne vode (IJČ, 2014b). Ovaj generalni tok je uslovio da se u zaleđu izvorišta strujna slika ne menja značajno. Na ovaj način potvrđena je validnost obrade podataka osmatranja iz čitavog perioda (2010-2019. godine). U blizini objekata izvorišta Ključ (bazena i eksploatacionih bunara) kao i na vodozahvatnim bunarima uz Veliku Moravu i samom koritu reke, dolazi do dinamičnije izmene strujanja podzemne vode. Kako je frekvencija osmatranja ovih objekata značajno veća, pokrivena je heterogenost uslova u kojima su uzorci prikupljeni. Na slici 3.5 prikazane su hidroizohipse nivoa podzemne vode na desnoj obali (stanje jul 2015. godine). Debljina vodonosne sredine, generalno raste od juga ka severu, odnosno ka Dunavu, pri čemu podina vodonosne sredine „tone“. Više vrednosti koeficijenta filtracije vodonosne sredine $10^{-3}-10^{-2}$ m/s odlikuju bunare VB-6 i VB-7 na lokacijama van starog korita reke, dok su na lokaciji starog korita reke vrednosti koeficijenta filtracije nešto niže 10^{-4} m/s, zona bunara VB-4 i VB-5. Procena, na osnovu sprovedene analize na hidrodinamičkom modelu, je da je procenat infiltracije od padavina reda veličine 5 do 20 % (IJČ, 2015). Deo vode od padavina sa okolnih brda (Požarevačka greda i pobrđe od Osipaonice do Smedereva) gravitira aluvijalnoj ravni i takođe prihranjuje izdan. Prihranjivanje iz Dunava je ograničeno na severozapadni i severoistočni deo istražnog područja. Najveći deo izdani istražnog područja, se u periodima visokih vodostaja, prihranjuju doticajem iz reke Velike Morave (IJČ, 2015). Na slici 3.7 prikazan je hidrogeološki profil u

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

zoni vodozahvatnih bunara izvorišta Ključ, a u tabeli 3.1 granulometrijske analize odabranih bušotina na izvorištu Ključ.



Slika 3.5 Pregled hidroizohipsi na širem osmatranom području (IJČ, 2015)

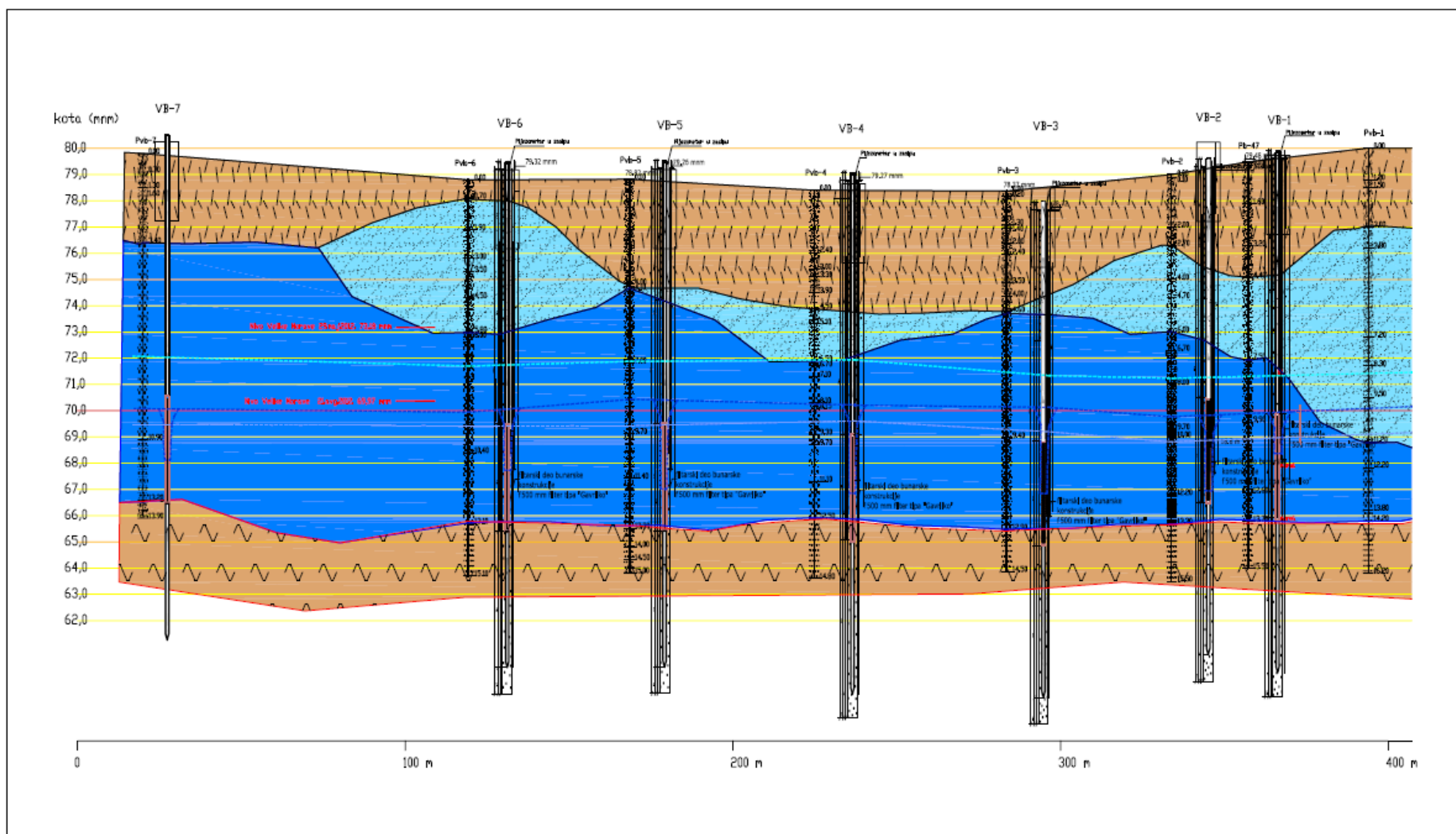


a)

b)

Slika 3.6 a) Lokacije bunara uz Veliku Moravu i pijezometara u zaleđu, sa hidroizohipsama i udelima rečne vode u vodi iz bunara (Mitrinović i sar., 2016) b) objekti na širem prostoru izvorišta

(Legenda: 1. Crveni krugovi – bunari 2. Plavi krugovi – pijezometri 3. Plavi pravougaonici – infiltracioni bazeni)



Slika 3.7 Hidrogeološki profil u zoni vodozahvatnih bunara izvorišta Ključ

Tabela 3.1 Granulometrijske analize odabranih bušotina na izvorištu Ključ

Objekat	Bušotina	Uzorak- dubina (m)	d ₁₀ (mm)	d ₂₀ (mm)	d ₅₀ (mm)	d ₆₀ (mm)	d ₈₅ (mm)	K _r (cm/s) po Hazenu	K _r (cm/s) po USBR- u
VB-3 zaleđe	Bk-40	3,50	1,0	3,1	11,0	14,0	30,0	9,39E-01	4,51E+00
	Bk-40	5,50	0,6	2,0	13,0	16,0	28,0	4,17E-01	1,78E+00
	Bk-40	6,50	1,3	3,0	17,0	22,0	48,0	2,27E+00	3,25E+00
VB-2	Bk-41	7,50	2,7	6,0	18,0	22,0	35,0	9,09E+00	
	Bk-41	9,50	0,9	2,1	10,5	14,0	30,0	1,16E+00	1,78E+00
	Bk-41	10,50	0,5	1,3	9,4	12,0	31,0	3,51E-01	7,81E-01
	Bk-41	11,50	0,7	1,5	10,0	15,0	36,0	5,68E-01	1,39E+00
VB-5	Bk-42	5,50	0,3	0,9	7,0	8,8	15,0	1,04E-01	2,47E-01
	Bk-42	9,50	1,5	3,9	12,0	18,0	37,0	3,76E-02	8,76E+00
	Bk-42	10,50	3,2	5,1	11,5	16,0	35,0		
	Bk-42	12,50	0,5	1,2	10,5	14,0	31,0		7,81E-01

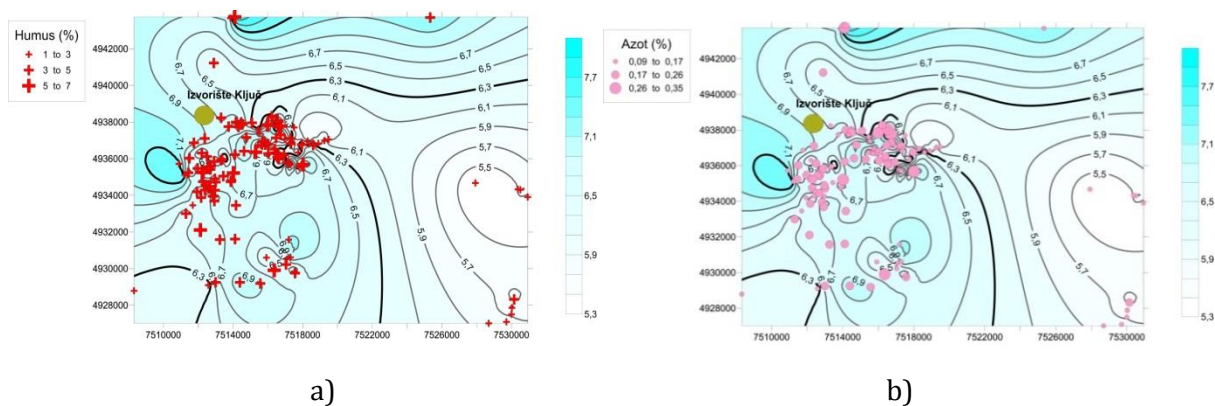
3.1.2.4 Poljoprivredne površine i poljoprivredna praksa

U opštini Požarevac poljoprivredno zemljište predstavlja važan potencijal i ono čini 73,6% od ukupne površine opštine. Od toga, 97,8% je obradiva površina, na kojoj se dominantno uzgajaju: kukuruz, pšenica i suncokret. Prema podacima Republičkog zavoda za statistiku poljoprivredno zemljište Požarevca obuhvata površinu od 36 624 ha od kojih 20 448 ha zauzima žito, 2 039 ha industrijsko bilje, 3 244 ha povrtno bilje, 4 937 ha krmno bilje. Voćnaci se nalaze na relativno malim površinama, dok su nešto značajnije površine pod vinogradima rasprostranjene na istočnoj padini Požarevačke grede. Voćnjaci pokrivaju 1 688 hektara. Na slici 3.8 obeležene su lokacije za koje je u tabeli 3.2 prikazan procenat zastupljenosti azota, humusa i pH vrednosti. Prikazani podaci se odnose na kvalitet obradivog poljoprivrednog zemljišta do dubine od 30 cm.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 3.2 Statistička obrada osnovnih parametara kvaliteta zemljišta (izvor podataka PSSP)

		Humus (%)	Azot (%)	pH
Br.podataka		130	130	130
Srednja vredn.		3,43	0,17	6,60
Medijan		3,28	0,16	6,62
Std. Devijacija		0,94	0,047	0,52
Minimum		1,88	0,09	5,34
Maksimum		6,83	0,34	7,90
Percentili	25	2,85	0,14	6,31
	50	3,28	0,16	6,62
	75	3,78	0,19	6,91



Slika 3.8. Gradijent pH vrednosti zemljišta i procenat a) humusa b) azota u zemljištu na parcelama u okolini izvorišta

Prema podacima PSSP, zemljišta ispitivanog lokaliteta su uglavnom slabo kisela, siromašna fosforom a srednje i dobro obezbeđena kalijumom. Azota uglavnom ima dovoljno ali zbog njegove mobilnosti uvek se nalazi u preporukama poljoprivredne službe. Pšenica se u osnovnom đubrenju đubri sa do 200 kg/ha MAP-a ili (NPK 11:52:0) pre oranja a za prihranu azotom u proleće 300 kg/ha KAN-a ili 200kg/ha UREE. Za ostale kulture količina osnovnog NPK đubriva koju treba uneti pre osnovne obrade kreće se od 300 do 500 kg/ha, a azotnog đubriva (KAN) od 200 do 350 kg/ha (tabela 2.8). Prema sadržaju ukupnog azota, zemljišta u Ključu spadaju u klasu srednje snabdevenih azotom (0,1- 0,2%). Korišćena mineralna đubriva su NPK (16:16:16), MAP (12%N 52%P), UREA (46%) i KAN (27%).

Na teritoriji naselja Lučica, Prugovo i Požarevac, intenzivna poljoprivredna proizvodnja odvija se na površini od 71,66 ha. Za jednu setvenu sezonu na teritoriji navedenih poljoprivrednih dobara prosečno se primeni:

- 2119,8 kg NH₄-N
- 8905,5 kg NH₂-N
- 94,73 kg NO₃-N

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Na širem području izvorišta Ključ, na području Lučice, Prugova i Požarevca, prosečno se primeni 155,2 kgN/ha (oko 500 kg/ha ukupno đubriva) (podaci PSSP). Na teritoriji poljoprivrednih gazdinstava Lučica, Požarevac, Prugovo, za jednu setvenu sezonu, gubitak azota putem prinosa iznosi prosečno 147,5 kgN/ha. U obzir nije uzet, azot dospeo na zemljište vlažnom i suvom depozicijom, azot dospeo zalivanjem parcela, dodavanje stajnjaka, ni azot koji ostavljaju u zemljištu azotofiksacione biljke (soja, lucerka).

3.1.2.5 Drenažni sistem Kovin-Dubovac

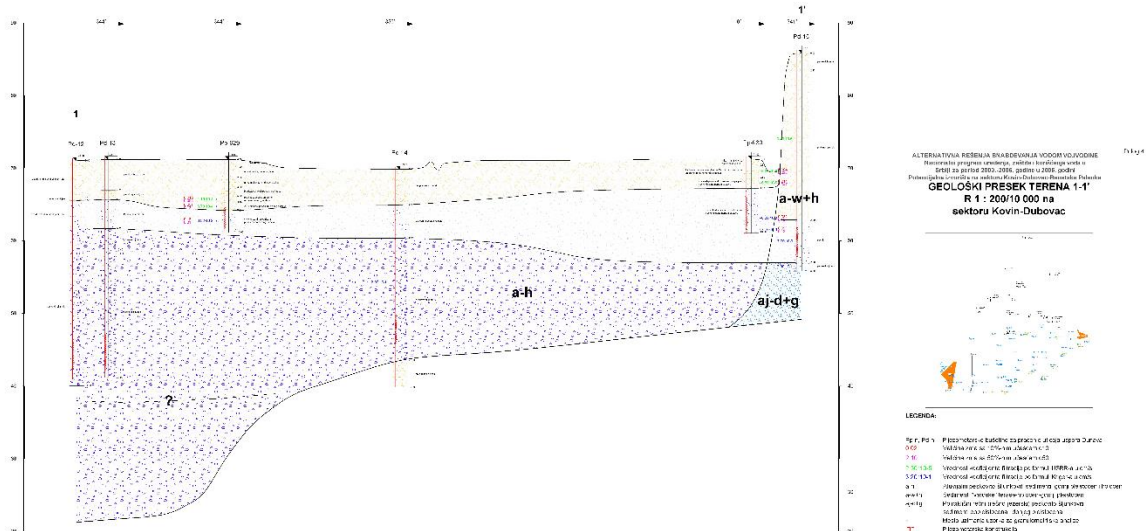
Javno snabdevanje vodom za piće u Vojvodini, oslanja se dominantno na korišćenje podzemnih voda iz osnovnog vodonosnog kompleksa i vodonosnih horizonata pliocenske starosti, za koje se navodi da ih karakteriše nezadovoljavajući kvalitet i spora obnovljivost. Udeo "prve" izdani formirane u okviru aluvijalnih sedimenata velikih rečnih tokova (Dunava, Save) je oko 25% od ukupno zahvaćenih podzemnih voda na prostoru Vojvodine (Konceptijsko rešenje snabdevanja vodom Vojvodine, IJČ). Višestruko povišeni koncentracioni nivoi arsena u odnosu na dozvoljene vrednosti, povišeni koncentracioni nivoi katjona amonijuma i mangana kao i organskog ugljenika, navodi se da su posledica geohemijskih karakteristika sedimenata porodne sredine (IJČ, 2007a; Hajdin, 2014; RGF, 2018). Područje Kovin-Dubovac, nalazi se na levoj obali Dunava, zauzima južni deo Banata i obuhvata površinu od 172 km², između naselja Kovin, Dubovac i Gaj. Severnu, istočnu i zapadnu granicu istražnog područja predstavlja niža rečna terasa Dunava i pokrov nižih pešćanih dina. Južna granica razmatranog prostora je reka Dunav na potezu od Kovina do Dubovca. Drenažni sistem, u postojećem obimu, je formiran nakon izgradnje HEPS „Đerdap I“ sa ciljem održavanja nivoa podzemnih voda na odgovarajućoj dubini, što se postiže radom grupe crpnih stanica sa pripadajućom kanalskom mrežom. Postoji veliki značaj ispitivanja kvaliteta podzemnih voda na području Kovin-Dubovca, jer je Prostornim planom i Vodoprivrednom osnovom Republike Srbije iz 2001.godine, ovo područje rezervisano za buduće potencijalno regionalno izvorište vodosnabdevanja severnog i srednjeg Banata. Sa ovog izvorišta predloženo je da se nakon prerade voda transportuje ka opštinama: Kovin, Kovačica, Pančevo, Sečanj, Nova Crnja, Opovo, Plandište, Kikinda, Zrenjanin, Žitište, Novi Bečej, Novi Kneževac i Čoka (IJČ, 2006). Dominantni površinski tok na ispitivanom lokalitetu je reka Dunav. Kriva trajanja Dunava prikazana je u prilogu 1. Pored Dunava, na režim podzemnih voda prostora Kovin-Dubovac, utiče i drenažni sistem za zaštitu priobalja od uticaja uspora. Prva izdan, čiji kvalitet je tema ovih istraživanja, je u hidrauličkom kontaktu sa Dunavom, koji predstavlja glavni izvor njenog prihranjivanja. Na području su formirane tri glavne drenažne linije, sa lateralnim kanalima nižeg reda, koji se ulivaju u njih (slika 3.9 i 3.11). Prva drenažna linija obuhvata kanale uz nasip za zaštitu terena od doticaja vode iz pravca Dunava (kanali : B-I-I, B-I, B-I-II, G-I-II, G-I-I, V-I-I, V-I i D-I). Druga drenažna linija obuhvata kanale za kontrolu nivoa podzemnih voda u unutrašnjosti područja (kanali G-I, B-I-III, B-I-III-I i B-I-III-II). Treća drenažna linija je u funkciji prihvatanja voda iz zaleđa. Aluvijalna ravan Dunava na ovoj lokaciji je široka 5-8 km. Nastavljajući ka severu izdvojene su "niža" i "viša" rečna terasa (Varoška terasa), sa visinom 7-15 m iznad Dunava. Idući dalje na sever nastavlja se lesni plato, koji dalje prelazi u Deliblatsku pešćaru. Debljina povlatnih slojeva na prostoru aluvijalne ravni je 5,0-6,5 m bliže Dunavu u području I i II

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

drenažne linije. Udaljavanjem od Dunava, debljina povlate raste na 8,5-9,5 m u predelu III drenažne linije. Više vrednosti koeficijentata filtracije vodonosne sredine odlikuju zone I i II drenažne linije $2-7 \times 10^{-3}$ m/s, dok je na području III drenažne linije između $0,5 - 2 \times 10^{-3}$ (IJČ 2011a). Podinu prve izdani čine slabije propusni deponati, glina, prašina, zaglinjeni peskovi, slika 3.10. Na slici 3.9 različitim bojama su označeni podslivovi prema gravitiranju različitim crpnim stanicama na Kovin-Dubovcu. Smeđom bojom je označen podsliv Malo Bavanište; zelenom bojom je označen podsliv Vrba; žutom bojom je označen podsliv Gaj i sivom bojom je označen podsliv Dubovac. Sliv Vrba predstavlja hipsometrijski najniži deo Kovinske depresije, gde je u odnosu na ostale nivoe u kanalima nivo niži za oko 80 cm (IJČ, 2010c). Drenažni kanali prosečno su duboki oko 3 m i ne ulaze u vodonosni sloj, već se nalaze u povlati. Kao dodatna mera zaštite predmetnog prostora od podzemnih voda izgrađeni su samoizlivni bunari. Na području I i II drenažne linije duboki su 16-25 m, dok su na trećoj drenažnoj liniji prosečno 22 m. Na ispitivanom području vrši se redovan monitoring nivoa podzemne vode preko pijezometarske mreže, kao i praćenje rada crpnih stanica.



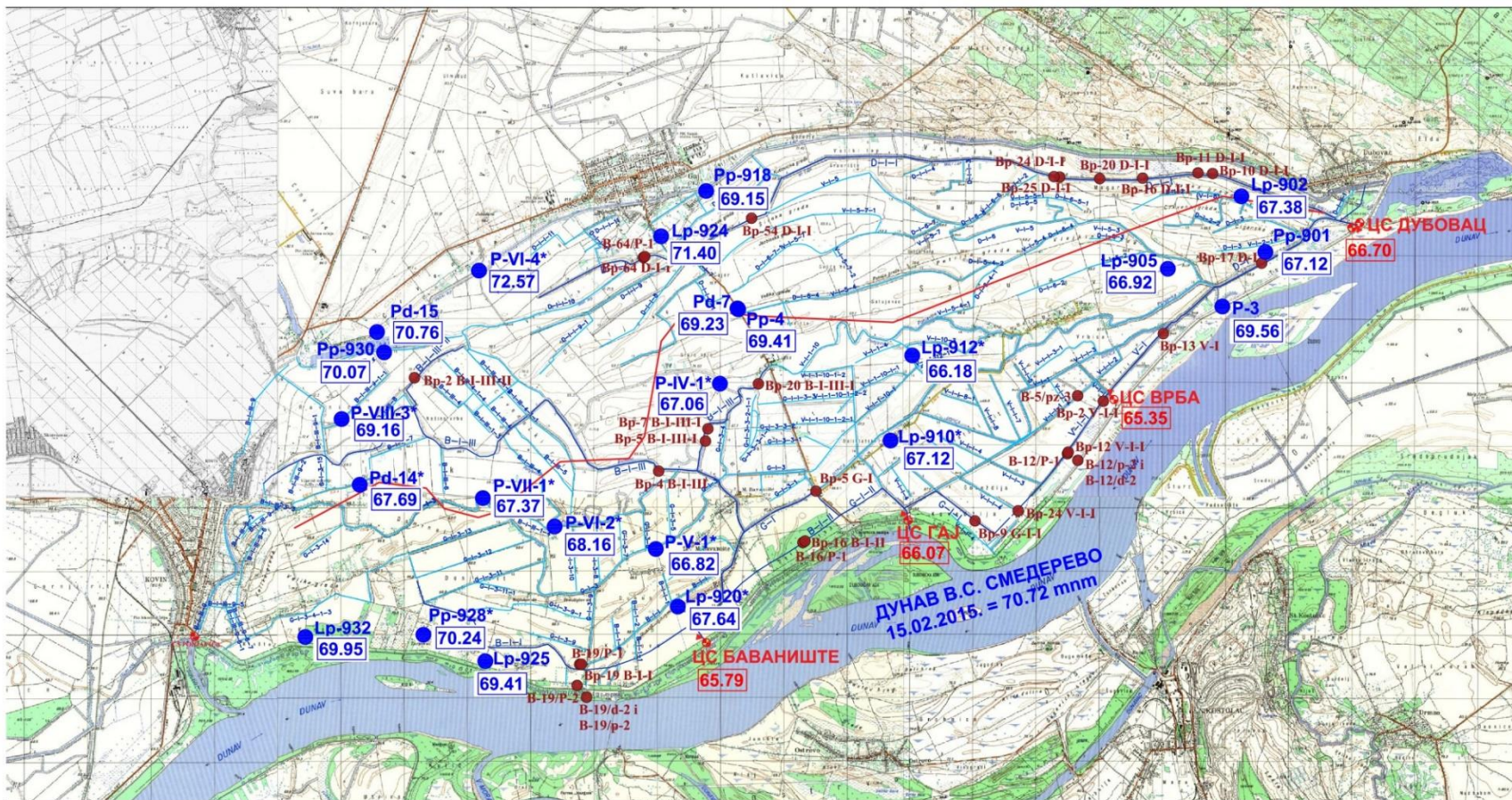
Slika 3.9 Prikaz različitih slivova i drenažnih linija na Kovin-Dubovcu (IJČ, 2011b)



Slika 3.10 Hidrogeološki profil na Kovin-Dubovcu

3.1.2.6 Istorijat razvoja drenažnog sistema Kovin-Dubovac

Izgradnjom HEPS "Đerdap" režim "prve" izdani je u potpunosti izmenjen. Izdan je sa stalnim subarteskim nivoom, a sistemom kanala sa samoizlivnim bunarima i prepumpavanjem voda u Dunav održavaju se nivoi podzemnih voda - izdani i slobodnih nivoa u povlatnom polupropusnom sloju na dubini 1,0-1,5 m koja omogućava korišćenje aluvijalne ravni za intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju tokom cele godine. Prihranjivanje "prve" izdani, pre izgradnje drenažnog sistema sprovodilo se prvenstveno infiltracijom vode Dunava u vodonosnu sredinu, u aluvijalne šljunkovito-peskovite naslage mlađeg kvartara pri visokim vodostajima reke. Prema istraživanjima Jevtić i Zorić (2012), u jugozapadnom delu Deliblatske peščare, drugi izvor prihranjivanja izdani bio je doticaj podzemnih voda iz osnovne vodonosne sredine. Prihranjivanje "prve" izdani se sprovodi i infiltracijom podzemnih voda iz vodonosnih delova gornjeg pontona u vodonosnu sredinu "prve" izdani u području direktnog kontakta ovih vodonosnih sredina ali i u delovima aluvijalne ravni gde je ugljeni sloj erodovan (Jevtić i Zorić, 2012). Evidentirano je i prihranjivanje "prve" izdani infiltracijom atmosferskih padavina indirektno kroz polupropusni povlatni sloj. Dreniranje vodonosne sredine "prve" izdani obavlja se radom objekata zaštite aluvijalne ravni Kovin-Dubovac od voda Dunava – pomoću tri magistralna kanala sa samoizlivnim bunarima i pet crpnih stanica kojim se višak vode transportuje u Dunav. Na osnovu izjednačenih pijezometarskih nivoa „prve” i dubljih izdani zaključeno je da su tri subarteske izdani u direktnoj i indirektnoj vezi sa „prvom” izdani (Jevtić i Zorić, 2012). U severnom delu južnog Banata i na prostoru "kovinske depresije" hidrauličke veze pojedinih izdani su složene. Za potrebe evakuacije voda iz drenažnog sistema postavljeno je šest crpnih stanica: Dubovac nova, Dubovac stara, Bavanište, Vrba, Gaj nova i Gaj stara, čiji je ukupan instalirani kapacitet 15,17 m³/s (slika 3.11, prilog 2). Generalno, nivo vode u dovodnim kanalima crpnih stanica se održava na koti 66,50 mnm (slika 3.11).



Slika 3.11 Nivo podzemnih voda i kapacitet crpnih stanica na Kovin-Dubovcu (2015. godina)

3.1.2.7 Hidrogeološke i geomorfološke karakteristike

Na istražnom području južnog Banata izdvajaju se geomorfološke jedinice (od juga ka severu):

- aluvijalna ravan Dunava, sa apsolutnim kotama 68 do 73 mnm
- „niža“ i „visa“ rečna terasa sa apsolutnim kotama između 78 i 84 mnm
- Lesna terasa sa apsolutnim kotama između 100 i 120 mnm
- eolski peskovi Deliblatske peščare

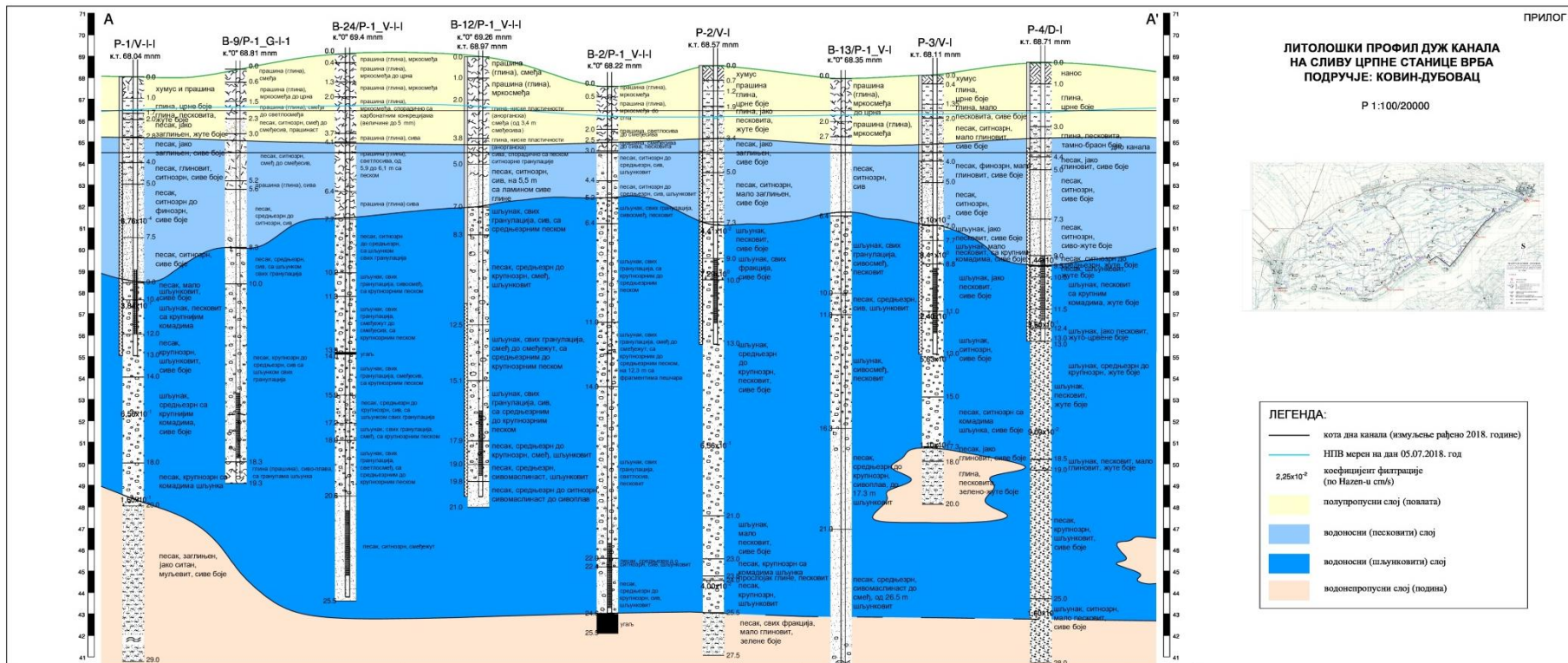
U aluvijalnoj ravni Dunava izdvajaju se: šljunkovi, peskoviti šljunkovi i peskovi. U ovim vodonosnim sredinama u području aluvijalne ravni Dunava, rečnih terasa ("varoške" i "lesne" terase), lesu, peskovitom lesu i eolskim peskovima formirane su akumulacije podzemnih voda sa slobodnim ili subarteskim pijezometarskim nivoom označene kao "prva" izdan (IJČ, 2007a). Ove izdani su u direktnoj ili posrednoj (kroz polupropusne alevritske peskove i alevrite) hidrauličkoj vezi sa osnovnom izdani, koja je u području aluvijalne ravni u hidrauličkoj vezi sa Dunavom.

Od Kovina do Dubovca nema velikih naseljih mesta, ni industrijskih postrojenja. Najbliža naselja, Kovin, Gaj i Dubovac, locirana su po obodu razmatranog prostora aluvijalne ravni, dok se u središnjem delu nalazi Malo Bavanište. Eventualni zagađivači podzemnih voda na ovom lokalietu mogu biti: poljoprivredna praksa (aplikacija đubriva i pesticida) i eventualno procedivanje otpadnih voda iz naselja po obodu Kovinske depresije (Kovin, Gaj, Dubovac).

Apsolutne visine aluvijalne ravni su oko 73 mnm u zapadnom i oko 68-69 mnm u središnjem delu tj. u području Mramoračkog i Deliblatskog rita. Na slici 3.12 prikazan je litološki profil na slivu crpne stanice Vrba na Kovin-Dubovcu

3.1.2.8 Poljoprivredne površine i poljoprivredna praksa

Poljoprivredna površina opština: Kovin, Deliblato, Skorenovac, Dubovac i Gaj iznosi 30 011,6 ha, od čega je 23 904,3 ha obradivo poljoprivredno zemljište. U prve četiri bonitetne klase (I-IV), spada 90% od ukupnog obradivog zemljišta koje je pod njivama. Najveći udeo obradivih poljoprivrednih površina se nalazi na katastarskoj opštini Kovin (93,5%), zatim Gaj (89,56%), Skorenovac (88,87%), Deliblato (85,64%), dok se najmanji procenat zemljišta obrađuje u Dubovcu (29,39%). Prema podacima o izvršenoj setvi u 2017. godini na najvećoj površini od 66,2% je zasejan merkantilni kukuruz. Sucokret i soja su sledeće najzastupljenije žitarice, koje su zasejane na 14,5% i 14,3% respektivno. Korišćena mineralna đubriva na području Kovin-Dubovac su: AN (33%N), NPK (15%N), KAN (27%N), UREA (46%N) i MAP (12%N). Prosečna količina mineralnih đubriva primenjenih po kulturama i hektaru za teritoriju Opštine Kovin, navedena je u tabeli 2.7.



Slika 3.12 Litološki profil na slivu crpne stanice Vrba na području Kovin-Dubovac

3.1.3 Lokacije izotopskih analiza

Analize izotopskih potpisa $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ na izvorištu Ključ urađene su ukupno za 9 pijezometara i za Veliku Moravu. Izotopski potpis nitrata je određen u uzorcima podzemne vode, bliže reci, pijezometre Pb-23n i Pb-25n, i za pijezometre za koje se smatra da su pod dominantnim uticajem vode iz zaleđa: Pb-12, Pb-20, Pb-21, Pb-24, Pb-48, Pb-49, Pb-50p i za Veliku Moravu (Ljubičevski most). Izotopski potpis sulfata određen je za uzorke iz zone priobalja Pb-23n, Pb-25n i za pijezometre Pb-12, Pb-20, Pb-21, Pb-48, Pb-49, Pb-50p, Pb-12jz. Izotopski potpis nitrata određen je i iz uzorka reke Dunav (Kovinski most).

Za anoksični drenažni sistem Kovin-Dubovac, uslov za sprovođenje analize izotopskog potpisa je bila koncentracija amonijum jona iznad 1 mgN/l. Za ukupno 12 uzorka kvantifikovan je izotopski potpis azota iz amonijum jona, od čega su: 4 bunara sa prve drenažne linije: Bp-2 V-I-I, Bp-12 V-I-I, Bp-13 V-I, Bp-16 B-I-II; Bp-10, Bp-11, Bp-16, Bp-20, Bp-24 uz kanal D-I-I; Bp-2 B-I-III-II i Bp-5, Bp-7 uz kanal B-I-III-I. Kako su sulfati u ovoj anoksičnoj sredini uglavnom redukovani, postojalo je samo 5 objekata Bp-4 B-I-III, Bp-7 B-I-III-I, Bp-16 B-I-II, Bp-64 D-I-I, Bp-5 B-I-III-I kod kojih sulfati nisu bili redukovani do koncentracija ispod limita detekcije.

3.2 Metode uzorkovanja i analitičke metode

Uzorkovanje površinskih i podzemnih voda sprovedeno je u skladu sa smernicama standardnih metoda uzorkovanja:

- SRPS EN ISO 5667-1, Kvalitet vode - Uzimanje uzoraka - Deo 1: Smernice za izradu programa uzimanja uzoraka i postupke uzimanja uzoraka,
- SRPS ISO 5667-6, Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 6: Smernice za uzimanje uzoraka iz reke i potoka,
- SRPS ISO 5667-11, Kvalitet vode- Uzimanje uzoraka – Deo 11: Smernice za uzimanje uzoraka podzemnih voda,
- SRPS EN ISO 19458, Kvalitet vode - Uzimanje uzoraka za mikrobiološke analize

Površinske vode uzorkovane su na sredini toka reka, pri čemu je uzet uzorak vode sa dubine od jednog metra. Podzemne vode uzorkovane su iz bunara i pratećih pijezometara, pri čemu je korišćena peristatička pumpa koja je potapana do dubine u nivou filtera ili drenova. Pre *in situ* merenja, pijezometri su ispirani dok se ne izmene najmanje tri zapremine vodenog stuba. Sonde su kalibrisane na terenu i spuštane direktno u pijezometar. Za bunare, podzemna voda je uzorkovana sa bunarskih česmi, nakon isticanja vode od 15 minuta ili peristaltičkom pumpom (iz samozlivnih bunara i pijezometara).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Najveći deo definisanih metoda (*in situ* merenja, fizičko-hemijske analize, mikrobiološke analize, hidrogeološka merenja) sproveden je od strane Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ u Beogradu. Analize izotopskih potpisa $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ sprovedene su u Helmholtz Centre - Centru za ekološka istraživanja u Lajpcigu u Nemačkoj, dok su analize izotopskih potpisa $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ sprovedene u laboratoriji Iso Analytical u Češiru u Engleskoj.

3.2.1 Metode analize hemijskih parametara kvaliteta vode

Na lokacijama odabranim za analizu transporta i transformacije nitrata, kontinualno su sprovedena *in situ* merenja fizičko-hemijskih parametara u bunarima i pijezometrima: merenje temperature vode, pH vrednosti, elektroprovodljivosti, sadržaja rastvorenog kiseonika i redoks potencijala. Nakon *in situ* merenja, prikupljeni su uzorci za dalju laboratorijsku analizu hemijskog sastava podzemne i površinske vode. Uzorci su analizirani prema smernicama standardnih metoda i metoda validiranih u laboratoriji Instituta za vodoprivredu “Jaroslav Černi” (tabela 3.3). Procedure obezbeđivanja i kontrole kvaliteta (QC) su praćene i ispoštovane prilikom uzorkovanja, kontrole analitičke opreme i kontrole analitičkih metoda.

3.2.2 Metode analize mikrobioloških parametara kvaliteta vode

BART testovi (*eng. Biological Activity Reaction Tests*) predstavljaju semikvalitativne i semikvantitativne reakcione testove biološke aktivnosti, za procenu vrste i intenziteta mikrobiološke aktivnosti u podzemnim vodama (Cullimor, 2007, 2010). Bazirani su na metaboličkim biohemijskim karakteristikama bakterija, na osnovu kojih se detektuje agresivnost (aktivnost) praćenjem vremena “lag” faze (TL). Pojava rekacije, odnosno TL, se meri brojem dana, počev od dana postavljanja testova, a vremenski intervali su karakteristični za pojedine grupe mikroorganizama. Duži TL ukazuje na manju agresivnost bakterija, odnosno slabiji intenzitet biohemijske reakcije u posmatranom uzorku. U prikazanim istraživanjima korišćeni su rezultati BART testova, namenjenih za detekciju: gvožđevitih bakterija, *eng. Iron Related Bacteria* (IRB), (medijum po Vinogradskom), sulfat redukujućin bakterija, *eng. Sulfate Reducing Bacteria* (SRB) (Postgeitov medijum) i denitrifikacionih bakterija (DN) (Nitrat-peptonski medijum). Korelacija između dana i tipa reakcije i broja aktivnih ćelija dobijena je primenom namenskog softvera (BART QuickPop Software, verzija 3.1).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 3.3 Primenjene metode analize i limiti kvantifikacije

<i>Fizičko-hemijski parametri</i>	Limit kvantifikacije	Metoda
<i>Temperatura vode (°C)</i>	-	SMEWW 21 st 2550 B
<i>pH, na terenu</i>	<2	SMEWW 21 st 4500-H ⁺ B
<i>Električna provodljivost (μS/cm at 20°C)</i>	<0,1	SMEWW 21 st 2510 B
<i>Rastvoreni kiseonik (mgO₂/l)</i>	<0,1	SMEWW 21 st 4500-O G
<i>Amonijum jon (mgN/l)</i>	<0,02	Priručnik ¹ , P-V-2/B
<i>Nitriti (mgN/l)</i>	<0,005	SMEWW 21 st . 4500-NO ₂ - B
<i>Nitrati (mgN/l)</i>	<0,05	SMEWW 14th. 419 D
<i>Hloridi (mg/l)</i>	<0,5	SMEWW 21 st . 4500-Cl- C
<i>Sulfati(mg/l)</i>	<2	SMEWW 21 st . 4500-SO ₄ ²⁻ -E
<i>Ukupan alkalitet (mgCaCO₃/l)</i>	<5	SMEWW 21 st . 2320 B
<i>Bikarbonati (mg/l)</i>	<5	SMEWW 21 st . 2320 B
<i>Karbonati (mg/l)</i>	<5	SMEWW 21 st . 2320 B
<i>Ortofosfati (mgP/l)</i>	<0,01	SMEWW 21 st 4500-P E
<i>Ukupne suspendovane materije (mg/l)</i>	<1,5	SMEWW 21 st . 2540 D
<i>Ukupne rastvorene materije (mg/l)</i>	>1,5	SMEWW 21 st . 2540 C
<i>Gvožđe (II) (mg/l)</i>	<0,1	SMEWW 21 st , 3500-Fe B
<i>Gvožđe (III) (mg/l)</i>	<0,005	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>Kalcijum (mg/l)</i>	<0,01	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>Magnezijum (mg/l)</i>	<0,01	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>Natrijum (mg/l)</i>	<0,05	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>Kalijum (mg/l)</i>	<0,05	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>Gvožđe (mg/l)</i>	<0,005	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>Mangan (mg/l)</i>	<0,005	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>Arsen (μg/l)</i>	<10	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>Barijum (mg/l)</i>	<0,002	SMEWW 21 st , 3120 B
<i>TOC (mg/l)</i>	<0,5	SMEWW 21 st , 5310C
<i>Vodnokik-sulfid (mg/l)</i>	>2,0	SMEWW 21 st , 4500-S ²⁻ -F
<i>Oksido-redukcioni potencijal (mV)</i>	/	SMEWW 21 st , 2580 B
<i>Ukupan azot u vodi (mgN/l)</i>	<1.0	SRPS EN 12260
<i>Ukupan neorganski ugljenik u vodi (mg/l)</i>	<0,5	SMEWW 21 st , 5310C

3.2.3 Metode analize izotopskog potpisa vode

Uzorci vode za izotopsku analizu nitrata uzorkovani su sterilno u bočice od 100 ml, filtrirani na terenu kroz filtere promera 0,45 μm transportovani u ručnim frižiderima i zamrznuti do analize. Uzorci vode za izotopsku analizu amonijum katjona su uzorkovani samo za lokalitete gde je koncentracija bila oko 1 mgN/l. Uzorci su zakišeljani dodavanjem H_2SO_4 na $\text{pH} < 2$ u sterilne boce od 1l i transportovani na dalju analizu. Uzorci vode za analizu izotopskih potpisa sulfata, uzorkovani su u sterilne boce od 500 ml, u koje je dodato par kapi HCl , u cilju sprečavanja precipitacije.



Slika 3.13 Uzorkovanje podzemne vode za izotopsku analizu (foto. M. Perović)

Analiza izotopskog potpisa nitrata Metoda 2900 (SIR, 2012a) se zasniva na određivanju $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u nitratima (NO_3^-) u vodi. $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ rastvorenog NO_3^- se određuju konvertovanjem NO_3^- u azotni oksid (N_2O), koji služi kao analit za masenu spektrometriju. Kulture denitrifikujućih bakterija se koriste za enzimsko konvertovanje NO_3^- u N_2O . Bakterije *Pseudomonas Aureofaciens* nemaju sposobnost N_2O redukcije, stoga se reakcija zaustavlja na formiranju N_2O , za razliku od tipične denitrifikacije koja se odvija do N_2 . Nakon nekoliko časova konverzija je kompletna i N_2O se ekstrahuje iz viala. Nakon što je N_2O oslobođen, prečišćava se gasnim hromatografom pre uvođenja u izotopski maseni spektrofotometar (IRMS). IRMS je Thermo Scientific Delta V Plus sa kontinualnim tokom IRMS (CF-IRMS).

Analiza izotopskog potpisa amonijaka Metoda 2898 (SIR, 2012b) se zasniva na određivanju izotopskog potpisa $\delta^{15}\text{N}$ u NH_4^+ u vodi. Procedura definiše prevođenje rastvorenog NH_4^+ u NH_3 gas, povećavanjem pH vrednosti uzorka preko 9, dodavanjem MgO , i zatim izdvajanje gasa kvantitativno kao $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na staklenom filteru (GF). GF je zasićen NaHSO_4 i zatvoren između dva gasnopermeabilna polipropilenska filtera. GF filter "sendvič" pluta na površini uzorka vode u zatvorenoj boci. NH_3 difunduje iz vode kroz polipropilenski filter i reaguje sa NaHSO_4 , formirajući $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na GF filteru. GF filter koji sadrži $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se suši, a zatim spaljuje u Carlo Erba NC 2500

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

elementarnom analizatoru (EA), koji se koristi za prevođenje ukupnog azota u čvrstom uzorku u N₂ gas. Filteri koji sadrže uzorak su kompresovani u tanke kapsule i ubačeni u Costech Zero-Blank Autosampler u EA. Kompjuterski kontrolisani uzorci su zatim prebačeni u zagrejanu reakcionu cev, koja sadrži oksidant, gde se odvija sagorevanje. Produkti sagorevanja se dalje odnose uz pomoć struje He, kroz redukcionu peć kako bi se uklonio O₂ u višku, preostali S-O gasovi i kako bi se konvertovali svi N oksidi u N₂. Gasovi zatim prolaze kroz cev za sušenje, kako bi se uklonila voda. Produkti gasne faze, uglavnom N₂ i mala količina CO₂, se razdvajaju gasnim hromatografom (GC). Gas se zatim uvodi u IRMS kroz Finnigan ConFlo II interfejs. Sagorevanje je kvantitativno tako da ne dolazi do izotopske frakcionacije.

Za analizu izotopskih potpisa sulfata uzorci se prvo filtriraju (Whatman #1). Zatim se sprovodi precipitacija BaSO₄, dodavanjem 10% BaCl₂. Analize δ³⁴S su sprovedene na EA-IRMS. Tanke kapsule, koje sadrže standard ili uzorak uz dodatak V₂O₅ kao katalizatora su unete u uređaj automatskim autosemplerom. Kapsule se spaljuju na temperaturi 1080 °C u prisustvu kiseonika. Sagorevanje kalajnih kapsula izaziva povišenje temperature na oko 1700 °C. Nakon toga, nastali gasovi nošeni strujom helijuma, prelaze preko katalizatora sagorevanja (oksida volframa/cirkonijum oksida), pri čemu u fazi redukcije nastaju SO₂, N₂, CO₂ i voda. Voda se uklanja, a SO₂ se odvaja od N₂ i CO₂, na GC koloni pri temperaturi od 45°C. Prečišćeni i odvojeni SO₂ ulazi u jonski izvor IRMA gde se jonizuje i ubrzava. Gasne specije različitih molekulskih masa se razdvajaju u jonskom polju, a zatim simultano mere u Faradejevom kolektorskom nizu. Analize su bazirane na određivanju m/z 48, 49 i 50 SO_x produkovanih iz SO₂ u jonskom izvoru.

3.3 Hidrogeološke metode

Radi razumevanja toka podzemnih voda i materija rastvorenih u podzemnoj vodi, praćenja transformacije kvaliteta, neophodno je odrediti nivoe vode u bunarima i pijezometrима na ispitivanom području. U cilju definisanja kretanja trasera i azotnih specija, primenjene su hidrogeološke metode merenja nivoa podzemnih voda i merenja protoka.

3.3.1 Merenje nivoa podzemnih voda

Merenje nivoa podzemnih voda u bunarima i pijezometrима sprovedeno je *in situ* ručnim meračem ili automatski upotrebom "diver logger"-a. Automatski merač nivoa podzemne vode prati oscilacije nivoa podzemne vode u periodu za koji je uređaj programiran. Automatski merač nivoa "diver logger" je uređaj uronjen u vodu, do određenog nivoa, čija se poznata kota stalne tačke unosi u računar, sa koga se očitavaju veličine pritiska vodenog stuba i potom prevode u nivoe podzemnih voda. Uređaj je pričvršćen optičkim kablom i uronjen do dubine za koju se smatra da će eventualno biti minimalna bez potrebe za niža očitavanja. Uz pomoć automatskog merača određuje se apsolutni pritisak (pritisak vode i vazduha na površini vode).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Merenja protoka vode u bunarima realizovano je pomoću hidrometrijskog krila, ultrazvučnog merača protoka i Tomsonovim prelivom. Hidrometrijsko krilo, koje je korišćeno u sprovedenim merenjima, ima elisu i postavlja se paralelno sa tokom strujanja. Brzina podzemne vode merena je u bunaru na nekoliko dubina: ispod samoizlivne cevi, metar niže i ispod donje ivice filtra. Sprovedene su po tri serije merenja broja obrtaja na svakom mernom profilu i usvojena je srednja vrednost. Izračunata je brzina kretanja vode na svakom profilu, kako bi se izračunao proticaj bunara. Proticaj je izračunat sumiranjem protoka u svakoj tački određenog poprečnog preseka. Princip rada ultrazvučnog merača protoka zasniva se na Doplerovom efektu. Na istražnom području korišćen je PCM Pro mikroprocesorski uređaj proizvođača Nivus, Nemačka. Korišćenjem Tomsonovog trougaonog preliva, koji je korišćen za terenski traserski ogled, indirektno se izračunava proticaj vode. Protok se proračunava na osnovu visine trougla prema formuli 3.1.

$$Q = 1,4 \cdot h^2 \cdot \sqrt{h} \quad \text{Jedn. 3.1}$$

3.4 Računske metode

Postoje brojni modeli koji se koriste sa ciljem predviđanja kretanja i redukcije nitrata u podzemnim voda i vodom zasićenim sredinama (plavna zemljišta): LEACHM-N, CREAMS, NLEAP, Agrifluks, RISK N, DRASTIC. Sa ciljem simulacije i predviđanja procesa redukcije nitrata u vodom zasićenom zemljištu u istraživanju je primenjen softverski program PHREEQC (akronim od eng. *pH-Redox-Equilibrium*).

3.4.1 Softver PHREEQC

PHREEQC je program Geološkog zavoda Sjedinjenih Američkih Država (eng. USGS- *Unitet States Geological Survey*), koji se koristi za simulaciju hemijskih i fizičkih reakcija i procesa transporta u podzemnim, površinskim, otpadnim vodama, u rastvorima i u laboratorijskim eksperimentima. Program se bazira na hemiji ravnotežnih reakcija vodenih rastvora, koje prikazuju interakciju minerala, gasova, čvrstih i tečnih faza u cilju modelovanja kinetike reakcija i jednodimenzionalnog transporta. Simulirani 1D transport obuhvata difuziju i disperziju; kretanje rastvarača u medijumu dualne poroznosti; multikomponentnu difuziju pri čemu vrste imaju individualne, temperaturno zavisne koeficijente difuzije, dok se fluksevi jona modifikuju, kako bi se održao balans naelektrisanja tokom transporta. Mogućnost dedukcijskog, inverznog modeliranja omogućava identifikaciju reakcija koje su se potencijalno odvijale, kako bi nastao rastvor poznatog sastava. Sveobuhvatne hemijske baze podataka omogućavaju primenu reakcija procesa transporta i inverznog modelovanja za skoro bilo koju hemijsku reakciju za koju je poznato da može uticati na sastav kišnice, zemljišne, podzemne i površinske vode.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Izvođenje simulacije u PHREEQC-u zahteva ulazni fajl u kome je problem specificiran blokovima podataka koji započinju ključnim rečima:

- *SOLUTION* – sastav rastvora
- *EQUILIBRIUM_PHASES* - kombinacija minerala i/ili gasova koji reaguju reverzibilno prema ravnotežnim jednačinama definisanim Henry-jevim konstantama i konstantama rastvorljivosti
- *EXCHANGE* - izmena jona prema ravnotežnim reakcijama
- *SURFACE* - površinska kompleksacija sa difuznim slojem, preko ravnotežnih jednačina definisanih konstantama stabilnosti kompleksa i elektrostatičkim modelom difuznog sloja
- *REACTION* - rastvaranje gasova bez zadatog parcijalnog pritiska, rastvaranje minerala, evaporacija
- *KINETICS i RATE* - za procese koji ne dostižu ravnotežu trenutno u odnosu na simulirani vremenski period. Programira se u BASIC-u koji je specijalno prilagođen potrebama PHREEQC-a i inkorporiran u njega
- *GAS_PHASE* - za kombinaciju gasova u zatvorenoj gasovitoj fazi u kontaktu sa rastvorom: gasni mehur (pritisak, parcijalni pritisci i zapremina mehura se menjaju da bi se uspostavila mehanička i hemijska ravnoteža) ili konstantna zapremina (parcijalni pritisci se menjaju da bi se zadovoljila jednačina stanja gasa i hemijska ravnoteža)
- *TRANSPORT* - strujanje, 1D transport sa disperzijom i difuzijom u prirodi i laboratorijskoj koloni mogu se modelovati u bloku označenom ovom ključnom reči
- *PHREEQC* modelovanje je sprovedeno za simulaciju kinetike redukcije nitrata u zasićenim zemljišnim kolonama.

Model kolone sadrži ravnotežne reakcije u rastvoru (prvenstveno reakcije hidrolize, kompleksacije, oksido-redukcione reakcije), kinetički kontrolisane reakcije u rastvoru, i reakcije rastvaranja i taloženja minerala, od kojih su ključne one koje opisuju hemiju kalcijum-karbonata.

Ravnotežne reakcije i mnoge druge reakcije nalaze se u bazi PHREEQC-a i predstavljaju deo modela. Aktivnost svih hemijskih vrsta u rastvoru je određena preko konstanti ravnoteže i glavne hemijske vrste, koja je u bazi reakcija, ili u samom modelu, definisana za oksidaciona stanja svakog elementa.

Osim ravnotežnih reakcija u rastvoru, i rastvaranja/taloženja minerala, u model su uključene ravnotežne reakcije izmene jona u mineralima glina i čestičnoj organskoj materiji. U PHREEQC-u se koristi Gaines-Thomas-ova konvencija, jedn. 3.2:

$$K_{I \setminus J} = \frac{[I - X_i]^{\frac{1}{i}} [J^{j+}]^{\frac{1}{j}}}{[J - X_j]^{\frac{1}{j}} [I^{i+}]^{\frac{1}{i}}} \quad \text{Jedn. 3.2}$$

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Prema Gaines-Thomas-ovoj konvenciji aktivnost jona adsorbovanih u difuznom sloju se uzima da je jednaka udelu količine naelektrisanja (molovi naelektrisanja) koju nose vezani joni, i računa se prema jednačinama 3.3 i 3.4:

$$[I - X_i] = \frac{i\{I - X_i\}}{i\{I - X_i\} + j\{J - X_j\}} \quad \text{Jedn. 3.3}$$

$$[J - X_j] = \frac{j\{J - X_j\}}{i\{I - X_i\} + j\{J - X_j\}} \quad \text{Jedn. 3.4}$$

Pri čemu X predstavlja jednovalentna mesta za vezivanje katjona, Jj+ i Ii+ su katjoni sa j i i-valenci. Ovo podrazumeva da je koeficijent aktivnosti jedan pri svim površinskim koncentracijama jona, tj. da njihova međusobna interakcija ima zanemarljiv udeo u određivanju njihovog hemijskog potencijala za neku površinsku koncentraciju. Vitičaste zgrade predstavljaju površinsku koncentraciju, a uglaste aktivnost vezanih katjona. Ravnoteža između katjona Ii+ i jonoizmenjivačkog medija je data jednačinom 3.5:

$$K_{I/X} = \frac{[I - X_i]^{\frac{1}{i}} [J^{j+}]^{\frac{1}{j}}}{[I^{i+}]^{\frac{1}{i}} [J - X_j]^{\frac{1}{j}}} \cdot \frac{[J - X_j]^{\frac{1}{j}}}{[J^{j+}]^{\frac{1}{j}} [X]} = \frac{[I - X_i]^{\frac{1}{i}}}{[I^{i+}]^{\frac{1}{i}} [X]} = K_{I/J} \cdot K_{J/X} \quad \text{Jedn. 3.5}$$

Pri čemu je $K_{I/J}$ konstanta ravnoteže dva katjona i jonoizmenjivačkog medija. U PHREEQC-u se po konvenciji uzima da je $K_{Na/X}$ jednako 1. Ostale konstante ravnoteže se zadaju takođe u odnosu na jonoizmenjivački medij, čiji se kapacitet zadaje kao broj molova po kubnom decimetru pornog prostora. U modelu je za izračunavanje kapaciteta izmenjivača jona korišćena empirijska korelacija sa sadržajem glina i organske materije po jedinici mase čvrste matrice (Appelo i Postma, 2005):

$$5 \cdot Gl. mas \% + 35 \cdot C_{org} mas \% = c(X) \left[\frac{mmol}{kg} \right] \quad \text{Jedn. 3.6}$$

Ovako dobijena vrednost se na osnovu poroznosti i gustine sedimenta od 2500 kg/m³ preračunava u mol/dm³pp (pp predstavlja porni prostor).

Hidroliza čestične organske materije se najčešće opisuje kinetikom prvog reda (White i sar. 2008; von Rohr i sar. 2014) kao što je prikazano u jednačini 3.7:

$$\frac{d[POC]}{dt} = -k_1[POC] \quad \text{Jedn. 3.7}$$

Kao glavni produkt, za potrebe modelovanja se može uzeti da je produkt hidrolize čestične organske materije acetatni jon (Appelo i Postma 2005). Za potrebe modelovanja procesa

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

oksidacije organske materije u zemlji u koloni, uzeta je kinetička jednačina iz von Rohr i sar. (2014):

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Jedn. 3.8}$$

pri čemu je A predeksponencijalni faktor, R univerzalna gasna konstanta, a E_A aktivaciona energija. Pri kalibraciji modela nije menjana vrednost energije aktivacije od 70000 J/mol data u von Rohr i sar. (2014).

Acetatni joni, oslobođeni disocijacijom sirćetne kiseline, služe kao elektron donori za redukciju rastvorenog kiseonika, nitratnih jona, minerala gvožđa (Fe^{3+}), sulfatnih jona i rastvorenog ugljendioksida. Da bi se procenila brzina razlaganja čestičnog organskog ugljenika, koja je najsporija do sada razmatranim reakcijama (von Rohr i sar. 2014; Appelo i Postma 2005; White i sar. 2008), reakcije redukcije i oksidacije u rastvoru se mogu tretirati kao ravnotežne, tj. kao da se odigravaju brzinom u odnosu na koju je brzina razlaganja čestičnog organskog ugljenika zanemarljiva.

Promena Gibbs-ove energije neke oksido-redukcione reakcije sa promenom odigravanja reakcije ($d\xi$) – ΔG , u odnosu na polureakciju redukcije gasovitog vodonika je prikazana jednačinama 3.9 i 3.10:

$$\frac{dG}{d\xi} = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)^o + 2.3RT \log \frac{\prod_i [\text{red}]^{v_i} [\text{H}^+]^o}{\prod_j [\text{ox}]^{v_j} p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Jedn. 3.9}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + 2.3RT \log \frac{\prod_i [\text{red}]^{v_i} [\text{H}^+]^o}{\prod_j [\text{ox}]^{v_j} p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Jedn. 3.10}$$

gde su red i ox svi redukovani (sa nižim oksidacionim stanjem) i oksidovani oblici elementa. Ako je pritisak vodonika 1 bar, a aktivnost hidronijum jona jednaka 1, pri čemu se promena Gibbs-ove energije po molu reakcije deli sa F – Faraday-evom konstantom (96 485,33 C/mol), koja predstavlja količinu naelektrisanja po molu elektrona i brojem elektrona koji se razmenjuju u oksido-redukcionoj reakciji po molu reakcije, tada prethodna jednačina glasi:

$$-\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^o}{nF} - \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{\prod_i [red]^{v_i}}{\prod_j [ox]^{v_j}} \quad \text{Jedn. 3.11}$$

Promena molarne Gibbs-ove energije podeljena sa količinom naelektrisanja koju nose elektroni koji bivaju razmenjeni prilikom reakcije je jednaka elektrohemijomskom potencijalu u odnosu na standardnu vodonikovu elektrodu:

$$E_H = E_H^o - \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{\prod_i [red]^{v_i}}{\prod_j [ox]^{v_j}} \quad [\text{V}] \quad \text{Jedn. 3.12}$$

pri čemu je E_H^o standardni elektrohemijomski potencijal u odnosu na standardnu vodonikovu elektrodu. Model u svakom vremenskom koraku simulira oslobađanje acetatnih jona u rastvor prema jednačini kinetike za ovu reakciju, dok se koncentracije različitih oksidacionih stanja ugljenika, kiseonika, azota, gvožđa i sumpora menjaju dok se ne uspostavi ravnotežno stanje, tj. ne dostigne ravnotežni elektrohemijomski potencijal. Pri ovim proračunima se uzima u obzir bilans mase i naelektrisanja u modelu koji obuhvata sve navedene reakcije. Ukratko, acetatni jon se produkuje brzinom određenom jednačinom kinetike, i troši se trenutno u svakom vremenskom koraku dok se ne uspostavi elektrohemijomska ravnoteža.

Hemijske reakcije uključene u model odigravaju se u uslovima strujanja ili mirovanja rastvora u koloni (u ovom slučaju se transport odvija difuzijom). PHREEQC transport simulira kao jednodimenzionalni, pri čemu se u ulaznom fajlu definiše broj ćelija koje slede jedna za drugom, dužina ćelije i vreme potrebno da se zameni površina zapremina ćelije (brzina strujanja) i broj ovih zamena tj. pomeraja (ovim se definiše trajanje nekog režima strujanja). Ako nema strujanja, vremenski period se definiše kao eng. *diffusion only*. Svaka faza oglada, u smislu strujanja tokom uzorkovanja, uz odgovarajući sastav nalivene vode, ili stajanja rastvora između uzorkovanja, je predstavljena u ulaznom fajlu kao novi transportni blok, pri čemu nisu menjane dimenzije ćelija. Za potrebe simulacije strujanja neophodno je definisati sastav rastvora koji ulazi u domen strujanja i zamenjuje rastvor koji ga je napustio. U modelu kolone sastav ovog rastvora je definisan za svaki transportni blok za koji postoji strujanje na osnovu sastava rastvora koji je nalivan u datoj fazi oglada.

3.5 Statistička obrada podataka - faktorska i klaster analiza

Faktorska analiza predstavlja heurističku i aproksimativnu metodu, koja preko sličnosti varijabli, odnosno njihovih zajedničkih, simultanih promena, otkriva njihovu međuzavisnost, omogućavajući na taj način pronalaženje adekvatnog i interpretabilnog objašnjenja. Analiza glavnih komponenata (eng. *Principal Component Analysis- PCA*) i Klaster analiza (eng. *Cluster analysis- CA*) su sprovedene sa ciljem utvrđivanja međuzavisnosti između nezavisnih varijabli, što je rezultiralo izdvajanjem grupe varijabli, koje su slične u svojim promenama i zbog toga pokazuju izraženu međuzavisnost. Faktorsko opterećenje (eng. *factor loading*) definiše značaj, udeo učešća pojedinačne varijable u definisanju faktora a suštinski predstavlja koeficijent korelacije između svake varijable i faktora. Vrednosti faktorskih opterećenja preko $\pm 0,50$ se smatraju značajnim, dok vrednosti preko $\pm 0,70$ se smatraju indikacijom solidno formirane structure. U primenjenoj faktorskoj analizi sprovedenoj u izradi disertacije, sa ciljem analize korelacione matrice primenjen je Bartletov (eng. *Bartlett*) test sferičnosti. Bartletov test se primenjuje sa ciljem utvrđivanja postojanja statističke značajnosti odnosno postojanja korelacije između ispitivanih varijabli. Dobijene vrednosti primenjenog Bartletovog testa sferičnosti ($p < 0,01$) indikovale su da faktorska analiza može biti značajna u obradi analiziranih setova podataka (Cerny & Kaiser, 1977). Mera adekvatnosti uzorka (eng. *Measure of sampling adequacy -MSA*) je takođe način određivanja veličine korelacije između ispitivanih varijabli. MSA vrednost se može kretati u opsegu 0-1. Vrednosti MSA koje su približnije 1 ukazuju na to da se određena varijabla lako može predvideti uz pomoć ostalih varijabli. Na skali značajnosti ukoliko je MSA vrednosti $> 0,80$ u pitanju je vrlo jaka korelacija; $0,70-0,80$ jaka korelacija; $0,60-0,70$ korelacija srednje jačine; ukoliko je vrednost u opsegu $0,50-0,60$, u pitanju je slaba korelacija, dok se korelacije sa MSA vrednostima $< 0,50$ smatraju neprihvatljivim.

Nakon dobijanja tabele koeficijenata korelacije, potrebno je izdvojiti faktore, što se postiže analizom glavnih komponenti. PCA analiza izdvaja grupe varijabli koje imaju visoke koeficijente u okviru izdvojene grupe, a zanemarljive koeficijente sa drugim grupama. Prve glavne izdvojene komponente se smatraju signifikantnim, usled velikih faktorskih opterećenja koji su indikacija njihovog najvećeg uticaja. Nakon analize glavnih komponenti faktorska analiza rotira komponente. U disertaciji su primenjene kosa rotacija (*Oblimin Rotation*) i ortogonalna rotacija (*Varimax*) sa ciljem sagledavanja (pored prostih) i parcijalnih korelacija. Vrednost sprovedenog Kajzer-Mejer-Olkinovog testa (*Kaiser-Meyer-Olkin* (KMO)) je korišćena u cilju provere adekvatnosti uzorka za svaku varijablu u modelu i za čitav model. PCA analiza u istraživanju sprovedena je za: oksido-redukcione parove i parametre stanja, koji su direktno ili indirektno uključeni u transformaciju azota; za parametre koji pri oksido-redukcionim reakcijama mogu rastvaranjem dospeti u rastvor i na taj način ukazati na poreklo azota; za parametre čija simultana linalna promena koncentracionih nivoa determiniše poreklo azota. Hijerarhijska klaster analiza (CA) uz upotrebu Ward metoda analizom varijanse procenjuje rastojanje između klastera, težeći da minimizuje sumu kvadrata bilo koja dva hipotetička klastera koji se mogu formirati pri svakom koraku. U disertaciji, PCA analiza je sprovedena za sledeće podzemne vode: 55 lokaliteta - "prve" izdani, 21 lokalitet iz optimizacije monitoring mreže i 22 lokaliteta "aluvijalnih" izdani. Za oksični akvifer regionalnog izvorišta Ključ i anoksični drenažni sistem Kovin-Dubovac pored PCA analize sprovedena je i klaster analiza prema glavnim

komponentama, faktorima koji su od najvećeg značaja za transformaciju azota u podzemnim vodama. Navedeni statistički testovi su sprovedeni korišćenjem softvera IBM SPSS Statistic 23.

3.6 Terenski eksperiment

Sa ciljem da se odredi osetljivost anoksičnog akvifera na nitratno zagađenje, potencijal anoksične sredine za konzervaciju azota, *in situ* monitoring sudbine i putevi transformacije nitrata, sproveden je ogled na terenu: traserski ogled injektovanja nereaktivne soli (NaCl) i injektovanje i praćenje transformacije i transporta nitratne soli (NaNO₃). U cilju određivanja kretanja podzemne vode, stepena retardacije kretanja soli i odgovarajuće dinamike uzorkovanja za nitratni eksperiment, prvo je sproveden traserski ogled injektovanjem natrijum-hlorida u Bp-2/P6. Lokacija koja je izabrana za terenski eksperiment u drenažnom sistemu Kovin-Dubovac odabrana je iz tri razloga: u pitanju je poljoprivredno zemljište sa višedecenijskom intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom; konstantan je visok nivo podzemne vode bez pojave nitrata; fizičko-hemijski sastav vode je takav da su mogući različiti potencijalni putevi transformacije nitrata, koje su predstavljale izazov za istraživanje.

Terenski eksperiment je sproveden u julu 2014. godine i trajao je 5 dana. Bazni kvalitet podzemne vode utvrđen je pre početka eksperimenta. Analiziran je kvalitet bunarske vode u cilju definisanja inicijalnih uslova i koncentracije i oblika prisutnih azotnih jedinjenja. Nivo podzemne vode, protok i elektroprovodljivost su kontinualno praćeni svakog sata, a parametri kao što je pH vrednost, rastvoreni kiseonik, potencijal oksidacije/redukcije su praćeni tokom eksperimenta. Monitoring *in situ* parametara sproveden je pomoću sonde postavljene na izlivu vode iz bunara i u injekcionom pijezometru, na dubini od 20 m. Elektroprovodljivost, pH vrednost, rastvoreni kiseonik i potencijal oksidacije/redukcije su praćeni preko multiparametarske HQ40d sonde. Protok je praćen upotrebom ultrasoničnog merača protoka "Nivus PCM Pro", Tomsonovog preliva i upotrebom volumetrijske metode da bi se osigurao konstantan protok.

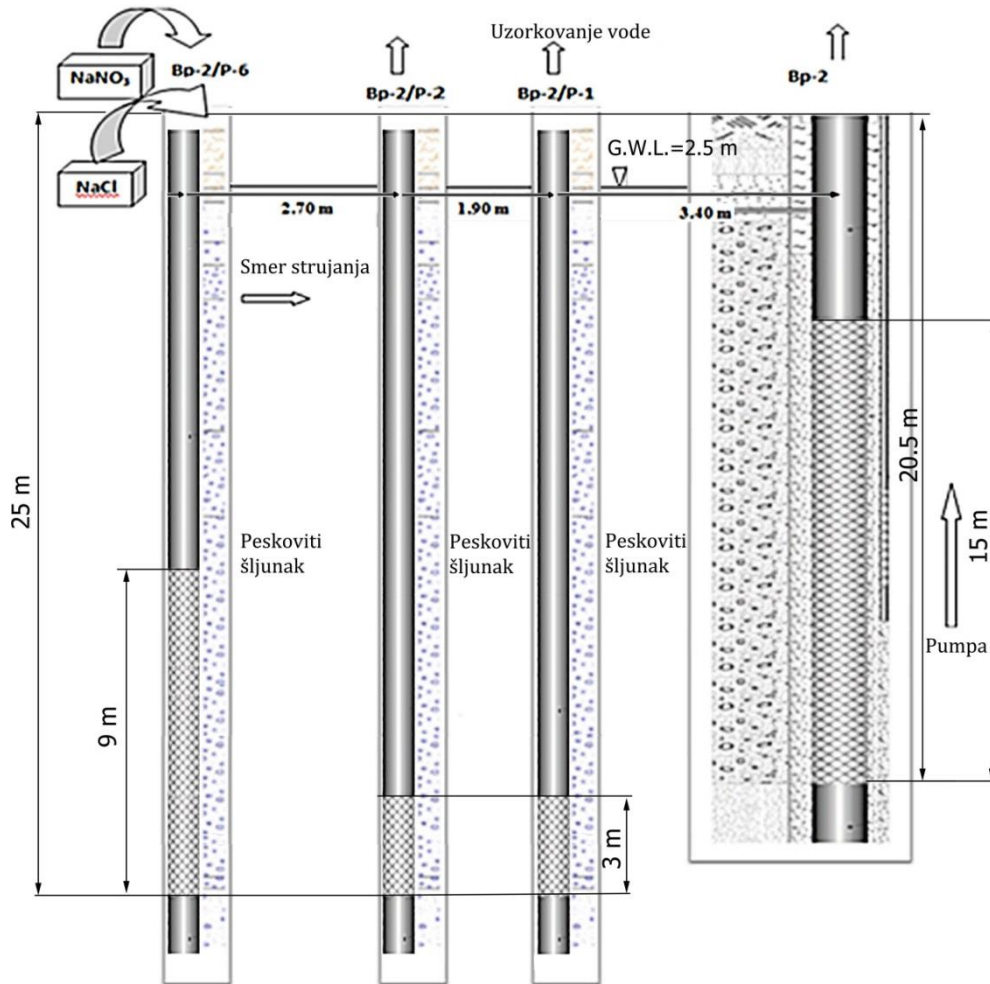
Hidrodinamičke karakteristike proučavanog područja određene su sprovedenim traserskim testom, injektiranjem rastvora natrijum-hlorida (NaCl) u Bp-2/P6 i praćenjem promena koncentracije Cl⁻ u pijezometrima: Bp-2/P2, Bp-2/P1 i bunaru Bp-2 sa prve drenažne linije (slika 4.48). Konzervativni traser, natrijum-hlorid je odabran, jer je trend promene koncentracionih nivoa hlorida u lineranoj korelaciji sa električnom provodljivošću vode. Rastvor trasera NaCl pripremljen je rastvaranjem soli u podzemnoj vodi (iz bunara Bp-2). Injektovana zapremina trasera iznosila je 1000 l i koncentracija Cl⁻ je bila 30 g/l. Injecioni protok je bio 0,3 l/s u oba testa. Izdašnost bunara od 6 l/s (Bp-2) je postignuta peristaltičkom pumpom sa kontinualnim protokom, koja je postavljena u posmatranom bunaru. Protok je održavan konstantnim za vreme trajanja opita. Nivo podzemne vode je kontinuirano automatski beležen, sa vremenskim intervalom od jedan minut, korišćenjem CERA dajvera DI705, tokom oglada, indikujući da su uslovi tokom traserskog i nitratnog oglada bili zadovoljavajuće slični. Elektroprovodljivost je praćena indirektno *in situ* volumetrijski i direktno, sondom za merenje elektroprovodljivosti. U toku oglada, uslovi u podzemnoj vodi su bili anoksični (standardni oksido-redukcionni redoks potencijal je bio približno 90 mV) i uspostavljeni su kvazi-

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

stacionarni uslovi protoka podzemne vode i kvazi-stacionarno stanje polja radijalnog divergentnog protoka. Prosečan nivo podzemne vode u injekcionom pijezometru bio je 65,73 mnm, dok je nivo podzemne vode u posmatranom bunaru bio 65,54 mnm. Pre početka traserskog i nitratnog eksperimenta, u triplikatu je određen bazični kvalitet vode iz bunara Bp-2 i pijezometra Bp-2/P2, što je takođe potvrdilo da su u vreme odvijanja oba ogleđa vladali veoma slični uslovi u podzemnoj vodi. Rastojanja između pijezometara i bunara su: Bp-2/P6 do Bp-2 = 8m, Bp-2/P2 do bunara Bp-2 = 5,30m i od Bp-2/P1 do Bp-2 = 3,40m (slika 3.14). Kombinacija *in situ* merenja, laboratorijskih analiza fizičko-hemijskih karakteristika i odabranih reakcionih mikrobioloških testova omogućila je procenu različitih puteva redukcije nitrata. Nereaktivni traser, NaCl, je injektovan na dubinu između 15 i 20 m u injekcionom pijezometru, koji se nalazi na oko 8 m od posmatranog bunara. Nereaktivni traser je upotrebljen u cilju određivanja transporta podzemne vode od injekcionog pijezometra do posmatranog bunara Bp-2.

Monitoring promene koncentracionih nivoa NaCl sproveden je na istim objektima (Bp-2/P2, Bp-2/P1, Bp-2, respektivno) kao i za nitratni ogled koji je usledio. Nitratima obogaćena bunarska voda injektovana je u Bp-2/P6, na dubini od 15m, u nivou filtera (slika 3.14). Rastvor nitrata je pripremljen rastvaranjem NaNO_3 u vodi iz bunara Bp-2. Injektovana količina je bila 1000 g KNO_3 ili 165 gN. Injektovana zapremina je bila 400 l, a injekcioni protok 0,3 l/s. Nakon završetka injektiranja rastvora nitratne soli, naliveno je 200 l bunarske vode u Bp-2/P6. Redoks potencijal, niska koncentracija kiseonika, relativno visoka koncentracija TOC i sporadična pojava sulfida na ispitivanom lokalitetu ukazivala je na potencijal za denitrifikaciju.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 3.14 Prikaz osmatranih pijezometara i bunara

Transformacije su praćene na pijezometrima: Bp-2/P2, Bp-2/P1 i Bp-2, respektivno. Devedeset tri uzorka podzemne vode je prikupljeno tokom pet dana trajanja oglea, dok je devet uzoraka uzorkovano za testove biološke aktivnosti. Dinamika uzorkovanja bila je najfrekventnija tokom prvog dana (jedan uzorak na 30 minuta), a od drugog do petog dana uzorci su kolektovani u vremenskim intervalima od jedan do šest časova.

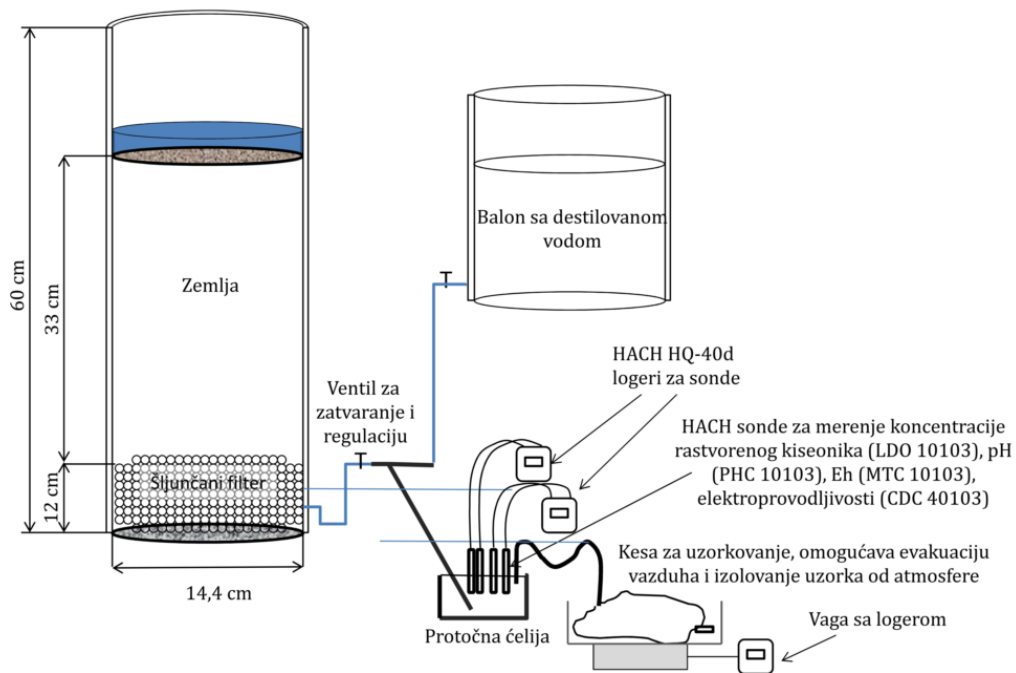
In situ merenja pH, rastvorenog kiseonika, električne provodljivosti i redoks potencijala za Bp-2/P2, Bp-2/P1 i Bp-2, sprovedena su multiparametarskom sondom WTW 197i (Nemačka). Sonde su kalibrisane na terenu pre sprovedenih merenja. Uzorci vode iz pijezometara su kolektovani uz pomoć bajlera, dok je voda iz bunara kolektovana potapajućom pumpom. Uzorci za analize su prikupljeni u staklene flaše, koje su punjene do vrha i odmah zatvarane. Prikupljena je količina uzorka dovoljna za sprovođenje analiza u triplikatu.

U toku oglea ukupno je sprovedeno 27 analiza za kvantifikaciju DN, SRB i IRB bakterija. Uzorci za mikrobiološke analize su kolektovani uz pomoć sterilnog bajlera i pumpe (bunar Bp-2). Svaki uzorak je analiziran u duplikatu, prema preporukama Cullimor (2007, 2010).

3.7 Laboratorijski eksperiment

Ogled sa ciljem modelovanja kinetike redukcije nitrata u uslovima zemljišta zasićenog vodom, sproveden je za dve identične kolone ispunjene zemljištem. Ogled sa *in situ* praćenjem promene koncentracije rastvorenog kiseonika, redoks potencijala, električne provodljivosti i pH u perkolatu iz kolona sa vodozasićenim zemljištem u protočnoj ćeliji sa prikupljanjem perkolata u kese, izolovane od vazduha, za hemijske analize sproveden je u periodu od 22.3.2017. do 2.7.2018. Zemlja je uzorkovana sa lokacije neposredno uz samoizlivni bunar Bp-17, D-I drenažnog sistema Kovin-Dubovac. Uzorci su uzeti ravnomerno po visini raskopa dubine 1,2 m. Zemlja je osušena na temperaturi od 50°C, prosejana kroz sito otvora 2 mm i samlevena. Svi uzorci su spojeni i izmešani da bi se dobio homogenizovani kompozitni uzorak.

Dimenzije kolona od pleksiglasa O-IIa i O-IIb su bile: prečnik $D=14,4$ cm i visina kolona $H_c = 60$ cm. Na dno kolona je nasut šljunak tri različite granulacije – najkrupniji na samo dno do gornje ivice izlazne cevi, iznad sloj šljunka srednje pa sitne granulacije, visine ukupno 14 cm. Iznad šljunka nasut je stub zemlje visine $H_C = 33$ cm. Kolone su se sve vreme, osim kada je trebalo vizuelno pratiti stanje zemlje u njima, nalazile unutar zaštitnih, neprovidnih cevi od PVC-a. Šema aparature je data na slici 3.15, a fotografije na slici 3.16. Rezultati granulometrijske analize homogenizovane zemlje su dati na slici 4.55.



Slika 3.15 Šema aparature za izvođenje oglada sa kolonom sa vodozasićenim zemljištem sa područja Kovin-Dubovac, sa logerima, sondama, protočnom ćelijom vagama sa logerima i destilovanom vodom za ispiranje protočne ćelije

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Nakon što su 22.3.2017. kolone napunjene zemljom i kompletna aparatura sastavljena, destilovana voda je postepeno ulivana u kolone odozdo iz balona sa destilovanom vodom na taj način što je balon postepeno podizan na gore tako da je i nivo u njemu postepeno rastao nakon što je prethodno uspostavljeno ravnotežno stanje. Nakon 7 dana zemlja u koloni je bila zasićena vodom. Kolona je punjena vodom na ovaj način da bi se izbeglo formiranje vazdušnih džepova. Nakon toga je dodata destilovana voda u višku, sa ciljem održavanja zasićenih uslova u kolonama. Postojanje nezasićene zone, usled kompleksne prirode azota, značajno bi komplikovalo procese transporta i transformacije u kolonama i njihovo modelovanje, pa su zasićeni uslovi odabrani za sprovođenje oglada. Do 11.9.2017. nije ispuštana voda iz kolone. Od 11.9. do 16.10. ispuštena su po 3 uzorka, a odozgo je nalivana destilovana voda da bi se održao nivo iznad površine zemlje u kolonama. Od 17.10.2017. do 25.4.2018. je uzeto po 20 uzoraka, pri čemu je od gore nalivan rastvor sa 130 mg/l KNO_3 i 300 mg/l KCl. Kalijum-hlorid je korišćen kao traser (kalijum je odabran zato što ne izaziva bubrenje glina). Od 26.4.2018. do 14.6.2018. uzeto je 14 uzoraka, a nalivan je rastvor sa 130 mg/l KNO_3 . Ukupno je isteklo po 32 l ili po 18 zapremina kolona. Polazne pretpostavke za formiranje oglada su bile da je godišnja infiltracija po jedinici površine na području Kovin-Dubovac oko 200 mm (tj. 1/3 godišnje sume padavina) usled prirode površina namenjenih poljoprivrednoj proizvodnji i njihovog malog nagiba, količina istekle vode je oko 14 puta veća od one koja bi se infiltrirala u prirodnim uslovima; ako je količina padavina (uz pretpostavku da se navodnjavanje može zanemariti) koja se infiltrira i perkolira do nivoa podzemnih voda oko 200 mm/m²/god, a srednja norma površinskog intenziteta aplikacije stajnjaka je 20 t/ha/god, pri čemu je maseni udeo azotnih jedinjenja izraženih kao azot oko 0,5% (približno 50% od toga u vidu amonijaka a 50% u vidu organskog azota, od koga se mineralizacijom do amonijaka razlaže oko 30 % u prvoj godini) verovatno je da se u zemljišnu kolonu može infiltrirati voda sa koncentracijom azota oko 30 mg N/l ili, u slučaju da dođe do kompletne nitrifikacije, 130 mg NO_3^- /l. Procenat raspoloživog azota koji poljoprivredne kulture kao što su pšenica i kukuruz asimiluju u dobro dreniranom zemljištu je oko 50-60%, pa bi voda koja perkolira do nivoa podzemnih voda trebalo da sadrži aproksimativno oko 50-60 mg NO_3^- /l. Zbog toga je izabrana koncentracija od 80 NO_3^- /l (130 mg KNO_3 /l) koja je nešto viša.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 3.16 Kolona sa vodozasićenim zemljištem sa područja Kovin-Dubovac, sa logerima, sondama, protočnom ćelijom i vagama sa logerima

Uzorkovanje je urađeno na taj način što je prvo iz kesu za uzorkovanje istiskivan rastvor zaostao nakon ispiranja izvršenog posle prethodnog uzorkovanja, čime je izbačen i eventualno prisutan vazduh u kesama, zatim je uključivana magnetna mešalica u protočnim ćelijama, otvarani ventili između kolona i protočnih ćelija, pri čemu su ventili na balonima sa destilovanom vodom stalno zatvoreni. Protok kroz protočnu ćeliju je određivan kontinuiranim merenjem mase kesu u kojoj se skuplja rastvor i beleženjem vrednosti na logeru. Protok je održavan na nivou do 2 ml/min, što je otprilike bio i prirodan protok koji se na kraju sam uspostavljao i pri potpuno otvorenom ventilu, ali je na početku uzorkovanja bilo potrebno da se osigura da suviše naglo puštanje uzorka ne dovede do stvaranja značajnijeg potpritiska koji bi mogao da uzrokuje ulazak vazduha u aparaturu.

4 Rezultati i diskusija

U okviru istraživanja analizirani su odabrani parametri kvaliteta površinske, podzemne vode, promene fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara prilikom transporta i transformacije nitrata ogleđima na terenu i fizičko-hemijske promene u perkolatu iz vodom zasićenih zemljišnih kolona, u cilju definisanja porekla i uticaja različitih uslova oksičnosti na transport i transformaciju azotnih jedinjenja. Dominantni fokus istraživanja su podzemne vode, ali kako su izučavane podzemne vode uglavnom aluvijalne, ukratko je prikazan i kvalitet najvećih reka u Srbiji: Dunava, Save i Velike Morave. Za površinske vode dat je pregled koncentracionih nivoa odabranih hemijskih vrsta od značaja za transformaciju azota, ili specija koje mogu biti indikatori porekla, ispunjenosti uslova ili odvijanja procesa transformacije. Za kvalitet površinskih voda analizirani su podaci Agencije za zaštitu životne sredine, za period od 5 godina (2010-2014. god) za reke: Dunav, Savu i Veliku Moravu.

Parametri fizičko-hemijskog kvaliteta vode uključeni u analizu, odabrani su iz tri razloga, jer mogu biti indikatori:

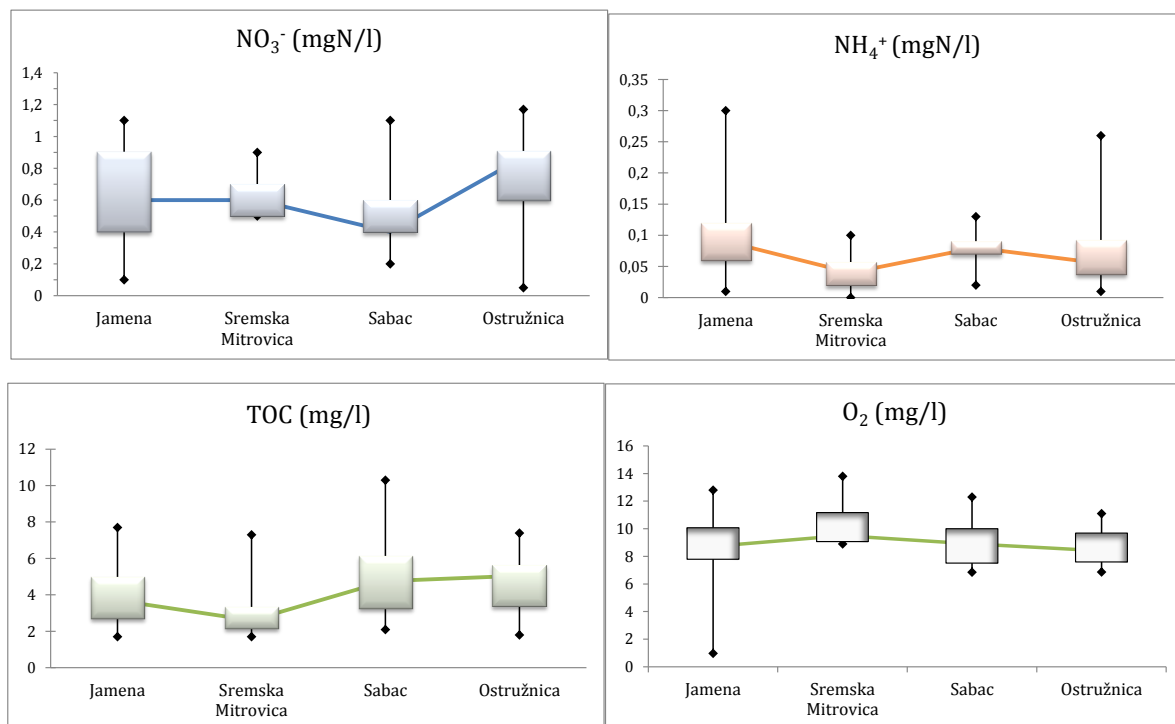
- 1) ispunjenosti uslova za procese konzervacije ili gubitka azota (DN, DNRA)
- 3) odvijanja određenih procesa transformacije
- 2) porekla azota u podzemnim vodama

4.1 Pregled i analiza odabranih parametara kvaliteta površinskih voda

U cilju grupisanja varijabli koje su direktno ili indirektno uključene u ciklus azota, sa sličnim obrascem ponašanja, između kojih je moguće kvantifikovati značajnu linearnu korelaciju, u faktorsku analizu je uključeno 13 parametara kvaliteta površinske vode (Save, Dunava i Velike Morave). Razmatrani su fizičko-hemijski parametri: O_2 , pH, κ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , ON, TN, Cl, SO_4^{2-} , Fe_{rast} , Mn_{rast} i TOC (za rečnu vodu ne postoje podaci o koncentraciji B). Vrednosti primenjenog Kajzer-Mejer-Olkin testa iznad 0,6 i značajnost Bartletovog testa sferičnosti $p < 0,01$ su ukazale da primenjena faktorska analiza može biti značajna za obradu datih setova podataka. Mera adekvatnosti uzorka predstavlja vrednost srednje korelacije između observiranih parametara i u analizi glavnih komponenti primenjenoj u radu je iznad 0,5. Procenom faktorskih zasićenja dobijene su glavne komponente, sa najvećim uticajem. Kosa rotacija faktora je primenjena u cilju: razjašnjenja svakog faktora i sagledavanja parcijalnih relacija pored prostih, redukcije dimenzionalnosti i otkrivanja najpogodnijeg modela sa najmanjim brojem faktora. Kriterijum nadjediničnog korena (eng. *Eigen value*) je primenjen u cilju definisanja broja glavnih komponenti (faktora).

4.1.1 Kvalitet površinske vode reke Save i azotna jedinjenja

Obrađeni su podaci o kvalitetu površinske vode za lokalitete uzorkovanja: Jamena, Sremska Mitrovica, Šabac i Ostružnica (slika 3.1). Na slici 4.1 prikazani su interkvartilni opsezi i medijana sledećih jonskih i molekulskih vrsta: NO_3^- , NH_4^+ , TOC i O_2 , za period od pet godina (2010-2014) na toku Save kroz Srbiju, dok su u tabeli 4.1 prikazane vrednosti deskriptivne statističke obrade podataka. U tabeli 4.2 prikazani su udeli pojedinačnih faktora u objašnjenju ukupne varijanse parametara između kojih postoji značajna korelacija. Srednja vrednost koncentracije nitratnog azota u toku Save kroz Srbiju je 0,62 mgN/l, a amonijum jona 0,08 mgN/l. Matrica korelacije odabranih parametara za reku Savu i grafik prevojnih tačaka, na osnovu koga je odabran broj glavnih komponenti-faktora, dati su u prilogu 3.



Slika 4.1 Interkvartilni opsezi i medijana odabranih parametara kvaliteta vode na toku Save kroz Srbiju u periodu 2010-2014.godine (podaci AZŽS)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 4.1 Statistika odabranih parametara za reku Savu

	O ₂	pH	κ	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	ON	TN	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe _{rast}	Mn _{rast}	TOC
Jedinica	mg/l	/	μ/cm	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Br. uzoraka	104	104	104	104	104	102	102	102	102	102	75	76	98
Sr.vredn.	9,03	8,65	411,54	0,08	0,02	0,62	0,79	1,30	16,57	20,30	0,07	0,01	4,12
Median	8,93	8,00	403,00	0,08	0,01	0,60	0,46	1,29	15,25	19,00	0,04	0,01	3,70
Std. Devijacija	1,88	7,00	55,89	0,05	0,01	0,27	2,07	0,42	8,24	6,37	0,08	0,02	1,67
Minimum	0,98	0,90	269,00	0,00	0,01	0,05	0,05	0,50	1,00	3,00	0,01	0,01	1,70
Maksimum	13,80	79,00	550,00	0,30	0,06	1,17	21,00	2,60	44,00	37,00	0,45	0,09	10,30
Percentili	25	7,81	7,96	378,25	0,04	0,01	0,40	0,23	1,00	10,30	0,01	0,01	2,70
	50	8,94	8,00	403,00	0,08	0,01	0,60	0,47	1,29	15,25	0,04	0,01	3,70
	75	10,10	8,10	440,75	0,10	0,02	0,89	0,85	1,50	21,00	0,10	0,01	5,35

Tabela 4.2 Procenat varijanse odabranih parametara za reku Savu

Faktor	Početna vredn. karakterističnog korena			Izdvojene kvadrirana faktorska zasićenja			Rotirana kvadrirana zasićenja
	Ukupno	% objašnjene varijanse	Kumulativno%	Ukupno	% objašnjene varijanse	Kumulativno%	Ukupno
1	2,699	20,761	20,761	2,699	20,761	20,761	2,531
2	1,756	13,505	34,266	1,756	13,505	34,266	1,864
3	1,602	12,322	46,588	1,602	12,322	46,588	1,468
4	1,506	11,584	58,172	1,506	11,584	58,172	1,474
5	1,058	8,135	66,307	1,058	8,135	66,307	1,367

Analiza glavnih komponenti za reku Savu, prema kriterijumu nadjediničnog korena, pokazala je 5 izdvojenih faktora (PC1-PC5), koji objašnjavaju 66,31% ukupne varijanse parametara (tabela 4.2.). Najveći procenat varijanse 20,76%, objašnjava linearna korelacija između hlorida, sulfata i električne provodljivosti, prikazana prvim izdvojenim faktorom PC1. Kako u reci vladaju oksični uslovi ovi anjoni se kreću slično nereaktivnim traserima, gde će njihovo linalno simultano povećanje koncentracija uz povećanje provodljivosti biti najverovatniji pokazatelj antropogenog uticaja. PC2, koji objašnjava 13,51% varijanse, pokazuje jaku korelaciju između koncentracije nitrita, ukupnog i amonijačnog azota. Utvrđena korelacija pokazuje da je poreklo ukupnog, odnosno amonijačnog i nitritnog azota u Savi zajedničko tj. verovatno organsko, potencijalno indikujući uticaj kanalizacionih voda, kod kojih je dominantni oblik azota upravo amonijum jon, gde veza s nitritima u okviru istog faktora može ukazivati na odvijanje procesa nitrifikacije. PC3 objašnjava 12,32% od ukupne varijanse i pokazuje korelaciju između rastvorenog gvožđa i mangana u reci. Ovih metalnih jona generalno nema u značajnim koncentracijama u oksičnim uslovima kakvi vladaju u reci i zbog toga pokazuju isti obrazac ponašanja i izdvojeni su u isti faktor. PC4 objašnjava 11,58% od ukupne varijanse i pokazuje inverznu linearnu korelaciju između kiseonika i organskog ugljenika. Ova linerana veza može biti pokazatelj da voda bogata kiseonim koja dolazi u reku (velike vode, visoki vodostaji), odgovara

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

razblaženju koncentracije ukupnog organskog ugljenika, kao i potrošnje kiseonika, kao energetski najpovoljnijeg elektron akceptora, na oksidaciju organskog ugljenika. PC5 objašnjava najmanji procenat varijanse, 8,14% a pokazuje da nitrati (koji su zastupljeni u niskoj koncentraciji) u Savi imaju poseban obrazac ponašanja. Nitrati se ne nalaze u lineranoj korelaciji u okviru drugog faktora, PC2, gde su dominantno azotna jedinjenja, iz najverovatnije tri razloga: 1) neprečišćene kanalizacione vode nose amonijum kao dominantni jon, čija oksidacija kreće u oksičnim uslovima koji vladaju u reci generišući nitrite, a zatim nitrate; 2) pored nitrata iz nitrifikacije nitrati kao takvi dolaze u okviru kanizacionih voda (pored amonijum jona) 3) postoje i drugi izvori nitrata (spiranje sa poljoprivrednih površina, atmosferska depozicija).

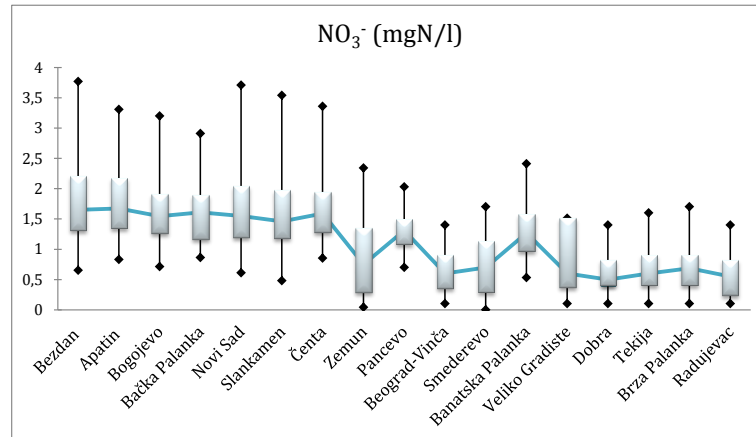
Tabela 4.3 Matrica sklopa odabranih parametara za Savu, Dunav i Veliku Moravu

	Sava					Dunav				Velika Morava			
	Izdvojeni faktori												
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
O₂				0,898		0,737							
pH							-0,537					0,854	
κ	0,838					0,826				0,729			
NH₄⁺		0,577					0,600			0,581			
NO₂⁻		0,860						0,633					-0,689
NO₃⁻					0,923						0,852		
ON											-0,697		
TN		0,731				0,816							
Cl	0,876					0,828				0,535			
SO₄²⁻	0,775					0,768				0,717			
Fe_{rast}			0,620						0,731				
Mn_{rast}			0,845						0,685				
TOC				-0,529				-0,715					-0,817

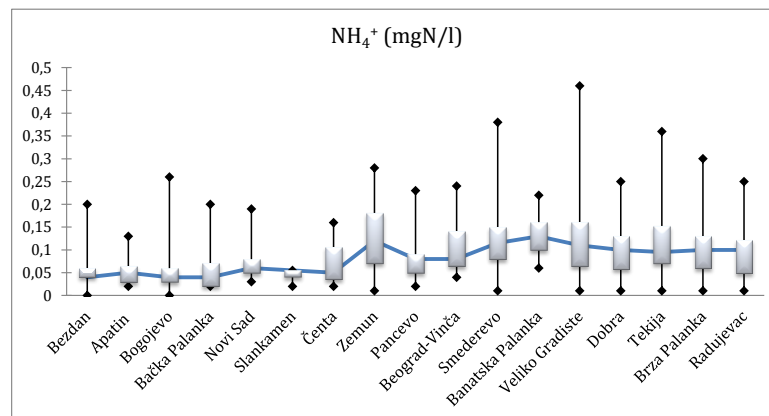
4.1.2 Kvalitet površinske vode reke Dunav i azotna jedinjenja

Na slikama 4.2 - 4.5 prikazani su interkvartilni opsezi i medijana koncentracija sledećih jonskih i molekulskih vrsta: NO₃-N, NH₄⁺, TOC i O₂, za period od pet godina (2010-2014) na toku Dunava kroz Srbiju. Obradeni su podaci uzorkovanja reke na 17 lokacija: Bezdán, Apatin, Bogojevo, Bačka Palanka, Novi Sad, Slankamen, Čenta, Zemun, Pančevo, Beograd-Vinča, Smederevo, Banatska Palanka, Veliko Gradište, Dobra, Tekija, Brza Palanka i Radujevac (slika 3.3.). Srednja vrednost koncentracije nitrnog azota u Dunavu na delu toka kroz Srbiju je 1,33 mgN/l, pri čemu 75% uzoraka ima vrednost koncentracije ispod 1,60 mgN/l (Tabela 4.4). Na slici 4.2 evidentan je opadajući trend koncentracije nitrata od ulaska Dunava u Srbiju (Bezdán) do izlaza Dunava iz Srbije (Radujevac). Srednja vrednost koncentracije amonijačnog azota je 0,10 mgN/l, dok 75 % uzoraka ima vrednost koncentracije ispod 0,13 mgN/l. U tabelama 4.4 i 4.5 prikazani su udeli pojedinačnih faktora u objašnjenju ukupne varijanse odabranih parametara i vrednosti deskriptivne statističke obrade parametara. Matrica korelacije odabranih parametara za reku Dunav i grafik prevojnih tačaka, na osnovu koga je odabran broj glavnih komponenti-faktora, dati su u prilogu 4.

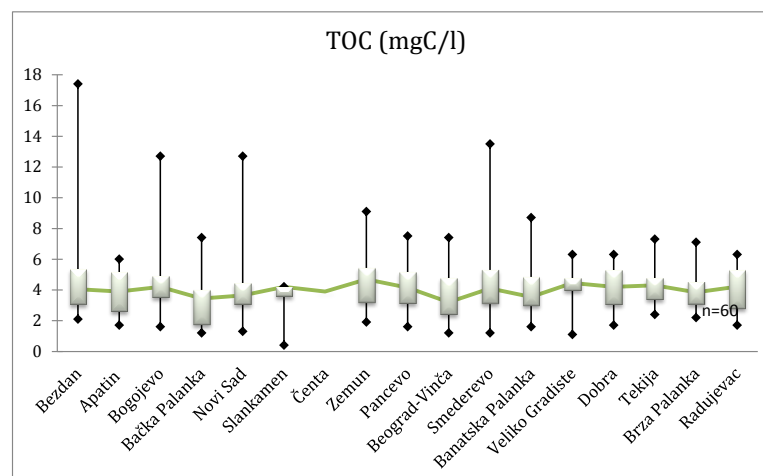
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.2 Koncentracija nitrata u Dunavu u periodu 2010-2004. godine

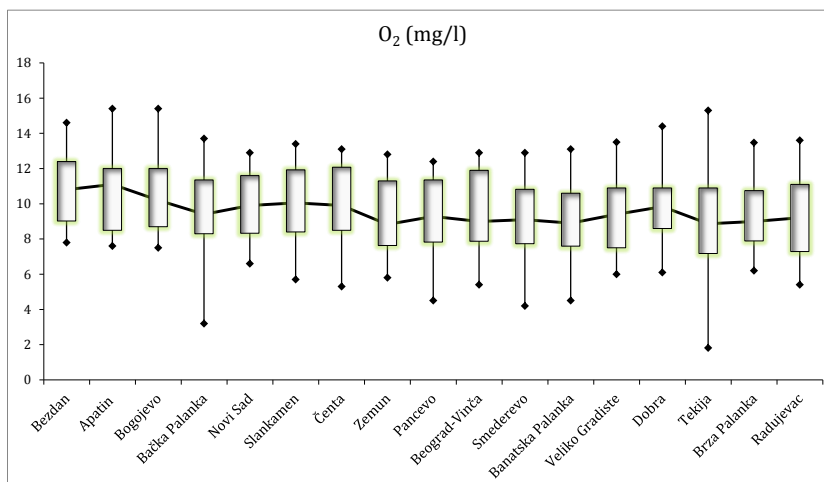


Slika 4.3 Koncentracija amonijum jona u Dunavu u periodu 2010-2014.godine



Slika 4.4 Koncentracija nitrata u Dunavu u periodu 2010-2014. godine

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.5 Koncentracija kiseonika u Dunavu u periodu 2010-2014. godine

Tabela 4.4 Deskriptivna statistika odabranih parametara za Dunav za period 2010-2014.godine

	O ₂	pH	κ	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	ON	TN	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe _{rast}	Mn _{rast}	TOC	
Jedinica	mg/l	/	μ /cm	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Br. podataka	735	736	736	735	734	867	655	657	717	712	502	502	610	
Sr. vredn.	9,62	8,14	414,11	0,10	0,02	1,33	0,80	1,99	19,55	33,61	0,22	0,02	4,24	
Medijan	9,40	8,10	405,00	0,08	0,01	1,13	0,64	1,89	18,90	32,00	0,04	0,01	4,00	
Std. Devijacija	2,094	0,23	68,86	0,12	0,01	3,73	0,64	0,76	5,35	9,31	1,36	0,14	2,04	
Minimum	1,82	7,10	38,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,14	0,00	2,00	0,01	0,01	0,40	
Maksimum	15,40	8,80	631,00	2,40	0,20	109,00	3,50	6,30	38,80	81,00	21,00	3,04	34,30	
Percentili	25	8,00	8,00	371,25	0,04	0,01	0,70	0,30	1,50	16,00	27,00	0,01	0,01	3,10
	50	9,40	8,10	405,00	0,08	0,02	1,13	0,64	1,89	18,90	32,00	0,040	0,01	4,00
	75	11,40	8,26	452,00	0,13	0,02	1,60	1,11	2,31	22,60	40,00	0,11	0,02	4,90

Tabela 4.5 Procenat varijanse odabranih parametara za reku Dunav

Faktor	Početna vredn.karakterističnog korena			Izdvojene kvadrirana faktorska zasićenja			Rotirana kvadrirana zasićenja
	Ukupno	% objašnjene varijanse	Kumulativno%		Ukupno	% objašnjene varijanse	Kumulativno%
1	3,447	26,512	26,512	3,447	26,512	26,512	3,442
2	1,374	10,572	37,084	1,374	10,572	37,084	1,299
3	1,141	8,778	45,862	1,141	8,778	45,862	1,186
4	1,018	7,834	53,696	1,018	7,834	53,696	1,085

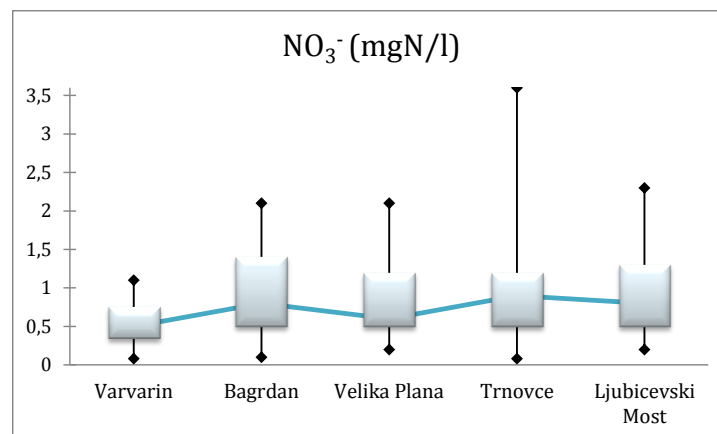
Analiza glavnih komponenti za 17 lokaliteta i 13 varijabli, u periodu od 5 godina, za reku Dunav pokazala je 4 izdvojena faktora (PC1-PC-4), koji objašnjavaju 53,70 % ukupne varijanse parametara

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

(tabela 4.3 i 4.5). Izdvojeni prvi faktor PC1 koji objašnjava 26,51% ukupne varijanse i pokazuje jaku linearnu korelaciju između koncentracije kiseonika, provodljivosti, koncentracije hlorida, sulfata i ukupnog azota. Drugi izdvojeni faktor PC2, koji objašnjava 10,57 % ukupne varijanse pokazuje inverznu linearnu korelaciju između koncentracije amonijum jona i pH vrednosti. Inverzna veza ukazuje na odvijanje procesa nitrifikacije ali i na upliv kanalizacione vode. Kanalizaciona otpadna voda je bogata organskom materijom i amonijum jonom, čijom oksidacijom dolazi do snižavanja pH vrednosti. Treći izdvojeni faktor PC3, objašnjava 8,78 % ukupne varijanse i pokazuje inverznu linearnu korelaciju između koncentracije nitrita i ukupnog organskog ugljenika, što ukazuje na odvijanje dva simultana procesa što je u skladu sa prethodnim faktorom: 1) odvija se oksidacija otpadne vode, koja nosi organsku materiju i amonijak-nastaju nitriti i snižava se koncentracija organske materije; 2) determinisana korelacija može biti indikacija procesa respiratorne heterotrofne denitrifikacije, gde dolazi do snižavanja koncentracije nitrita na račun oksidacije organske materije. PC4 objašnjava 7,83% ukupne varijanse i kao i za Savu u poseban faktor grupiše isti obrazac ponašanja koncentracije dvovalentnog gvožđa i mangana kojih u rekama ima u neznatnim koncentracijama.

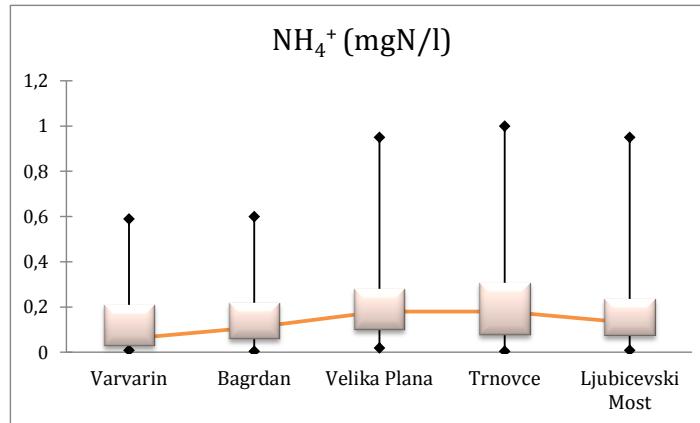
4.1.3 Kvalitet površinske vode reke Velike Morave i azotna jedinjenja

Obrađeni su podaci kvaliteta vode Velike Morave za 5 lokaliteta: Varvarin, Bagrdan, Velika Plana, Trnovce i Ljubicevski most (slika 3.1). Prikazani su interkvartilni opsezi i medijane vrednosti rezultata analize odabranih parametara kvaliteta vode, za period od pet godina (2010-2014. godine) sa frekvencijom uzorkovanja jednom mesečno. Srednja vrednost koncentracije nitratnog azota je 0,90 mgN/l, pri čemu 75% uzoraka ima vrednosti koncentracije do 1,20 mgN/l. Srednja koncentracija amonijum jona je 0,19 mgN/l, dok 75% uzoraka ima koncentraciju do 0,26 mgN/l. Parametri deskriptivne statističke obrade prikazani su u tabeli 4.6 a procenat objašnjene varijanse za izdvojene faktore u tabeli 4.7. U prilogu 5 dati su matrica korelacije i grafik prevojnih tačaka za odabrane parametre za Veliku Moravu.

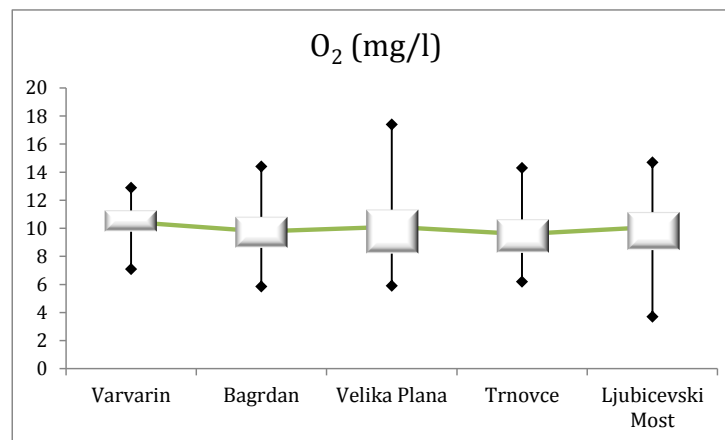


Slika 4.6 Koncentracija nitrata u Velikoj Moravi u periodu 2010-2014. godine

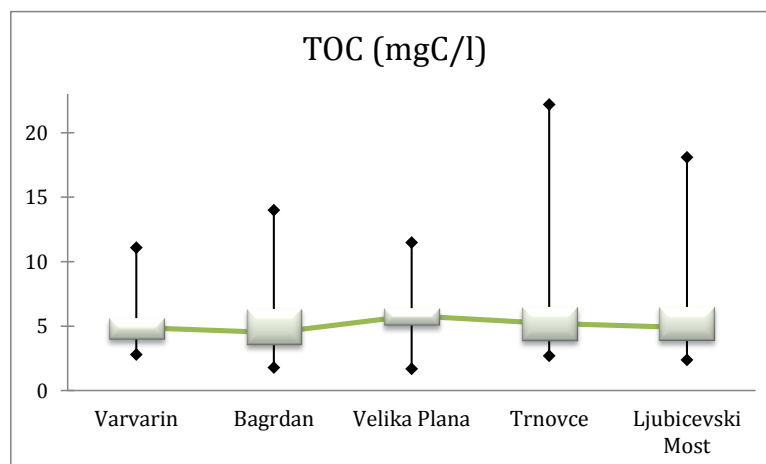
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.7 Koncentracija amonijum jona u Velikoj Moravi u periodu 2010-2014. godine



Slika 4.8 Koncentracija kiseonika u Velikoj Moravi u periodu 2010-2014. godine



Slika 4.9 Koncentracija ukupnog organskog ugljenika u Velikoj Moravi u periodu 2010-2014. godine

Primenjena analiza glavnih komponenti za reku Veliku Moravu pokazala je 4 izdvojena faktora (PC1-PC4), koji objašnjavaju 48,44 % ukupne varijanse parametara (tabele 4.3). PC1 koji objašnjava

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

18,22% varijanse daje vezu između koncentracije amonijum jona, hlorida, sulfata i električne provodljivosti vode. Prvi izdvojeni faktor potvrđuje da je najveća opterećenost sliva Velike Morave uočljiva i prema izdvojenoj korelaciji koja objašnjava najveći procenat varijanse parametara. U Velikoj Moravi amonijum katjon je u korelaciji sa ostalim indikatorima ispuštanja neprečišćenih voda. PC2 objašnjava 11,62 % ukupne varijanse i prikazuje inverznu linearnu korelaciju između, koncentracije nitrata i organskog azota. Iako koncentracije posmatranih parametara nisu visoke, korelacije otkrivene između njih govore o detektabilnosti izvora, tj. upliva neprečišćenih kanalizacionih voda. Faktor PC2 je u skladu sa objašnjenjem prvog faktora i ukazuje na odvijanje procesa oksidacije organskog azota (nitrifikacije) i generisanje nitrata (čime se smanjuje konc. organskog azota). PC3 objašnjava 10,17% varijanse i pokazuje da se pH vrednosti u Velikoj Moravi ponašaju po posebnom i nezavisnom obrascu u odnosu na navedene parametre. Četvrti faktor, PC4, objašnjava 8,44% ukupne varijanse i pokazuje vezu između koncentracije nitritnih jona i organskog ugljenika, gde se beleži njihovo simultano opadanje koncentracija, što pokazuje njihovo zajedničko poreklo (organske materije i azotne komponente).

Tabela 4.6 Statistika obrada odabranih parametara kvaliteta za Veliku Moravu u periodu 2010-2014. godine

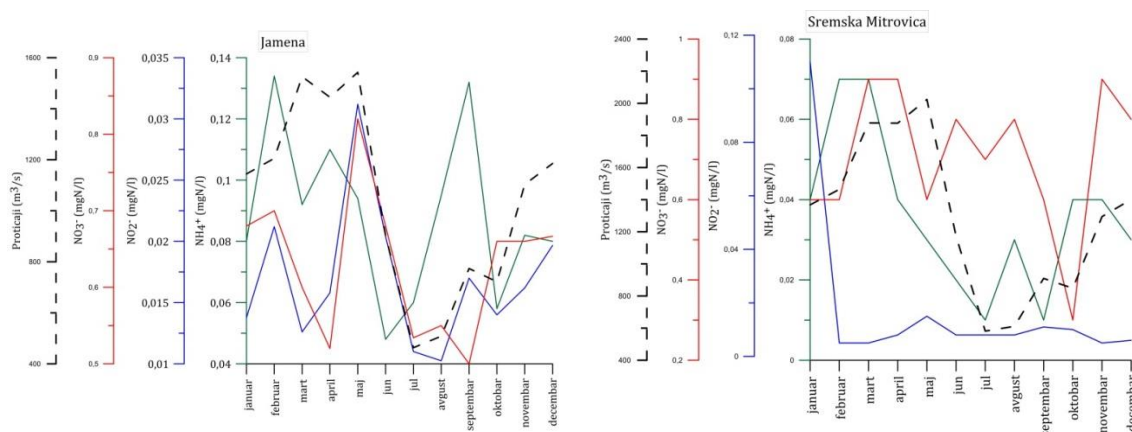
	O ₂	pH	κ	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	ON	TN	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	Mn ²⁺	TOC	
Jedinica	mg/l	/	μ/cm	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Br. uzoraka	221	213	221	220	221	221	211	211	219	221	162	160	204	
Sr. vredn.	9,91	8,13	420,63	0,19	0,07	0,90	1,13	4,81	13,25	35,21	0,35	0,40	5,58	
Median	9,90	8,10	428,00	0,13	0,04	0,80	1,08	2,20	13,00	34,00	0,06	0,01	5,05	
Std. Devijacija	1,92	0,27	78,99	0,19	0,10	0,56	0,70	25,59	4,29	11,52	1,92	4,44	2,71	
Minimum	3,70	7,00	27,00	0,01	<0,005	0,08	0,01	0,80	3,30	3,00	0,01	0,01	1,70	
Maksimum	17,40	9,00	770,00	1,00	0,70	3,60	5,25	274,00	26,00	96,00	17,00	56,10	22,20	
Percentili	25	8,51	7,91	378,50	0,07	0,02	0,50	0,60	1,86	10,40	29,00	0,02	0,01	3,80
	50	9,90	8,10	428,00	0,14	0,04	0,80	1,08	2,20	13,00	34,00	0,06	0,01	5,05
	75	11,10	8,34	463,00	0,26	0,07	1,20	1,60	2,62	16,00	40,00	0,13	0,03	6,40

Tabela 4.7 Procenat varijanse za Veliku Moravu

Faktor	Početna vredn.karakterističnog korena			Izdvojene kvadrirana faktorska zasićenja			Rotirana kvadrirana zasićenja
	Ukupno	% objašnjene varijanse	Kumulativno%		Ukupno	% objašnjene varijanse	Kumulativno%
1	2,369	18,223	18,223	2,369	18,223	18,223	1,956
2	1,510	11,616	29,839	1,510	11,616	29,839	1,555
3	1,322	10,167	40,005	1,322	10,167	40,005	1,171
4	1,097	8,436	48,442	1,097	8,436	48,442	1,652

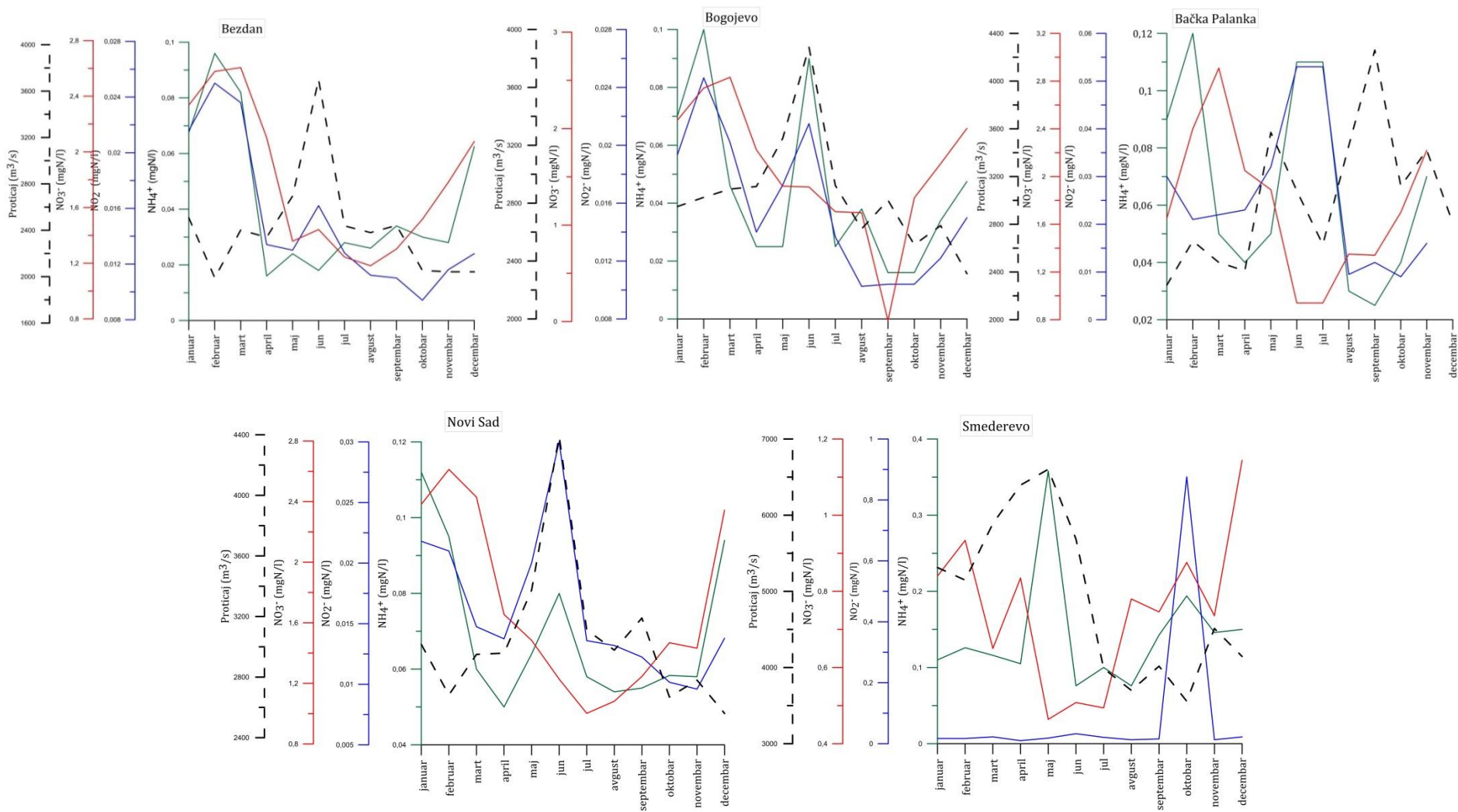
4.1.4 Analiza rezultata kvaliteta površinskih voda većih reka u Srbiji

Prosečna koncentracija amonijum jona najviša je u Velikoj Moravi (0,19 mgN/l), zatim u Dunavu, (0,10 mgN/l) a najniža u Savi (0,08 mgN/l). Prosečna koncentracija nitrarnog azota najviša je u Dunavu (1,33 mgN/l), pa u Moravi (0,90mgN/l), a najniža u Savi (0,62 mgN/l). Najviše opterećen sliv azotnim jedinjenjima je upravo sliv Morave (poglavlje 2.8). Zajedničko za sve tri reke prema primenjenoj faktorskoj analizi je isti obrazac promena koncentracija i linearna zavisnost hlorida, sulfata i posledično električne provodljivosti. U Dunavu koji ima najviše srednje vrednosti koncentracije nitrarnog azota uz hlorid i sulfat ukupan azot simultano raste, dok je u Velikoj Moravi koja ima najveće opterećenje po broju ljudi na slivu, uz hlorid i sulfat evidentan i simulatni porast koncentracije amonijum jona. U Dunavu linearna inverzna zavisnost uz smanjenje pH vrednosti i povećanja koncentracije amonijum jona, ukazuje na to da je ispuštanje organske materije bogate amonijakom, njena oksidacija i posledično snižavanje pH vrednosti detektabilno. Za Dunav je takođe karakteristično da porast koncentracije nitrita prati smanjenje koncentracije ukupnog organskog ugljenika, što se može protumačiti kao potvrda prethodno izvedenog zaključka za PC2. Uočena inverzna linearna korelacija između koncentracije organskog azota i nitrata u Velikoj Moravi ukazuje na to da su nitrati u reci dominantno poreklom iz oksidacije organskog azota. Iako reku Savu karakterišu najniže koncentracije amonijum jona i nitrata, jaka korelacija je utvrđena između koncentracija ukupnog azota, amonijum jona i nitrita. Uzimajući u obzir činjenicu da se samo oko 10% otpadnih voda prečišćava, stanje kvaliteta površinskih voda odnosno koncentracionih nivoa azotnih jedinjenja u Srbiji je dobro, ali je evidentno iz izračunatih Pirsonovih koeficijenata linearnih korelacija, da je upliv neprečišćene vode i posledična nitrifikacija organskog azota i amonijum jona evidentna. Promena koncentracionih nivoa NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- u zavisnosti od proticaja reka (Dunava, Save i Velike Morave) za period od 5 godina (2010-2014. godine) prikazana je na slikama 4.10-4.12. Za Veliku Moravu karakterističan je najmanji proticaj i najviše koncentracije amonijum jona. Snižavanjem proticaja, evidentan je porast koncentracija azotne komponente.



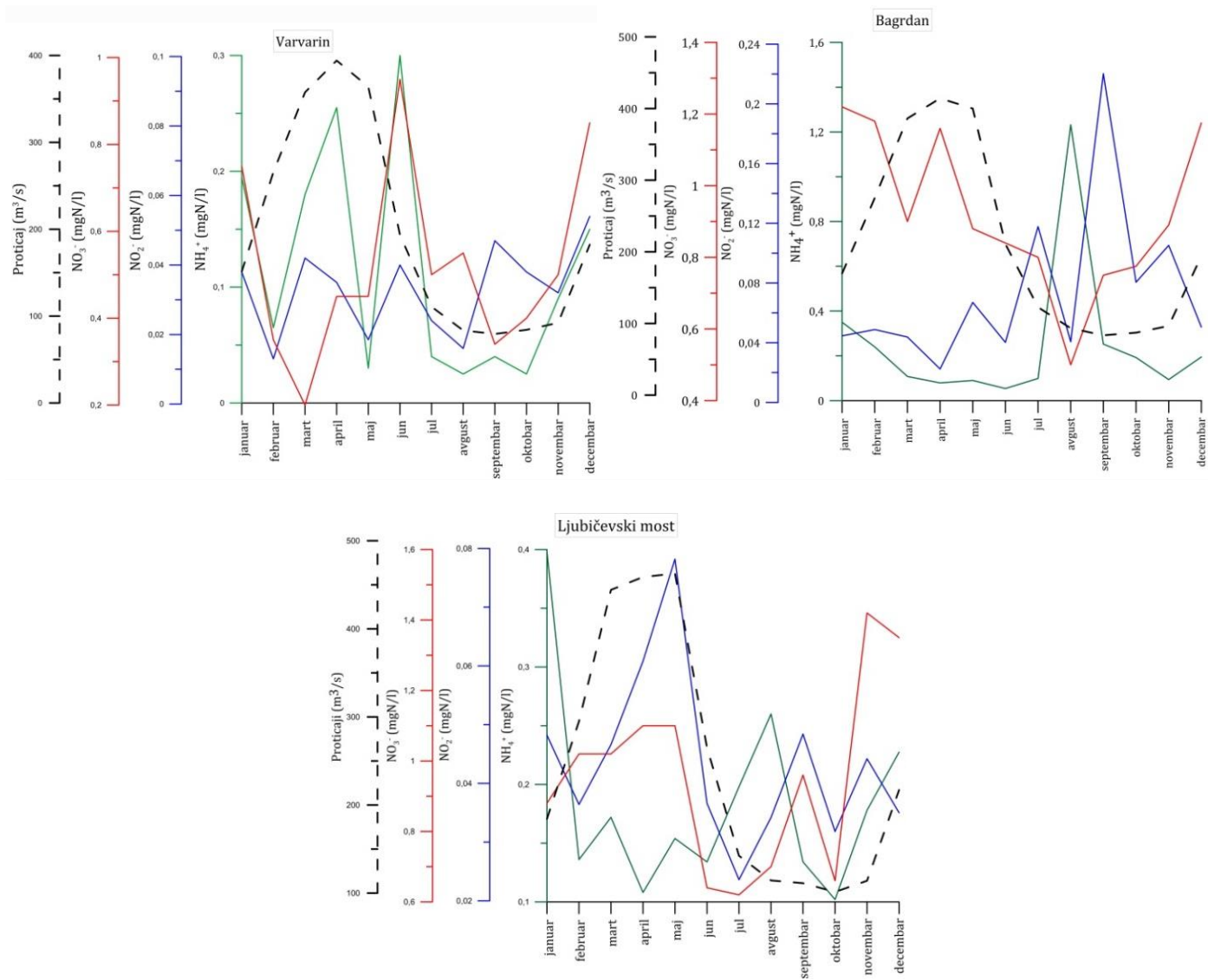
Slika 4.10 Prosečne vrednosti odabranih parametara po mesecima i profilima u periodu od pet godina (reka Sava, 2010-2014)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.11 Prosečne vrednosti odabranih parametara po mesecima i profilima u periodu od pet godina (reka Dunav, 2010-2014)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.12 Prosečne vrednosti odabranih parametara po mesecima i profilima u periodu od pet godina (reka Velika Morava, 2010-2014)

4.2 Rezultati analize kvaliteta podzemnih voda

4.2.1 Rezultati analize kvaliteta podzemnih voda “prvih” izdani u Srbiji

U cilju označavanja lokacija sa visokim potencijalom za azotno zagađenje i za razumevanja faktora koji povećavaju rizik od zagađenja, veoma često se primenjuju statistički modeli (Nolan i sar., 2015). Za redukciju velikog broja varijabli, bez gubitaka značajnih varijabli, za identifikaciju i razumevanje obrazaca promene koncentracionih nivoa odabranih parametara u plitkim podzemnim vodama u Srbiji primenjena je PCA i klaster analiza. Bazirano na vrednostima nadjediničnog korena, PCA analizom izdvojena su četiri faktora (tabela 4.10). PC1, objašnjava 41,68 % varijanse i pokazuje da u ispitivanim podzemnim vodama postoji izražena pozitivna linearna korelacija između koncentracija NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} i TOC, čije povećanje je praćeno povišenim vrednostima elektroprovodljivosti. Kako ovaj faktor objašnjava najveći procenat varijanse uzoraka podzemne vode, može se zaključiti da najveći procenat detektovanog amonijum katjona u ispitanim plitkim podzemnim vodama ima zajedničko poreklo sa organskom materijom (indikacija porekla iz mineralizacije organske materije, autohtono poreklo), ali kako je u faktoru u lineranoj korelaciji prisutan i porast koncentracije Cl^- i SO_4^{2-} , deo amonijum katjona može biti i antropogenog porekla. Uzimajući u obzir da je ispitivana podzemna voda iz plitkih “prvih” izdani, iznad kojih je zastupljena poljoprivredna proizvodnja, kao i veliki broj manjih naselja u kojima nema sanitarne kanalizacije (poglavlje 2.8.2, slika 4.15) i dominantno prihranjivanje iz površinskih voda (većina ispitivanih “prvih” izdani su aluvijalne) u koje se ulivaju neprečišćene otpadne vode, određeni procenat NH_4^+ potiče od antropogenih aktivnosti (aplikacija stajnjaka i neorganskih đubriva, otpadna voda, DNRA od NO_3^- izvora). Drugi izdvojeni faktor, PC2, objašnjava 34,27% od ukupne varijanse i pokazuje veoma jaku linearnu korelaciju između koncentracije NO_2^- , ON, TN i B, koji su inverznoj korelaciji sa koncentracijom rastvorenog gvožđa i arsena. Ovaj izdvojeni faktor objašnjava poreklo azota u oksičnim uslovima i posledica je antropogenog uticaja koji daje vezu između procesa nitrifikacije organskog azota i bora, što se odvija u sredinama koje nemaju rastvorenog gvožđa i arsena, tj. oksičnim uslovima. Treći izdvojeni faktor, PC3, objašnjava 12,64% varijanse i pokazuje da sa porastom pH vrednosti opada provodljivost, koncentracija Na^+ i sulfata. Izdvojeni četvrti faktor, PC4, objašnjava 7,16 % varijanse i pokazuje veoma izraženu linearnu korelaciju između koncentracija Fe, Mn i As, čije povišenje koncentracija odgovara povišenju koncentracije NH_4^+ katjona. Sa navedenim porastom u inverznoj vezi su koncentracije nitrata i ukupnog azota. Ovaj faktor je nedvosmislen indikator autohtonog geološkog porekla amonijum katjona u određenom broju ispitivanih uzoraka podzemne vode u Srbiji. As u podzemnoj vodi može biti emitovan reduktivnim rastvaranjem gvoždevitih arsenitnih minerala i arsen-sulfidnih minerala (poglavlje 2.5.2). Ukoliko je sadržaj organske materije prirodno povišen, dekompozicija će uzrokovati snižavanje pH vrednosti i pojavu anoksičnih uslova, koji će uzorkovati reduktivno rastvaranje gvožđe-oksida i gvožđe-oksihidroksida i migraciju sorbovanog As^{3+} jona (Berg i sar., 2001; Norman i sar., 2008; Weng i sar., 2017). Uzrok uočenih korelacija može biti i karbonacija arsen-sulfidnih minerala (arseno-pirita) u podzemnim vodama, koje karakteriše visoka alkalnost (Kim i sar 2000; Berg i sar., 2001). U tabeli 4.8 prikazana je deskriptivna statistička obrada podataka za 55 pijezometara “prvih” izdani. Usled izražene

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

raznolikosti baznog kvaliteta i kvantiteta podzemnih voda koje su obuhvaćene redovnim monitoringom u Srbiji (slika 4.13), može se diskutovati interkvartilni opseg i zaključiti da 75% uzoraka podzemne vode ima koncentraciju kiseonika do 4,03 mg/l, koncentraciju amonijum jona do 0,68 mg/l, koncentraciju nitrata do 3,53 mgN/l.

Tabela 4.8 Statistička obrada odabranih parametara za podzemne vode "prvih" izdani u Srbiji u periodu 2011-2016. godine

	pH	κ	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Fe _{uk}	Mn	Fe _{rast}	As	B	TOC	
<i>Jedinica</i>	/	μS/cm	mgN/l	mgN/l	mgN/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	mg/l	
<i>Br. uzoraka</i>	327	327	325	327	327	233	247	254	152	160	214	
<i>Sr. vredn.</i>	7,45	957,65	0,35	0,01	2,29	1090,77	290,10	148,33	18,31	97,43	6,51	
<i>Medijan</i>	7,43	915,00	0,07	0,01	0,40	294,00	97,80	11,25	1,40	75,05	4,00	
<i>Std. Devijacija</i>	0,26	356,28	0,64	0,02	4,05	2045,36	544,05	576,82	63,38	92,10	6,99	
<i>Opseg</i>	1,70	2021,00	4,16	0,11	23,65	12519,50	4626,50	4700,75	520,15	594,70	36,75	
<i>Minimum</i>	6,60	309,00	<0,02	<0,002	<0,2	<10	<10	<10	<10	<10	<0,5	
<i>Maksimum</i>	8,30	2330,00	4,16	0,11	23,65	12520,00	4627,00	4701,00	520,40	595,20	37,00	
<i>Percentili</i>	25	7,30	707,00	0,03	0,00	0,20	84,35	22,80	0,50	0,25	33,53	2,50
	50	7,43	915,00	0,07	0,01	0,40	294,00	97,80	11,25	1,40	75,05	4,00
	75	7,60	1127,00	0,33	0,02	2,54	1115,00	307,80	90,25	3,60	126,58	7,80

Tabela 4.9 Procenat varijanse za odabrane parametre kvaliteta podzemne vode "prvih" izdani

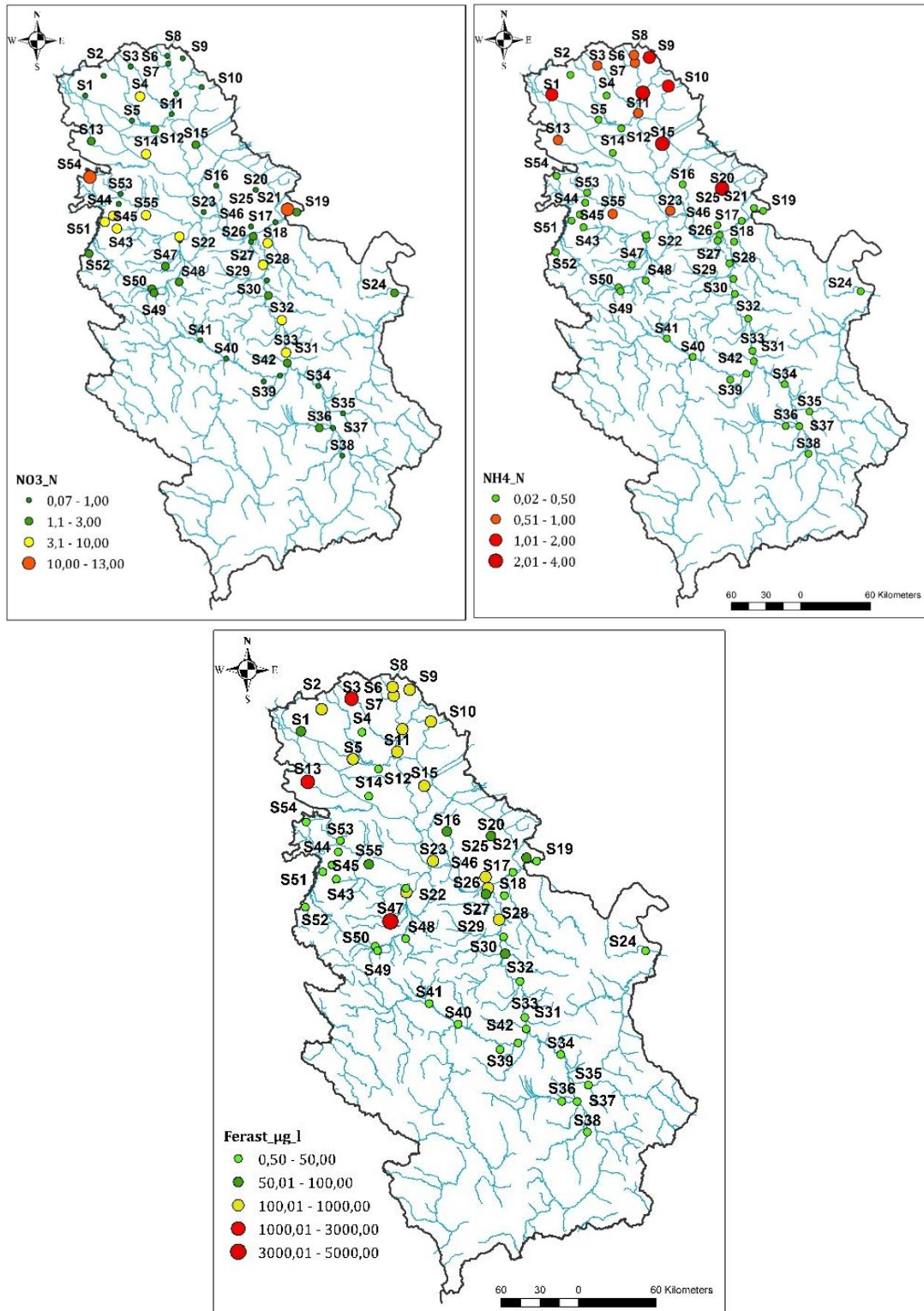
Ukupna objašnjena varijansa							
Faktor	Početna vrednost karakterističnog korena			Izdvojene kvadrirana faktorska zasićenja			Rotirana kvadrirana zasićenja
	Ukupno	% objašnjene varijanse	Kumulativno%		Ukupno	% objašnjene varijanse	Kumulativno%
1	6,252	41,679	41,679	6,252	41,679	41,679	5,161
2	5,141	34,273	75,952	5,141	34,273	75,952	5,012
3	1,895	12,636	88,589	1,895	12,636	88,589	2,973
4	1,074	7,158	95,747	1,074	7,158	95,747	4,557

Tabela 4.10 Matrica sklopa za podzemne vode “prvih” izdani u Srbiji

Matrica strukture				
	Faktori			
	PC1	PC2	PC3	PC4
pH			0,976	
Ec	0,823		-0,645	
NH ₄ ⁺	0,888			0,598
NO ₂ ⁻		0,952		
NO ₃ ⁻	-0,665			-0,908
ON		0,982		
TN		0,933		-0,545
Na			-0,942	
Cl	0,958			
SO ₄ ²⁻	0,850		-0,532	
Fe _{rast}		-0,655		0,849
Mn _{rast}				0,961
As _{rast}		-0,680		0,808
TOC	0,935			
B _{rast}		0,857		

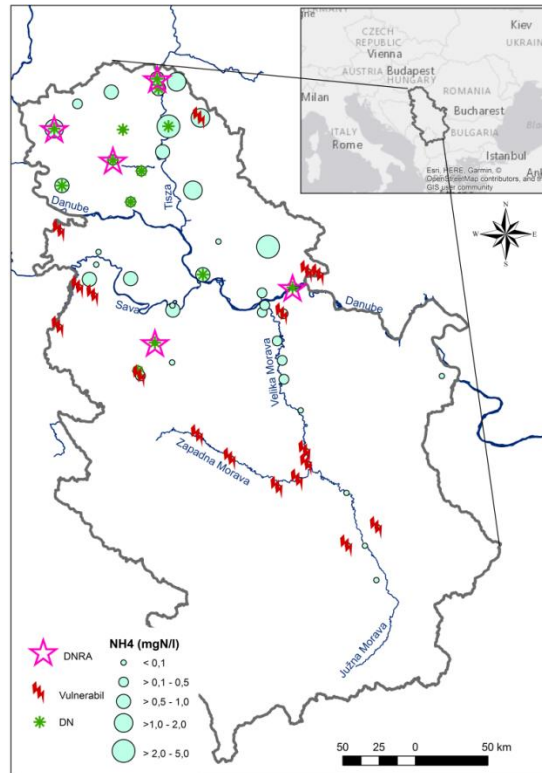
Na osnovu analiziranih parametara formirana je mapa opšteg potencijala ispitanih plitkih podzemnih voda za konzervaciju i gubitak azota. Mapa je razvijena na osnovu graničnih vrednosti koncentracija (O₂, TOC, NO₃⁻, NH₄⁺) koje su potrebne za odvijanje određenih procesa transformacije azota. Status podzemnih voda odnosno koncentracije NH₄⁺ jona i označena mesta za potencijal: 1) NO₃⁻ konzervaciju putem procesa DNRA (poglavlje 2.2.6), 2) mesta pogodna za gubitak azota procesom DN i 3) mesta pogodna za opstanak azota u +5 stanju (nitratno vulnerabilna mesta) prikazani su na slici 4.14. Lokacije podzemne vode sa niskom koncentracijom rastvorenog kiseonika (<1 mg/l) i C:N odnosom preko 3,5 su označene kao pogodne za N konzervaciju (Postma i sar. 1991; Korom 1992; Rivett 2008; Heffernan i sar., 2010, 2012; Cohen i sar., 2012; Darwishe i sar., 2017; Henson, 2017). Lokacije sa koncentracijom rastvorenog kiseonika ispod 2 mg/l i koncentracijom ukupnog organskog ugljenika iznad 3 mg/l, su označene kao pogodna mesta za gubitak azota, procesom DN. Sve lokacije gde je koncentracija rastvorenog kiseonika iznad 3,5 mg/l označene su kao osetljive na nitratno zagađenje.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.13 koncentracioni nivoi a) nitrata b) amonijum jona i 3) rastvorenog gvožđa u plitkim podzemnim vodama "prvih" izdani

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



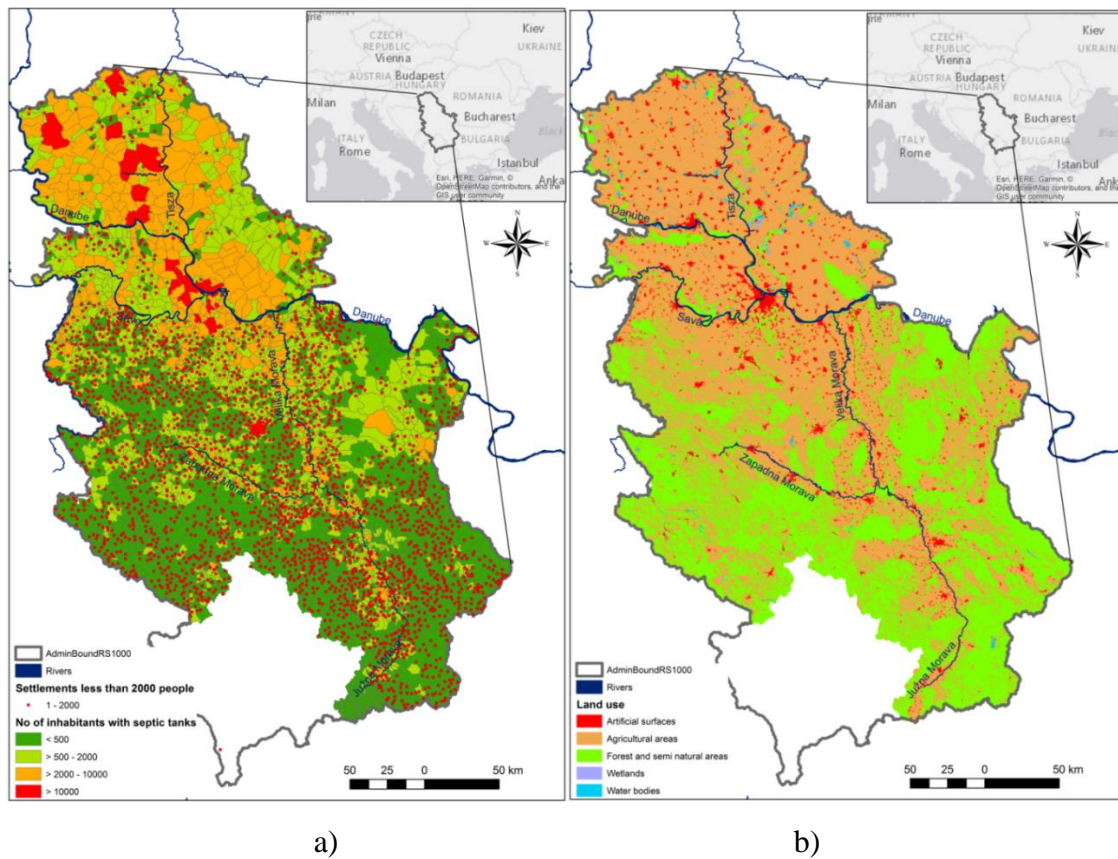
Slika 4.14 Potencijal za N transformaciju i koncentracija amonijum jona u “prvim” intergranularnim izdanima u Srbiji

Prema primenjenoj statističkoj obradi odabranih parametara kvaliteta plitkih podzemnih aluvijalnih voda, može se zaključiti da je 5 lokaliteta pogodno za konzervaciju azota (S1-Sombor, S5-Vrbas, S7-Noví Kneževac, S18-Dubovac i S47-Gunjevac); 18 lokaliteta je osetljivo na nitrata (S41-Stančići selo, S40-Sirča, S39-Tobolac-Trstenik, S42-Kruševac, S31-Varvarin-Ćičevac, S33-Obrež-Ratare, S36-Žitorada, S35-Brzi Brod selo, S21, S28-Požarevac, S19-Kusić, S52-Loznica, S50-Petnica, S51-Badovinci, S44-Duvanište, S54-Šid, S9-Kikinda i S19-Kusić). Na 14 lokaliteta (S4-Njegoševo, S12-Nadalj, S14-Noví Sad, S23-Borča, S18-Dubovac, S6-Kanjiža, S7-Noví Kneževac, S5-Vrbas, S4-Njegoševo, S10-Padej, S47-Gunjevac, S49-Valjevo, S1-Sombor i S13-Bač) ispunjeni su uslovi za gubitak azota procesom denitrifikacije.

U cilju razmatranja koncentracije azotnih jedinjenja i jedinjenja koja učestvuju u transformaciji, mora se uzeti u obzir i antropogeni uticaj stanovništva koje nije priključeno na sanitarnu kanalizaciju. Najveći broj naselja, oko 90%, ima manje od 2 000 stanovnika, što znači da 1,8 miliona ljudi u Srbiji (oko 25%) od ukupnog stanovništva, nema sanitarnu kanalizaciju i generiše 1150 t/god ukupnog azota. Uzimajući u obzir da je manje od 10% stanovništva obuhvaćeno nekom vrstom tretmana otpadne vode, sa procentom efikasnosti uklanjanja manjom od 65% za organske komponente, manje od 35% za azot i manje od 25% za fosfor, raspored ovih naselja se mora uzeti u obzir prilikom razmatranja antropogenih pritisaka na vodna tela (slika 4.15). Sa slike 4.15 očigledno

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

je da se u slivovima Južne, Zapadne, Velike Morave, Save, Dunava, kao i na severu Vojvodine nalazi veliki broj ovakvih naselja.



Slika 4.15 a) Mapa sa obeleženim brojem stanovnika sa nesanitarnim septičkim jamama i naselja sa manje od 2 000 stanovnika b) mapa upotrebe zemljišta u Srbiji

Na slici 4.15 b prikazan je opšti pregled upotreba zemljišta prema bazi podataka “Corine Land Cover” 2006. U aluvijonima većih reka u Srbiji, zastupljena je poljoprivredna proizvodnja uz postojanje velikog broja septičkih jama, naročito u centralnoj Srbiji i Vojvodini. Uz tok Save, Južne, Zapadne i Velike Morave dominantne su aglomeracije sa manje od 2000 stanovnika, bez postojanja sanitrane kanalizacije.

4.2.2 Uporedni pregled i analiza rezultata kvaliteta podzemnih voda u Srbiji

Departman za hidrogeologiju Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu je u toku 2015. godine izradio studiju u okviru “Projekta proširenja mreže stanica podzemnih voda”, čiji je cilj bio predlog proširenja postojeće monitoring mreže podzemnih voda koje prate RHMZ i AZŽS. Proširenje postojeće monitoring mreže je predloženo sa ciljem postizanja ravnomernosti i sveobuhvatnosti,

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

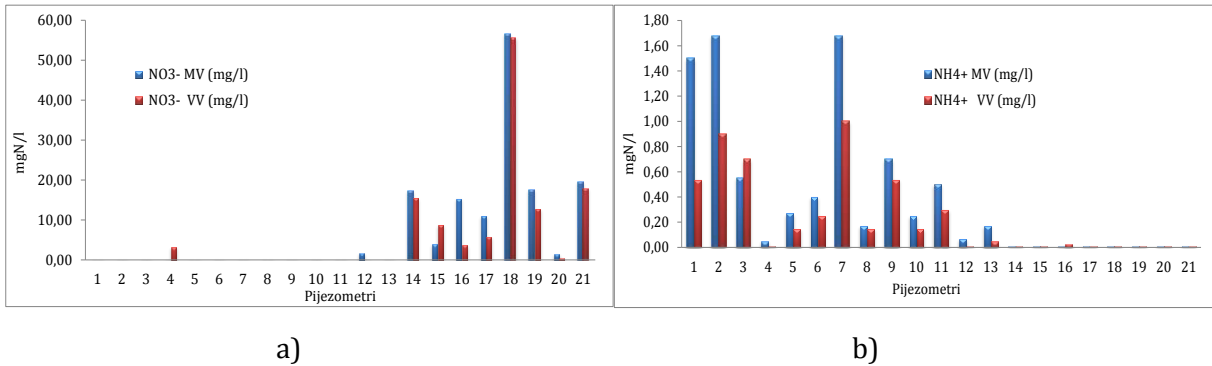
čime bi se pratio i kvalitet karstnih, pukotinskih i izdani formiranih u okviru neogenih basenskih struktura, pored već postojećih intergranularnih (zbijenih) izdani formiranih u okviru aluvijalnih sedimenata. Na osnovu stručne procene ugroženosti podzemnih voda od zagađenja definisana su mesta uzorkovanja, tako da je najveći broj lokacija koncentrisan na teritoriju Vojvodine, odnosno nalazi se u aluvijonima Crnog, Belog i Velikog Timoka, Zapadne i Velike Morave kada je reč o centralnoj Srbiji (RGF, 2018). Opšti pregled odabranih parametara kvaliteta podzemne vode ovih pijezometara, uzorkovanih u dve kampanje u 2017. godini, u periodu malih i visokih voda, prema vrsti izdani, prikazani su u tabeli 4.11.

Tabela 4.11 Odabrani parametri kvaliteta podzemnih voda uzorkovanih u okviru projekta "Operativni monitoring površinskih i podzemnih voda R. Srbije"

Jedinica	Eh	O₂	NH₄⁺	NO₃⁻	Fe²⁺	TOC
	mV	mg/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l
OVK						
<i>Sr. vredn.</i>	178,68	2,19	0,40	0,47	0,49	2,96
<i>Minimum</i>	156,50	1,04	0,02	<0,06	0,01	0,92
<i>Maksimum</i>	201,20	3,17	1,34	3,70	3,64	7,12
Aluvijon Dunava						
<i>Sr. vredn.</i>	188,22	2,36	0,60	<0,06	1,48	1,82
<i>Minimum</i>	185,65	2,15	0,11	<0,06	0,69	1,36
<i>Maksimum</i>	190	2,63	1,29	<0,06	2,2	2,32
Aluvijon Save						
<i>Sr. vredn.</i>	201,2	2,97	0,02	3,70	0,01	0,92
Aluvijon Velike Morave						
<i>Sr. vredn.</i>	194,45	1,97	<0,03	1,83	0,47	2,29
<i>Minimum</i>	194,3	1,37	<0,03	0,25	0,02	1,92
<i>Maksimum</i>	194,6	2,57	<0,03	3,41	0,91	2,65

Na slici 4.16 dat je prikaz razlike u koncentraciji nitratnog i amonijačnog azota u periodu malih i velikih voda. Mogu se uočiti tri karakteristike: razlika u koncentraciji nitrata u periodu malih i velikih voda je mala, ali postoji (više su koncentracije u periodu malih voda); razlika u koncentraciji amonijum jona je više izražena (značajno su povišene koncentracije u periodu malih voda); i pijezometri u kojima ima amonijum jona (prvih 13) nema nitrata i obrnuto (u pijezometrima od 14. do 21. nema amonijum jona)- anoksični i oksični uslovi, respektivno.

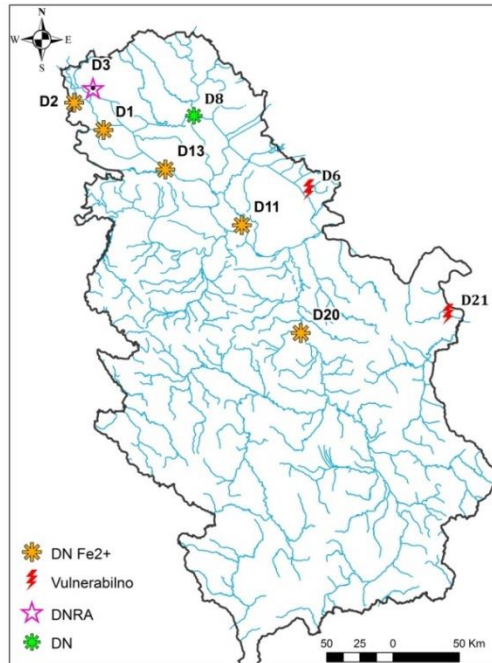
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.16 Odnos koncentracija a) NO₃⁻ b) NH₄⁺ u periodu malih (MV) i velikih voda (VV) (podaci RGF, 2018)

Kao rezultat obrade podataka o kvalitetu podzemnih voda izdani koje su uzorkovane u cilju proširenja monitoring mreže kvaliteta podzemnih voda, formirana je karta osetljivosti prema hemijskom potencijalu za transformaciju azota. Klasifikacija je sprovedena na osnovu ispunjenosti navedenih uslova koji definišu sudbinu azotnih jedinjenja: lokacije sa koncentracijom rastvorenog kiseonika ispod 2 mg/l i koncentracijom TOC preko 3 mg/l su označene kao pogodne za proces denitrifikacije i gubitak azota; lokacije sa koncentracijom rastvorenog kiseonika ispod 1 mg/l i odnosom C:N preko 3,5 kao pogodne za proces DNRA; lokacije sa koncentracijom rastvorenog kiseonika >3 mg/l kao vulnerabilne na nitratno zagađenje. Kako je u ovim pijezometrima kvantifikovana i koncentracija gvožđa (Fe²⁺), a kako je poznato da čak i koncentracije >50 ili 100 µg/l Fe (Mn) u podzemnoj vodi mogu biti indikatori redukcionih sredina (McMahon and Chapelle, 2008; Wendland i sar., 2008), na predstavljenoj mapi lokacije sa konc O₂ < 3 mg/l i Fe²⁺ > 0,5 mg/l su označene kao mesta pogodna za denitrifikaciju uz oksidaciju Fe²⁺ katjona (slika 4.17). Prema usvojenim graničnim vrednostima za odvijanje određenih procesa, može da se zaključi da su lokacije: D1 (Odžaci), D2 (Apatin), D11 (Pančevo), D13 (Novi Sad), D20 (Kragujevac) pogodne za gubitak azota putem autotrofne denitrifikacije uz oksidaciju redukovanog gvožđa; lokacija D8 (Novi Bečej) za denitrifikaciju uz oksidaciju organske materije; D3 (Sombor) za proces konzervacije azota disimilatornom redukcijom nitrata; a lokacije: D6 (Vršac) i D21 (Negotin) kao osetljive na nitratno zagađenje, tj. pogodne za opstanak azota u +5 oksidacionom stanju (NO₃⁻).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



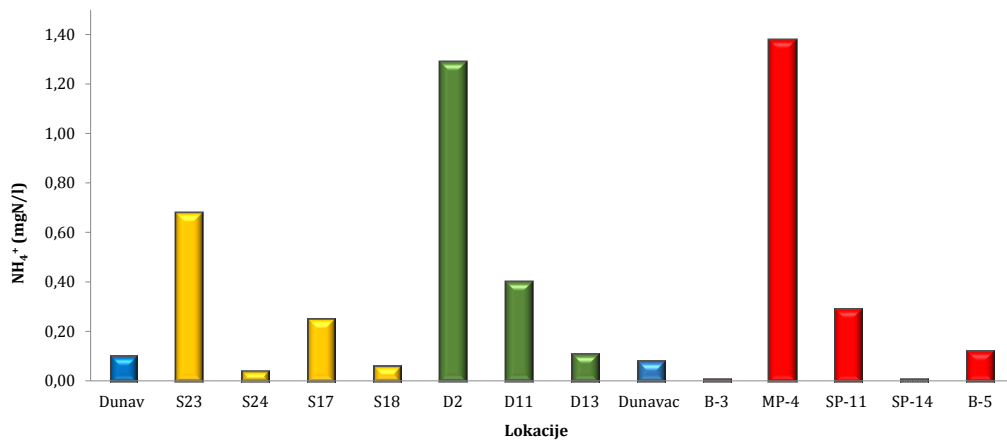
Slika 4.17 Potencijal za N transformaciju i koncentracija amonijum jona u odabranim izdanima u Srbiji

Na slikama 4.18 i 4.19 dat je uporedni prikaz prosečnih vrednosti koncentracija NH_4^+ i NO_3^- u rekama i aluvijalnim izdanima sa kojima su u direktnoj hidrauličkoj vezi. Dat je uporedni prikaz kvaliteta uzorkovanih podzemnih voda u aluvijonima od strane RHMZ/AZŽS (objekti označeni "S" žuta boja), RGF (objekti označeni "D", zelena boja) i Instituta "Jaroslav Černi" (ime bunara/pijezometra, crvena boja). Podaci se odnose na uzorkovane različite objekte, ali u okviru istih aluvijalnih "prvih" izdani. Komparacija je izvršena u odnosu na odabrane parametre kvaliteta reke (podaci RHMZ/AZŽS). Prikazani su podaci koji su mereni od strane sva tri subjekta. Podaci od značaja za definisanje sudbine azotnih jedinjenja: redoks potencijal (*in situ*), koncentracija H_2S , koncentracija rastvorenog O_2 (*in situ*) nisu mereni: u kontinuitetu ili na isti način ili od strane sva tri subjekta, ili za sve objekte, stoga nisu prikazani. Obradeni su podaci: Agencije za zaštitu životne sredine i RHMZ (2011-2016): za dunavski aluvijon objekti: S23- Borča; S-24-Negotin; S-17-Kovin; S-18-Dubovac; za savski aluvijon: S43-Bogatić, S-44 Duvanište, S-45-Nočaj, S-46- Obrenovac, S-22- Zabrežje –Savska; za alluvijon Velike Morave: S25- Šalinac, S26-Dubravica-Lipe, S-27-Lozovik, S28-Velika Plana, S30-Markovac-Svilajnac. Korišćeni su podaci iz Završnog izveštaja Operativnog monitoringa površinskih i podzemnih voda R. Srbije: za dunavski aluvijon: D2-Apatin, D11-Pančevo, D13 Novi Sad; za savski aluvijon: D14-Šabac; za aluvijon Velike Morave: D19-Požarevac, D20-Kragujevac (2016-2017) (RGF, 2018) i podaci iz Studije definisanja stanja, analize procesa geneze, korišćenja, zaštite i obogaćivanja resursa podzemnih voda: za dunavski aluvijon: B-2, B-3, MP-4, SP-11, SP-14 Kostolac-Lovac; za savski aluvijon: B-3, B-9- Martinci, B-2, B-4, B5-P, B7-P - Staro izvorište; Rb-6/p-1, Rb-6/p-2, Rb-6/p-5d, Rb-1m/p-2p, Rb-1m/p-2d, Rb-1m/p-3d, Rb-36/p-4s, Rb-36/p-4d, Rb-44/p-2, Rb-44/p-1, Rb-44/p-1s, Rb-44/p-4d –sa Beogradskog izvorišta; za aluvijon Velike Morave: B-9-, Pd-10, B-21, Pd-4/1, B-1 - Šalinac (IJČ, 2018).

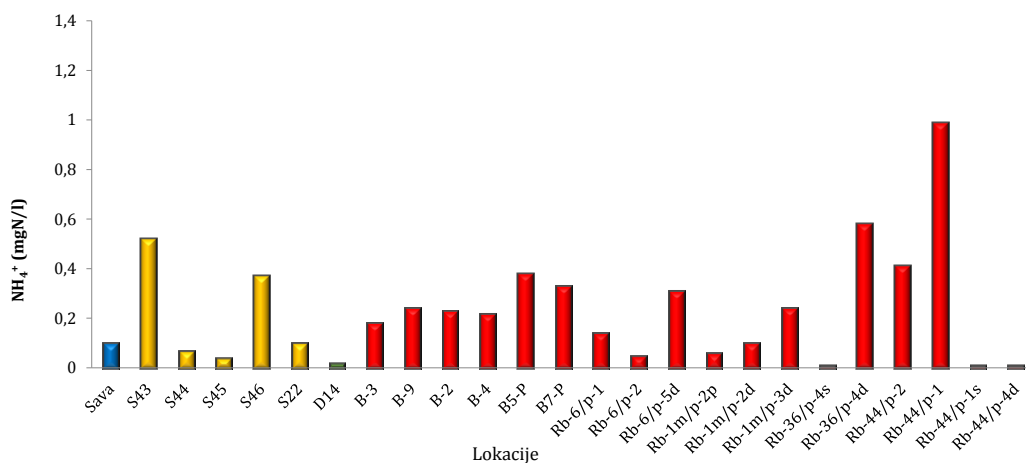
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Može da se zaključi da se u dunavskom aluvijonu sporadično pojavljuje amonijum katjon u povišenim koncentracijama, dok je u savskom aluvijonu koncentracija amonijum jona umereno povišena u kontinuitetu. Aluvijon Velike Morave ima najniže koncentracije amonijum jona, ali se one razlikuju u zavisnosti od lokacije uzorkovanja. Prema podacima RHMZ, najviše koncentracije NO_3^- detektuju se u aluvijonu Velike Morave.

U Velikoj Moravi su prosečne koncentracije amonijum jona najviše (0,19 mgN/l), dok su u aluvijonu Velike Morave registrovane najviše koncentracije nitrata. U Dunavu su najviše prosečne koncentracije nitrata (1,33 mgN/l), a u aluvijonu Dunava su registrovane najviše vrednosti koncentracije amonijum katjona. Navedene korelacije ukazuju na uticaj različitih hidrogeoloških uslova sredine na transformaciju azotnih komponenti, na odvijanje procesa nitrifikacije u aluvijonu Velike Morave i disimilatorne redukcije nitrata u aluvijonu Dunava.

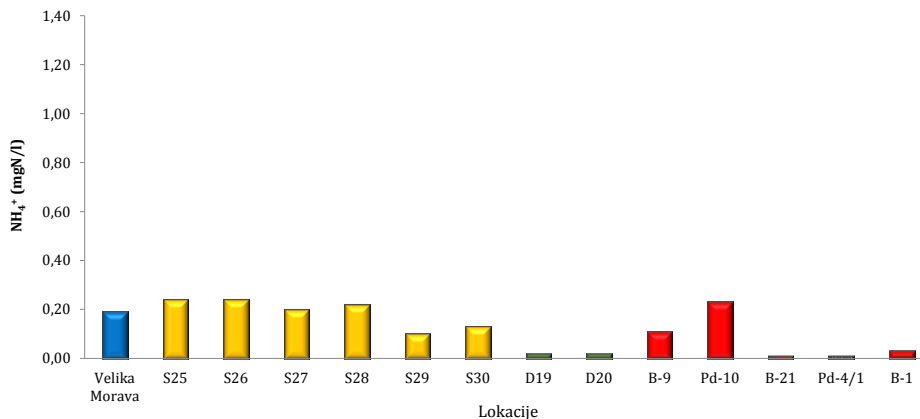


a) Dunavski aluvijon konc. NH_4^+ u odabranim objektima



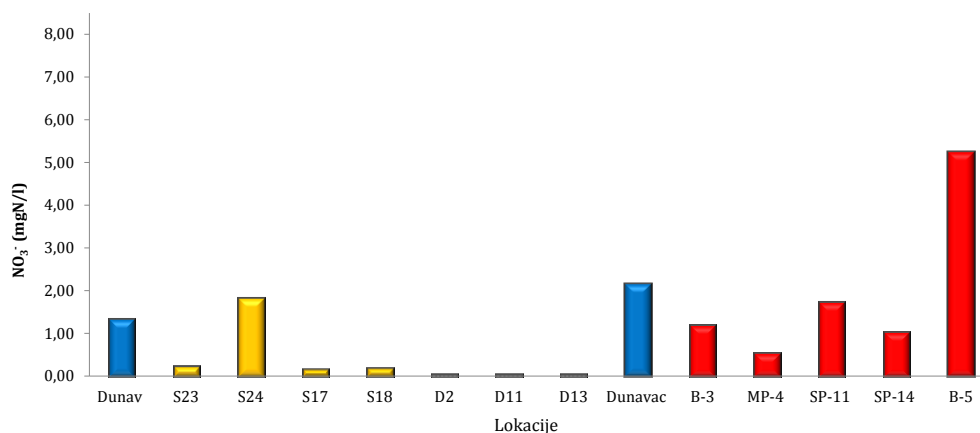
b) Savski aluvijon konc. NH_4^+ u odabranim objektima

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

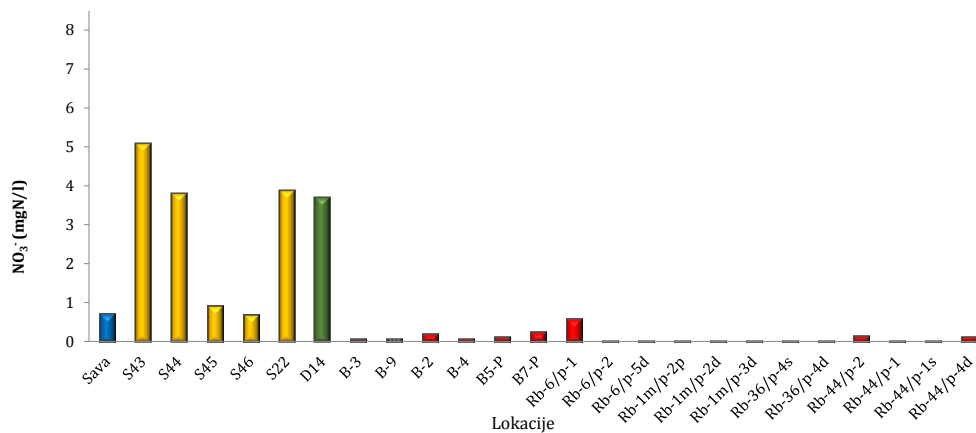


c) Aluvijon Velike Morave konc. NH₄⁺ u odabranim objektima

Slika 4.18 Uporedni prikaz koncentracija NH₄⁺ u aluvijalnim izdanima u odnosu na reke u čijem se aluvijonu nalaze (plavi i žuti stubići – podaci RHMZ i AZŽS (2011-2016); zeleni-podaci Operativnog monitoringa-RGF,2018; crveni-podaci IJČ, 2018).

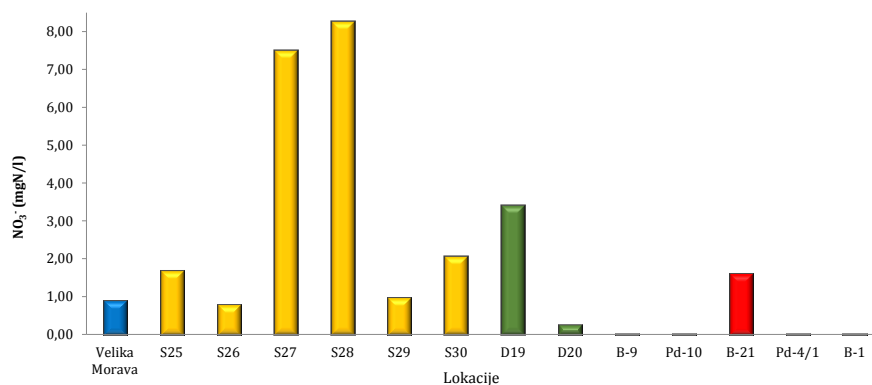


a) Dunavski aluvijon konc. NO₃⁻ u odabranim objektima



b) Savski aluvijon konc. NO₃⁻ u odabranim objektima

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

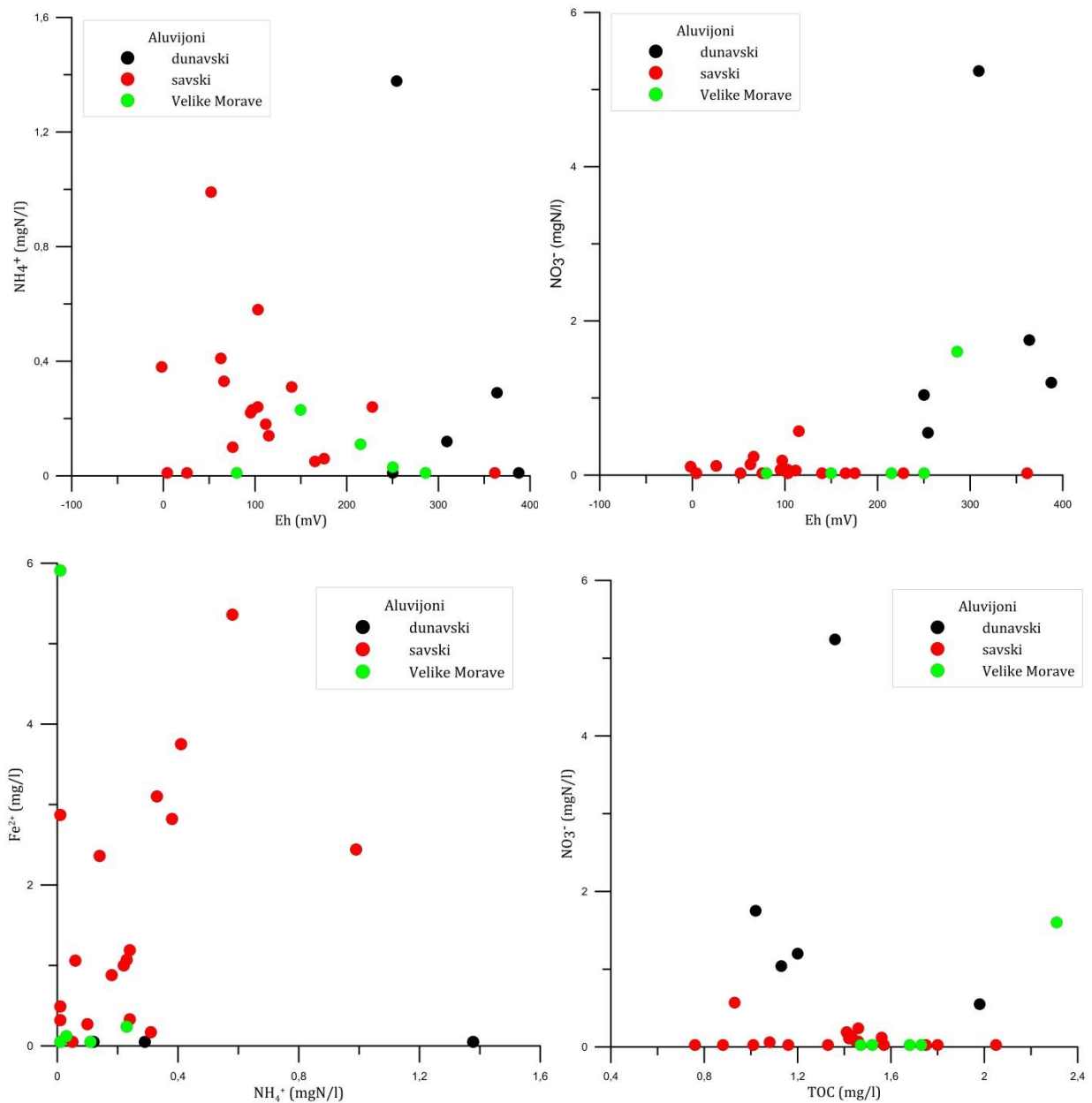


c) Aluvijon Velike Morave konc. NO₃⁻ u odabranim objektima

Slika 4.19 Uporedni prikaz koncentracija NO₃⁻ u aluvijalnim izdanima u odnosu na reke u čijem se aluvijonu nalaze (plavi i žuti stubići – podaci RHMZ i AZŽS; zeleni-podaci- RGF, 2018; crveni-podaci IJČ, 2018).

Kako je redoks potencijal u bunarima i pjezometrima koji su praćeni u okviru Studije (IJČ, 2018) meren *in situ*, bez izvlačenja uzorka na površinu i kontakta sa vazduhom, na slici 4.20 je prikazana zavisnost i odnos koncentracija NH₄⁺, NO₃⁻ u odnosu na redoks potencijal u aluvijonima (Dunava, Save i Velike Morave) i odnos koncentracija Fe²⁺ i NH₄⁺ kao i NO₃⁻ i TOC. Za uzorkovane objekte u savskom aluvijonu, uočljiva je linearna zavisnost koncentracije Fe²⁺ i NH₄⁺, kao i inverzna uslovljenost koncentracije NH₄⁺ od vrednosti redoks potencijala.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.20 Odnosi koncentracija odabranih parametara i Eh vrednosti u aluvijonima Dunava, Save i V. Morave (podaci IJČ, 2018)

4.2.3 Rezultati analize porekla azotnih jedinjenja na izvorištu Ključ

Kontaminacija nitratima plitkog akvifera ispod poljoprivrednih površina proučavana je simultanom analizom: 1) obrazaca promena koncentracionih nivoa antropogenih trasera (Cl, B, Na) 2) ispitivanjem promena uslova parametara stanja (pH, Eh, κ) 3) koncentracionih nivoa jonskih i molekulskih specija od značaja za transformaciju azota u podzemnoj vodi (O_2 , NH_4^+ , NO_3^- , TOC, SO_4^{2-})

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

4) izotopskih potpisa stabilnih izotopa azota, kiseonika i sumpora. Analizom i evaluacijom podataka identifikovan je najverovatniji izvor azotnih jedinjenja u uzorkovanoj vodi, determinacija procesa transformacije azotnih jedinjenja i utvrđivanje interakcija ciklusa azota i sumpora komparativnom biogeohemijskom i izotopskom analizom.

Tumačenje porekla azotnih jedinjenja je veoma kompleksno. Prema pregledu savremene literature (poglavlja 2.2-2.5) u oksičnim uslovima u podzemnoj vodi, za utvrđivanje porekla azotnih jedinjenja potrebno je simultano analizirati: rezultate izotopskih potpisa sa podacima o antropogenim pritiscima (upotreba zemljišta, poljoprivredna praksa, ispuštanje neprečišćenih kanalizacionih voda), hidrogeološkim podacima i obrascima promene koncentracionih nivoa specija koje indikuju poreklo azota. Tok podzemne vode je iz pravca zaleđa, gde se nalaze komunalno neuređena naselja: Lučica, Prugovo, Poljana i Ljubičevo, ka uzorkovanim pijezometrima i bunarima (slika 3.5). Prosečne vrednosti odabranih fizičko-hemijskih parametara kvaliteta podzemne vode na području izvorišta Ključ, prikazane su za 21 lokalitet: VB-2, VB-6, Pvb-6, VB-7, Vb -2/P-1, Pvb-2N, PVB-7, Pb-32, Pb-33, P-17, PE, Pb-12, Pb-23n, Pb-25n, Pb-12, Pb-20, Pb-21, Pb-24, Pb-48, Pb-49, Pb-50p. Podzemna voda iz navedenih bunara i pijezometara, uzorkovana je različitom frekvencijom u periodu od 2010-2019. godine i obrađene su prosečne vrednosti fizičko-hemijskih parametara.

Deskriptivna statistička obrada odabranih podataka (tabela 4.12), pokazuje da se na prostoru izvorišta Ključ (uzimajući u obzir i priobalje i zaleđe) srednja koncentracija nitratnog azota nalazi u opsegu od 0,61 – 74,27 mgN/l, pri čemu 75% uzoraka ima srednju koncentraciju ispod 20,84 mgN/l. Srednja koncentracija kiseonika je 5,32 mg/l, dok 75% uzoraka ima koncentraciju do 7,06 mg/l. Koncentracija amonijum jona, usled dominantno oksičnih uslova u akviferu je niska, ali se zbog visoke propusnosti povlate, povećanog opterećenja sliva Velike Morave usled ispuštanja neprečišćenih kanalizacionih voda, zastupljene intenzivne poljoprivredne proizvodnje i prisustva nesanitarnih septičkih jama u zaleđu izvorišta, amonijum jon ipak detektuje u opsegu 0,01-0,63 mgN/l.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 4.12 Statistička obrada odabranih parametara kvaliteta podzemne vode za područje izvorišta Ključ za period 2010-2019. godine

	pH	κ	Eh	O ₂	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B	TOC	Na	Ca
<i>Jedinica</i>	/	μS/cm	mV	mg/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	μg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<i>Br.</i>	89	88	50	89	87	90	87	88	80	60	81	83
<i>Podataka</i>												
<i>Sr. Vredn.</i>	7,10	887,34	399,42	5,32	0,06	15,66	20,57	125,01	48,15	1,95	19,77	127,66
<i>Medijan</i>	7,10	958,25	391,87	5,83	0,03	9,67	19,40	125,20	29,64	1,82	19,02	125,00
<i>Std.</i>	0,34	275,69	59,17	2,45	0,11	16,19	9,35	59,65	51,13	0,66	7,15	44,81
<i>Devijacija</i>												
<i>Opseg</i>	2,00	995,00	333,66	9,50	0,62	73,66	41,90	255,70	209,94	3,28	40,79	196,70
<i>Minimum</i>	6,24	344,00	224,50	1,00	0,01	0,61	5,70	22,00	7,70	0,84	7,21	46,63
<i>Maksimum</i>	8,24	1339,00	558,16	9,59	0,63	74,27	47,60	277,70	217,64	4,12	48,00	243,33
<i>Perc.</i>	25	6,91	667,25	371,34	4,16	0,01	4,83	13,26	78,00	1,49	15,52	97,26
	50	7,10	958,25	391,87	5,83	0,03	9,67	19,40	125,20	29,64	19,02	125,00
	75	7,24	1090,50	429,19	7,06	0,05	20,84	25,43	162,79	58,40	24,47	155,90

U uzorkovanim objektima koji se nalaze u priobalju reke (PVB-7, Pvb-6, Pvb-2N, Pb-32, Pb-33, VB-2, Vb-2/P1, VB-6 i VB-7) prosečne koncentracije nitrata su od 1,84 do 10,25 mgN/l i znatno su niže od prosečnih koncentracija detektovanih u zaleđu, koje su u opsegu 19,46 – 52,35 mgN/l (slika 4.21, tabela 4.13). Sniženi koncentracioni nivoi nitrata uzrokovani su dominantno doticajem vode iz reke Velike Morave, u kojoj je prosečna koncentracija nitratnog azota 0,90 mgN/l (≈ 4 mgNO₃/l). Nije isključena mogućnost uticaja odvijanja procesa aerobne denitrifikacije, koji je u literaturi dobro dokumentovan i poznat i uzrokuje smanjene koncentracije nitrata u oksičnim uslovima (Robertson, i sar., 1989; Patureau, i sar., 2000; Ji i sar., 2015).

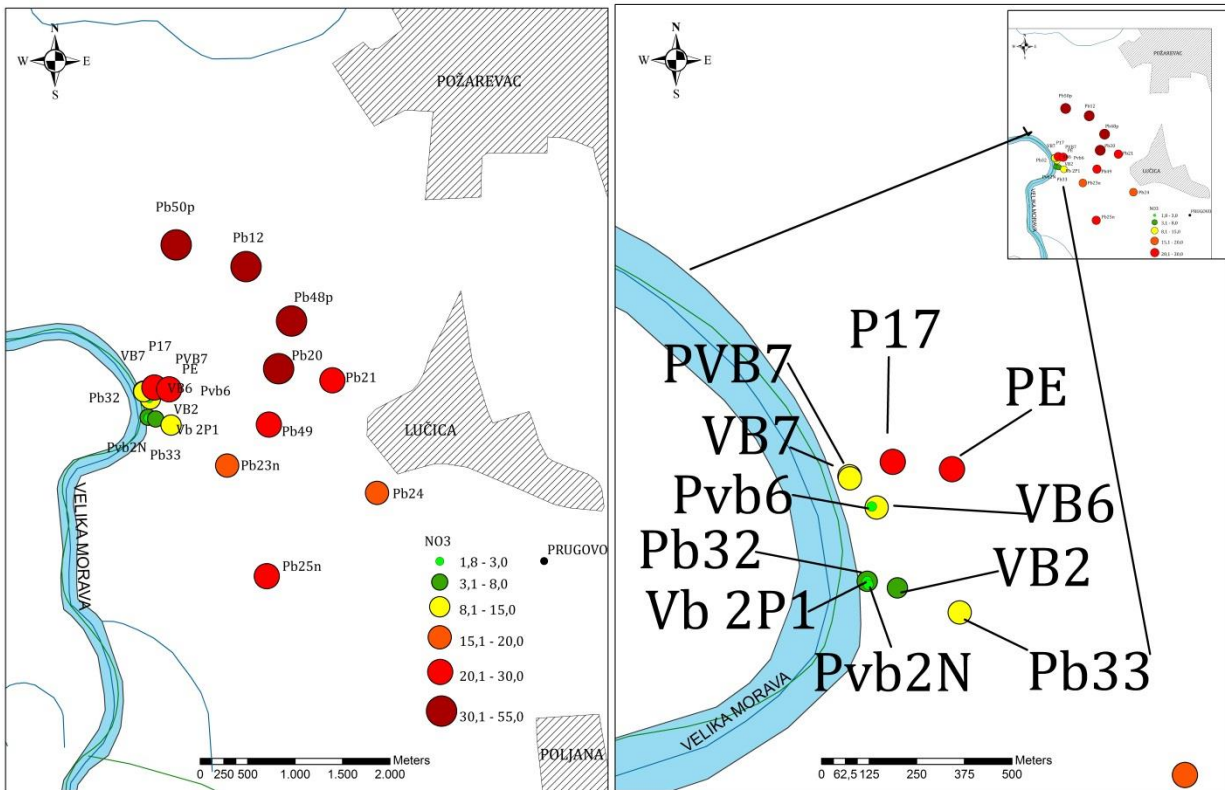
Potrebno je utvrditi, da li postoje linerane korelacije između obrazaca promene koncentracionih nivoa nitrata i određenih specija (indikatora porekla) u podzemnoj vodi, u kojoj preovlađuju oksični uslovi koji omogućavaju da se kretanje jona odvija slično kretanju nereaktivnih trasera. U cilju utvrđivanja linearnih korelacija, primenjena je - analiza glavnih komponenti.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 4.13 Prosečne vrednosti odabranih parametara kvaliteta podzemne vode na izvorištu Ključ

Profil	pH	κ	Eh	O₂	NH₄⁺	NO₃⁻	Cl⁻	SO₄²⁻	B	TOC	Na
<i>Jedinica</i>	/	μS/cm	mV	mg/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	μg/l	mg/l	mg/l
VB2	7,19	813,00	407,80	5,86	0,04	6,05	13,26	100,86	36,09	1,61	21,73
VB6	7,09	967,38	402,93	5,34	0,03	9,52	20,01	134,75	32,91	1,82	20,60
Pvb6	7,33	527,00		4,76	0,06	2,80	11,36	58,84			
VB7	7,25	808,67	404,55	5,32	0,15	8,13	19,97	108,82	26,31	1,94	16,58
Vb2P1	7,42	580,60	382,51	1,70	0,13	2,16	13,98	76,18	33,83	2,16	15,58
Pvb2N	7,17	535,67	372,51	1,00	0,03	1,84	9,03	46,57	71,20	2,84	20,24
PVB7	7,28	886,00	418,11	3,72	0,05	9,66	19,40	132,38	24,30	2,19	16,54
Pb32	7,26	634,33	391,87	7,12	0,02	7,29	13,12	102,36	23,06	1,43	14,39
Pb33	7,04	890,00	422,20	4,26	0,02	10,25	18,63	119,63	21,71	1,39	17,50
P17	6,91	1074,00	454,82	5,91	0,03	23,28	25,43	227,12	21,10	1,57	17,49
PE	6,85	1082,50	453,08	3,94	0,03	20,94	24,90	196,42	15,51		16,83
Pb23n	7,09	952,50	361,44	6,00	0,21	19,46	20,30	162,79	10,00	1,88	17,36
Pb25n	7,17	1001,50	274,99	6,97	0,08	20,64	24,16	172,23	10,00	1,94	25,18
Pb12	6,91	1292,67	391,00	6,67	0,06	46,50	42,00	162,38	99,91	2,19	27,44
Pb20	6,68	1186,00	394,62	7,68	0,03	35,21	26,33	163,38	79,79	1,80	19,01
Pb21	6,39	1121,00	394,03	8,58	0,05	20,80	24,00	130,60	146,54	1,90	22,06
Pb24	6,73	991,50	390,82	7,89	0,02	19,61	18,95	119,83	79,19	2,30	16,76
Pb48p	6,88	1250,00	397,71	7,91	0,03	51,75	36,39	159,83	118,98	2,10	30,76
Pb49	6,90	1064,00	399,89	8,13	0,02	29,00	32,29	155,16	108,23	2,10	17,75
Pb50p	6,84	1196,50	450,39	8,66	0,02	52,35	35,63	162,77	123,64	2,10	27,44

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.21 Prosečne koncentracije nitrata (mgN/L) za period 2010-2019. godine (levo svi osmatrani objekti, desno uvećan deo uz reku)

Primenjenom faktorskom analizom, obuhvaćeno je 12 fizičko-hemijskih parametara: pH, κ , Eh, O₂, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl, SO₄²⁻, B, Ca, Na, TOC. Primenjena je kosa rotacija (eng. *Direct Oblimin*). Vrednosti KMO testa od 0,75 i značajnost Bartletovog testa sferičnosti $p < 0,01$, pokazuju da je analiza glavnih komponenti primenjiva za dati set podataka. U cilju otkrivanja značajnih korelacija između pojedinih parametara, primenjena je analiza glavnih komponenti, koja je izdvojila četiri glavna faktora (PC1-PC4), koji su prikazani u tabelama 4.14 i 4. 15. Prvi faktor, objašnjava najveći procenat varijanse, 50,31%, i pokazuje jaku linearnu korelaciju između srednjih vrednosti koncentracija: O₂, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, B, Na i κ . Prvi faktor pokazuje da je u podzemnoj vodi ispitivanog izvorišta porast koncentracije nitrata praćen porastom koncentracija Na, Cl⁻, SO₄²⁻ i B (slika 4.22). Prikazana značajna linerana korelacija u plitkom, oksičnom akviferu sa slobodnim nivoom i propusnom povlatom, u ovom slučaju najverovatnije indikuje antropogeni uticaj, upliv neprečišćenih kanizacionih voda i/ili infiltraciju stajnjaka. Drugi izdvojeni faktor, PC2, objašnjava 18,19% varijanse i pokazuje jaku lineranu korelaciju između koncentracija B i TOC (tabela 4.15). Ovaj faktor ukazuje na zajedničko poreklo, što je u skladu sa objašnjenim faktorom, PC1. Treći faktor, PC3, objašnjava 9,42% varijanse i pokazuje da su pH vrednost i koncentracija amonijum katjona u linearnoj korelaciji, a sa njima i inverznoj lineranoj korelaciji su koncentracija B i rastvorenog O₂ (tabela 4.15, slika 4.23). Evidentirane promene koje su značajnoj korelaciji povezane prema izdvojenom faktoru PC2, odgovaraju odvijanju procesa hidrolize uree/karbamida ((NH₂)₂CO), koja se često primenjuje u okviru mineralnih amonijačnih đubriva ali je urea i jedan od glavnih sastojaka stajnjaka (Soldatova i sar., 2017). U

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

određenom broju uzoraka (pojas uz reku, slika 4.23), prikazanih grafički faktorom PC3, kada se smanjuje uticaj neprečišćene kanalizacione vode (iz zaleđa, smanjivanje koncentracije B i NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) do izražaja dolazi proces hidrolize uree (iz priobalja ili sa površine terena). PC4 objašnjava najmanji procenat varijanse, 6,89% i pokazuje da se promena vrednosti redoks potencijala odvija prema posebnom obrascu.

Tabela 4.14 Procenat varijanse za izvorište Ključ

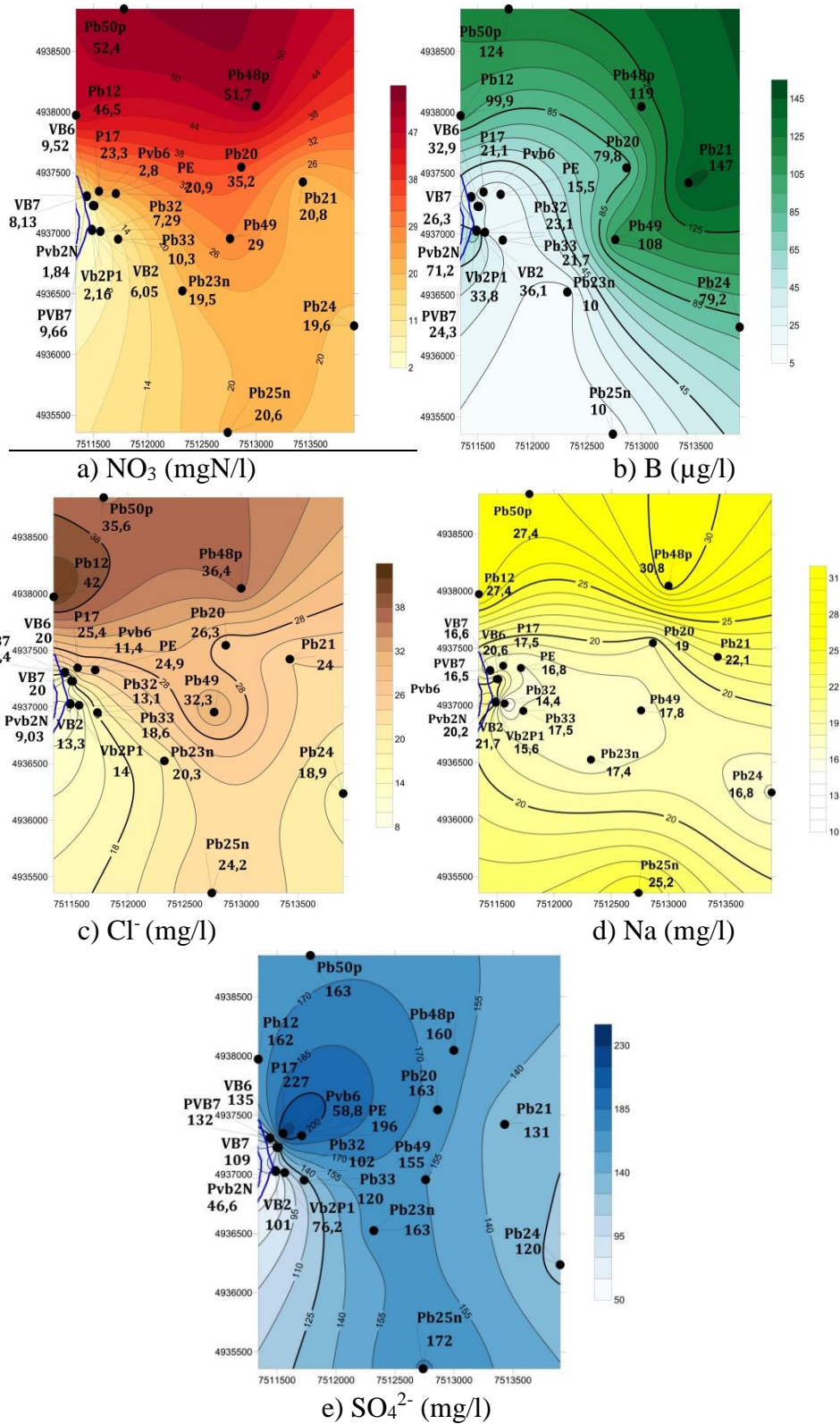
Ukupna objašnjena varijansa							
Faktor	Početna vredn. karakterističnog korena			Izdvojena kvadrirana faktorska zasićenja			Rotirana kvadrirana zasićenja
	Ukupno	% Varijanse	Kumulativno %	Ukupno	% Varijanse	Kumulativno %	Ukupno
PC1	6,04	50,31	50,31	6,04	50,31	50,31	5,78
PC2	2,18	18,19	68,50	2,18	18,19	68,50	2,54
PC3	1,13	9,42	77,93	1,13	9,42	77,93	2,04
PC4	0,82	6,89	84,82				

Tabela 4.15 Matrica sklopa za izvorište Ključ

	pH	κ	Eh	O ₂	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B	TOC	Na
<i>Faktori</i> PC1	-0,657	0,976		0,767		0,940	0,942	0,805	0,575		0,694
PC2									0,633	0,917	
PC3	0,706			-0,575	0,880				-0,646		
PC4			0,945								

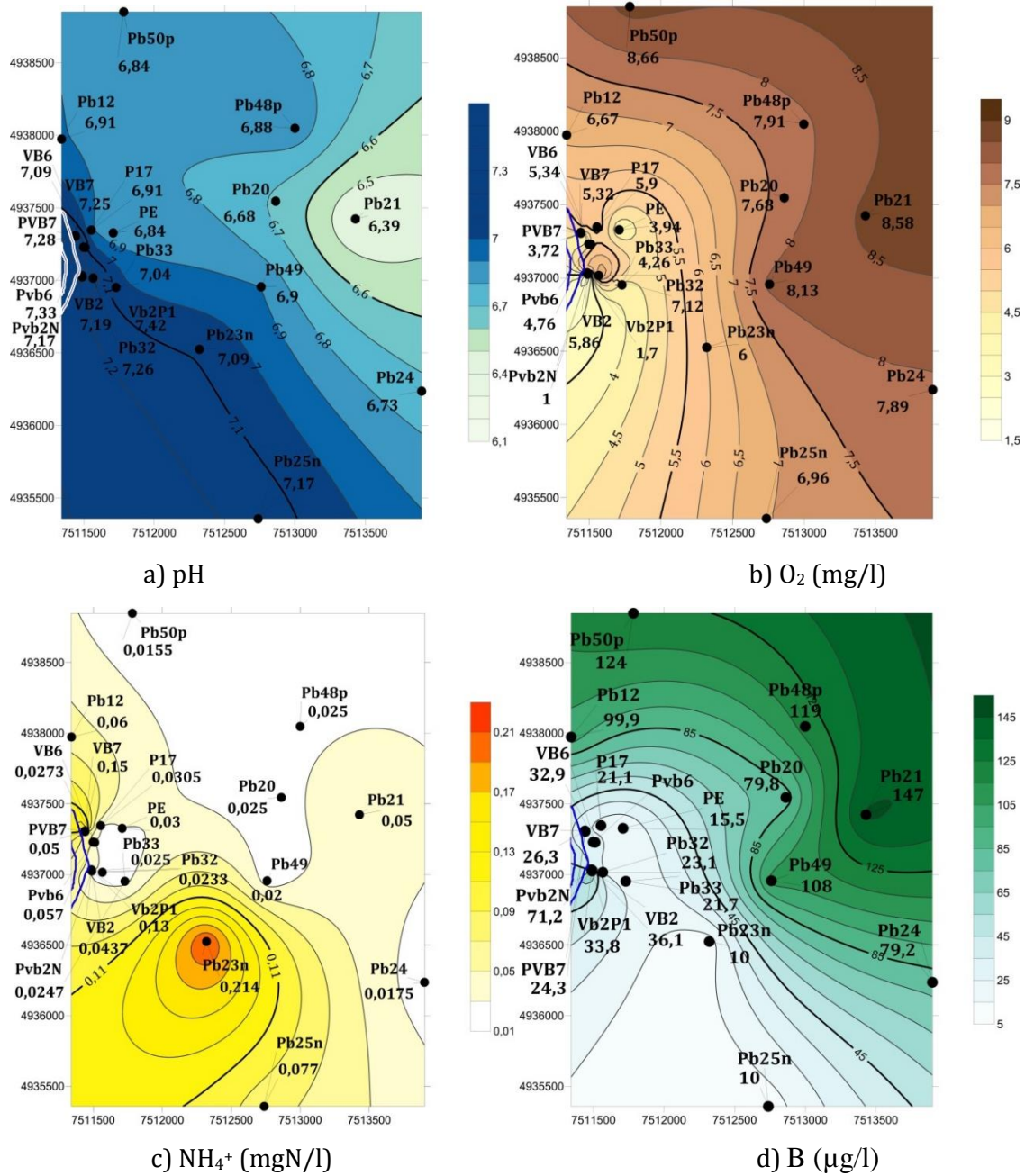
Na slici 4.22 dat je grafički prikaz prostornih trendova koncentracionih nivoa parametara koji su povezani u okviru prvog faktora (PC1), dok su na slici 4.23 prikazani prostorni gradijenti koncentracija parametara povezanih u faktoru PC3.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



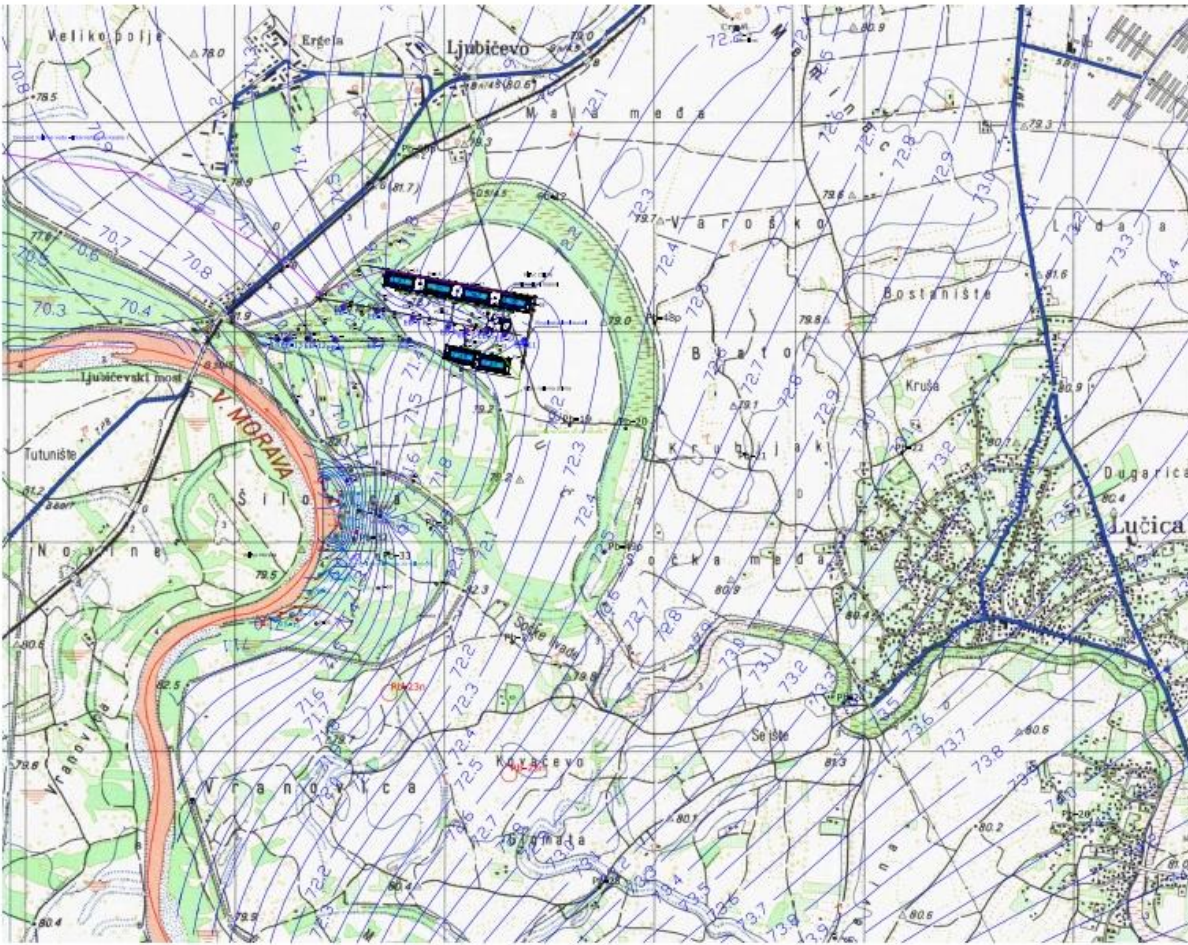
Slika 4.22 Prostorni koncentracijski gradijenti parametara koji su povezani u okviru prvog faktora (PC1) za Ključ (prosečne koncentracije u periodu 2010-2019.godine)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.23 Prostorni koncentracijski gradijenti parametara koji su povezani u okviru trećeg faktora (PC3) za područje Kluč (prosečne koncentracije u periodu 2010-2019.godine)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

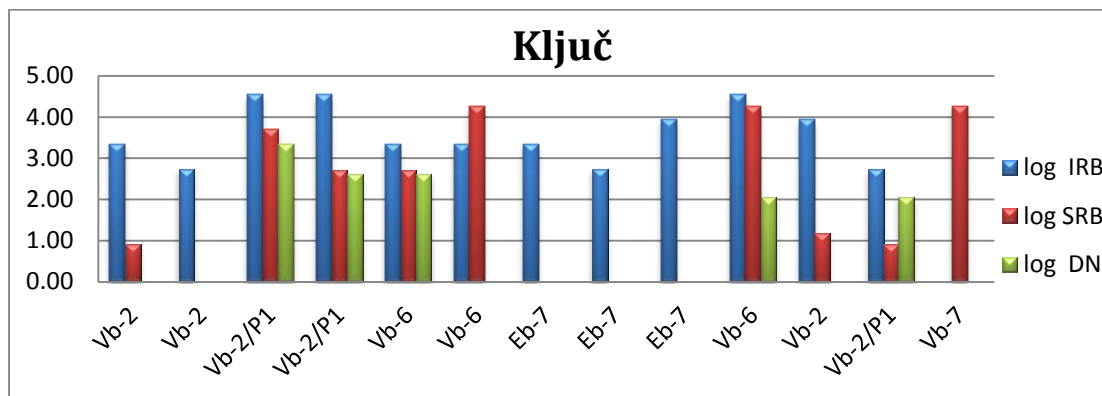


Slika 4.24 Prikaz osmatranog terena i uzorkovanih objekata sa označenim kotama nivoa, okolina izvorišta Ključ

Mikrobiološke analize, primenom BART testova, sprovedene su u 2011. godini, u junu i novembru, kada je uzorkovana podzemna voda, sa 4 objekta: Vb-2, Vb-2/P1, Vb-6 i jednog eksploatacionog bunara Eb-7. U 2012. godini uzorkovano je 5 objekata: Vb-2, Vb-2/P1, Vb-6, Eb-7 i Vb-7.

Rezultati IRB BART biodetekcije pokazali su da se u uzorkovanim objektima u blizini reke odvijaju reakcije koje ukazuju na aktivnost anaerobnih bakterija umerene do visoke agresivnosti (redukcija Fe^{3+} ili Mn^{4+}). Pojava mutnoće i pene, kod određenih uzoraka, ukazuje da u mikrobiološkoj zajednici u ispitanoj sredini podzemne vode dominiraju aerobne bakterije sa nekim fermentacionim anaerobama (IJČ, 2013). Simultana pojava ovih reakcija, može biti indikacija postojanja redoks fronta u okolini bunara i mešanja podzemnih voda različitih hidrohemijskih zona (dostupni različiti akceptori elektrona). Registrovana je umerena do vrlo visoka aktivnost sulfat-redukujućih bakterija (SRB) i sporadična aktivnost denitrifikacionih bakterija (DN) (slika 4.25). Potrebno je naglasiti da se ovi rezultati odnose samo na objekte koji se nalaze u blizini reke Velike Morave.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.25 Vrednosti BART testova u objektima na izvorištu Ključ u periodu 2011-2012. godine (log p.a.c/ml)

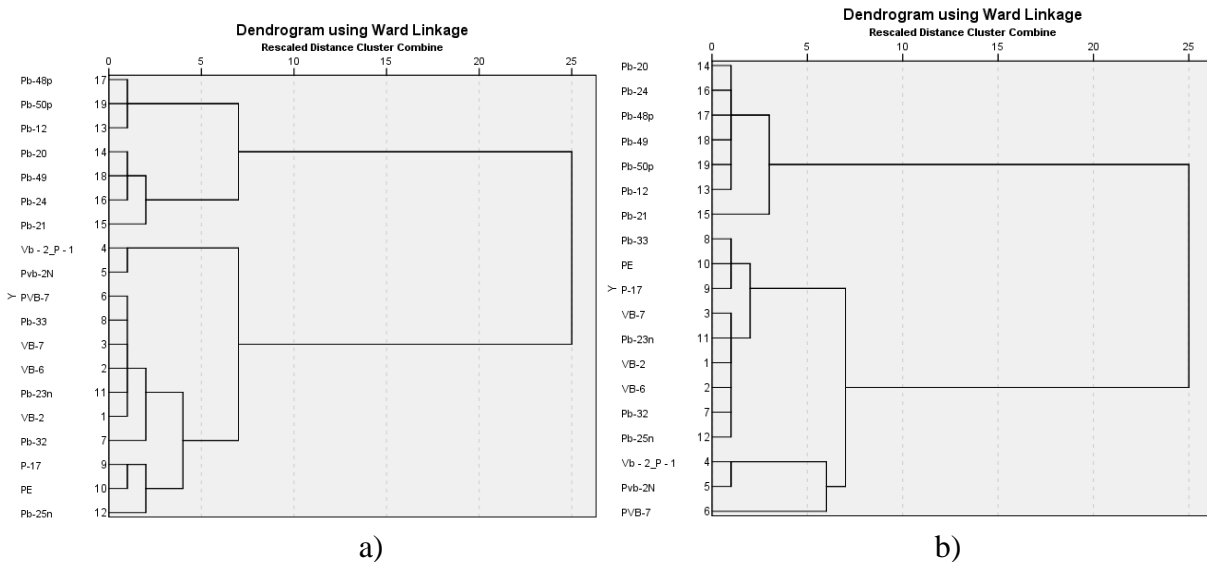
Pored analize glavnih komponenti, u cilju jasnije vizuelizacije, lokalizacije i grupisanja objekata kod kojih postoji indikacija određenih izvora zagađenja (poljoprivreda, stajnjak i kanalizacija), primenjena je klaster analiza (poglavlje 3.5). Na ovaj način grupisani su objekti u kojima se nalaze slične koncentracije parametara izdvojenih prethodno primenjenom faktorskom analizom-glavnih komponenti. CA je sprovedena za faktore koji objašnjavaju izvore, transformacije i koncentracione nivoe azotne komponente: PC1 i PC3 (tabela 4.16). Klaster analiza prema prvom faktoru, PC1, je klasifikovala objekte čije se prosečne vrednosti koncentracija kreću u opsezima prikazanim u tabeli 4.16.

Tabela 4.16 Prosečne vrednosti parametara u objektima grupisanim u klasteru prema PC1 na Ključu

Klaster	Parametri prvog faktora PC1								
	Objekat	pH	κ	O ₂	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B	Na
		/	μS/cm	mg/l	mgN/l	mg/l	mg/l	μg/l	mg/l
I	Pb-48p, Pb-50p, Pb-12	6,8-6,9	1196-1293	6,7-8,7	46,5-52,4	35,6-42,0	159,8-162,8	99,9-123,6	27,4-30,8
II	Pb-20, Pb-49, Pb-24, Pb-21	6,4-6,9	991,5-1186,0	7,7-8,6	19,6-35,2	19,0-32,3	119,8-163,4	79,2-108,2	16,8-22,1
III	Vb-2/p-1, Pvb-2N	7,2-7,4	535,7-580,6	1,0-1,7	1,8-2,2	9,0-14,0	46,6-76,2	33,8-71,2	15,6-20,2
IV	Pvb-7, Pb-33, VB-7, VB-6, Pb-23n, VB-2, Pb-32	7,0-7,3	808,0-967,0	3,7-7,1	6,1-19,5	13,1-20,3	102,4-162,8	10,0-36,1	14,4-21,7
V	P-17, PE, Pb-25n	6,9-7,2	1001,5-1082,5	3,9-7,0	20,6-23,3	24,2-25,4	172,2-227,1	10,0-21,0	16,8-25,2

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Prema grupama koje su izdvojene primenom klaster analizom (slika 4.26), u I klasteru nalaze se objekti sa najvišim koncentracijama NO_3^- , Cl^- , B i Na, pri čemu ove objekte karakterišu i najviše vrednosti elektrohemijske provodljivosti vode, κ , kao i niži pH opseg (slika 4.23). Sledeći klaster II, grupisao je objekte sa nižim vrednostima navedenih parametara, NO_3^- , Cl^- , B i Na sa relativno istim opsegom pH vrednosti i provodljivosti. Prva dva klastera pokazuju slabljenje napredovanja fronta, razblaženje, istog izvora zagađenja od grupe objekata: Pb-48p, Pb-50p, Pb-12 prema objektima: Pb-20, Pb-49, Pb-24, Pb-21. Treći izdvojeni klaster, pokazuje najviše vrednosti pH i grupisao je objekte sa najnižim vrednostima: električne provodljivosti, koncentracije rastvorenog O_2 , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Ovi objekti se nalaze neposredno uz reku (slika 4.21) i prikazani koncentracioni opseg uz pH vrednost ukazuje da je kvalitet ove podzemne vode, približno jednak kvalitetu rečne vode i da se odvija proces denitrifikacije, što je i potvrđeno u BART DN testovima (slika 4.25). Izdvojen treći klaster pokazuje kako mikrolokacijski uslovi mogu uticati na odabrane parametre kvaliteta podzemne vode. Četvrti klaster grupiše objekte koji se nalaze na pojasu uz reku, i u njima su koncentracije “u prelaznom” opsegu između I i II sa jedne i III klastera sa druge strane. Blagi porast kiselosti sredine, provodljivosti uz porast koncentracije O_2 , NO_3^- , Cl^- , pokazuje da se za objekte u okviru klastera IV, može reći da pored infiltracije vode iz reke, počinje uticaj infiltracije vode sa povišenim koncentracionim nivoima antropogenih parametara. Peti klaster je izdvojio objekte sa najnižim koncentracijama B a najvišim koncentracijama SO_4^{2-} . Za izdvojene objekte u V klasteru, koncentracioni nivoi NO_3^- i Cl^- , su viši nego u III i IV klasteru. Pretpostavka je da su objekti u okviru V klastera, objekti pod uticajem infiltracije vode sa površine terena.



Slika 4.26 a) Dendrogram objekata prema PC1 b) Dendrogram objekata prema PC3

Tabela 4.17 Prosečne vrednosti koncentracija parametara izdvojenih u okviru PC3 po objektima klasifikovanim u okviru klastera

Klaster	Objekat	Parametri trećeg faktora PC3			
		pH	O ₂	NH ₄ ⁺	B
		/	mg/l	mgN/l	µg/l
I	Pb-20, Pb-24, Pb-48p, Pb-49, Pb-50p, Pb-12, Pb-21	6,4-6,9	6,7-8,7	0,02-0,06	79,2-146,5
II	Pb-33, PE, P-17	6,9-7,0	3,9-5,9	0,02-0,03	15,5-21,7
III	VB-7, Pb-23n, VB-2, VB-6, Pb-32, Pb-25n	7,1-7,3	5,3-7,1	0,02-0,21	10,0-36,1
IV	Vb-2/P-1, Pvb-2N	7,2-7,4	1,0-1,7	0,03-0,13	33,8-71,2
V	PVB-7	7,28	3,7	0,6	24,3

U prvom klasteru prema trećem faktoru, PC3, grupisani su objekti koji se nalaze u I i II klasteru prema prvom faktoru PC1 (slika 4.28). U njima su koncentracioni nivoi rastvorenog O₂ i B najviši, a koncentracije NH₄⁺ među najnižim (oksidacija amonijum jona, formiranje nitrata, povećanje kiselosti sredine, što je u korelaciji sa koncentracijama Cl⁻, B i O₂). Četvrti izdvojeni klaster prema PC3 je grupisao iste objekte kao III klaster prema PC1-dominantno voda iz reke i denitrifikacija.

Na osnovu sprovedenih analiza, može se zaključiti da od ispitivanih objekata, područje gde se crpi voda za naliwanje iz aluvijona Morave (okolina bunara Vb-6, VB-2, VB-7, Vb-2/P-1, Pb-17, Pb-32 i Pvb-2N, PVB7.....) je područje blago povišenih pH vrednosti (slika 4.23a) i smanjenih koncentracija NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ i B (u odnosu na ispitivano područje). Voda iz zaleđa donosi rastvoreni kiseonik, niže pH vrednosti (pokazatelj nitrifikacije), rastvoreni B, Cl⁻, NO₃⁻. PCA i CA analiza za treći faktor, pokazale su da je simultani porast koncentracije amonijum jona i pH vrednosti uočljiv u objektima u priobalju reke, za razliku od zaleđa gde su povišene koncentracije B i O₂, što ukazuje da u području bliže reci dominira uticaj kvaliteta vode iz reke i infiltracije vode sa površine terena (kišnica i rastvorene materije aplikovane na površinu zemljišta).

4.2.3.1 Analiza izotopskih potpisa nitrata i sulfata na izvoru Ključ

Pored osnovnih fizičko-hemijskih i mikrobioloških analiza, izvršeno je određivanje izotopskog potpisa sulfata i nitrata. Izotopski potpis δ¹⁵N i δ¹⁸O - NO₃⁻ određen je i iz vode Velike Morave na lokaciji Ljubičevski most. Za analizu izotopskog potpisa δ¹⁵N-NO₃⁻ i δ¹⁸O-NO₃⁻, uzorkovano je 9 objekata, pijezometri iz zaleđa: Pb-12, Pb-20, Pb-21, Pb-24, Pb-48, Pb-49 i Pb-50p i pijezometri Pb-23n, Pb-25n (slika 4.21) koji su bliže reci, i Velika Morava (Ljubičevski most) (slike 4.27-4.31). Za analize izotopskog potpisa δ³⁴S-SO₄²⁻ i δ¹⁸O-SO₄²⁻ odabrani su pijezometri iz zaleđa: Pb-12, Pb-20, Pb-21, Pb-48, Pb-49, Pb-50p, Pb-12 i Pb-23n i Pb-25n (slike 4.32-4.34).

Za podzemnu vodu vrednosti δ¹⁵N su se kretale u opsegu +6,70 - +12,90 ‰, dok su vrednosti odnosa izotopa kiseonika bile u opsegu +0,28 - +9,70 ‰. Za Veliku Moravu vrednost δ¹⁵N je +5,46 ‰ i δ¹⁸O je +0,48 ‰. Kako je opseg za izotopski potpis nitrata u vodi ispod poljoprivrednih površina poreklom iz mineralnih đubriva δ¹⁵N-NO₃⁻ od -7 do +5‰ (Danielescu i MacQuarrie, 2013) i od +4,5

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

- + 8,5‰, (Choi i sar., 2007), i kako su na izvoristu Ključ oksični uslovi, redukcija nitrata i posledična frakcionacija izotopa, postoji samo sporadično i u okviru ograničenih mikroniša gde su zastupljene frakcije fine granulacije (uglavnom u blizini korita reke/hiporeična zona), u dominantno oksičnim uslovima. Uočeni opseg je viši od vrednosti očekivanih za mineralna đubriva. Vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ koje bi ukazale da je kiseonik u nitrata poredom iz mineralnih đubriva su znatno više, približne atmosferskim vrednostima od +23,5‰ (usled proizvodnog procesa mineralnih đubriva). Xue i sar., 2009 navodi da je ovaj opseg za $\delta^{18}\text{O}$ poredom iz mineralnih đubriva +17 do +25‰. Uočen niži opseg $\delta^{18}\text{O}$ od +0,28 - +9,70 ‰, ukazuje na druge izvore nitrata, iz kojih je nitrat generisan procesom nitrifikacije (Kendall i Aravena, 2000), gde je kiseonik dominantno poredom iz vode. Ovaj zaključak je u skladu sa prethodno sprovedenim istraživanjima, Miljević i sar. (2012). NO_3^- generisan procesom nitrifikacije inkorporira samo jedan atom kiseonika iz vazduha, dok preostala dva potiču iz vode, snižavajući vrednost $\delta^{18}\text{O}$. Böhlke i sar. (2006); i Liu i sar. (2006), navode u svojim istraživanjima da su vrednosti $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ u opsegu 0 do +6‰ pokazatelji nitrata nastalih procesom nitrifikacije. Prema Xue i sar. (2009), uočeni opseg $\delta^{15}\text{N}$ +6,70 - +12,90 ‰ bi odgovarao opsegu $\delta^{15}\text{N}$ u nitrata generisanim nitrifikacijom stajnjaka +5-+25 ‰. Prema opsegu koji navodi Bateman i sar. (2005) od +10 to +22‰, samo objekti: Pb-20, Pb-23n i Pb-48, Pb-49 i Pb-50p pokazuju dovoljno visok opseg za oksidaciju životinjskih ekskremenata i ljudskih fekalija. U istraživanjima Nikolenko i sar. (2018) navodi se da je za razlikovanje NO_3^- poredom od životinjskih ekskremenata ili kanalizacije od zemljišnog N, potrebno simultano posmatrati koncentracije nitrata uz izotopski potpis nitrata, jer su visoke koncentracije verovatno pokazatelj lokalizovanog tačkastog zagađenja, pre nego zemljišnog azota. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ iz zemljišnog NO_3^- je u opsegu +2‰ i 8 ‰ (Kendall i Aravena, 2000; Choi i sar., 2007; Xue te al, 2016). Ukoliko postoji simultana pojava upliva neprečišćenih kanalizacionih voda i aplikacije stajnjaka, može biti teško odrediti tačno poredom nitrata u podzemnoj vodi. Otpadna voda iz domaćinstva odlikuje se $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ u opsegu +4 do +19‰ (Xue i sar., 2009). Mnoga istraživanja su pokazala sličan opseg $\delta^{15}\text{N}$ za stajsko đubrivo i kanalizaciju +3 do +25 ‰ (Di Lorenzo i sar., 2012) +8 do +18‰ (Vitória i sar., 2008). Nepostojanje linerane zavisnosti između $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ ili $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ sa NO_3^- , ukazuje na kompleksne procese mešanja podzemne vode kao i na to da se ne odvija samo jedan biološki proces odgovoran za uočene vrednosti izotopskog potpisa, već nekoliko procesa simultano (Zhang i sar., 2014; Well i sar. 2016).

Kvantifikovani nitrati u podzemnoj vodi Ključa nastali su nitrifikacijom. Oksidacija zemljišnog azota je isključena kao mogućnost značajnog doprinosa u koncentraciji, usled visokih koncentracija nitrata kao i srednje obezbeđenosti zemljišta azotom na istražnom području (poglavlje 3.1.2.4). Poredom iz oksidacije amonijum jona u kišnici, isključeno je kao značajan doprinos (usled niskih koncentracija u kišnici, tabela 2.3). Oksidacija aplikovanog stajnjaka i ekskremenata antropogenog porekla i infiltracija nitrata u podzemlje usled propusne podloge i oksičnih uslova su determinisani dominantni izvori, što je u saglasnosti sa prethodnim istraživanjima Boreli-Zdravković i Radenković, 2003, Radenković i Boreli-Zdravković, 2003, 2005, Radenković i sar. 2007; Miljević i sar., 2012. Objekat Pb-23n, odlikuju najviše vrednosti $\delta^{15}\text{N}$, ali ne i najviše koncentracije NO_3^- . Izotopski potpis u Pb-23n se nalazi u preklapajućem opsegu nitrata nastalih oksidacijom amonijum katjona poredom iz ljudskih ili životinjskih ekskremenata, a strujna slika (slika 4.24) pokazuje da je Pb-23n izvan uticaja otpadne kanalizacione vode. Sagledavanjem slike prostornih gradijenata koncentracija, parametara koji objašnjavaju najveći procenat varijanse, (slika PC1) i

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

strujne slike, dolazi se do zaključka da 19,46 mgN/l sa najvišom koncentracijom amonijum katjona na području, povišenom pH vrednošću, i nepovišenim koncentracionim nivoima Cl⁻ i B sa nižim koncentracijama NO₃⁻, pokazuje doprinos aplikacije đubriva. Poznato je da je bor uobičajen mobilni i postojani sastavni element komunalnih otpadnih voda (poglavlje 2.5.1).

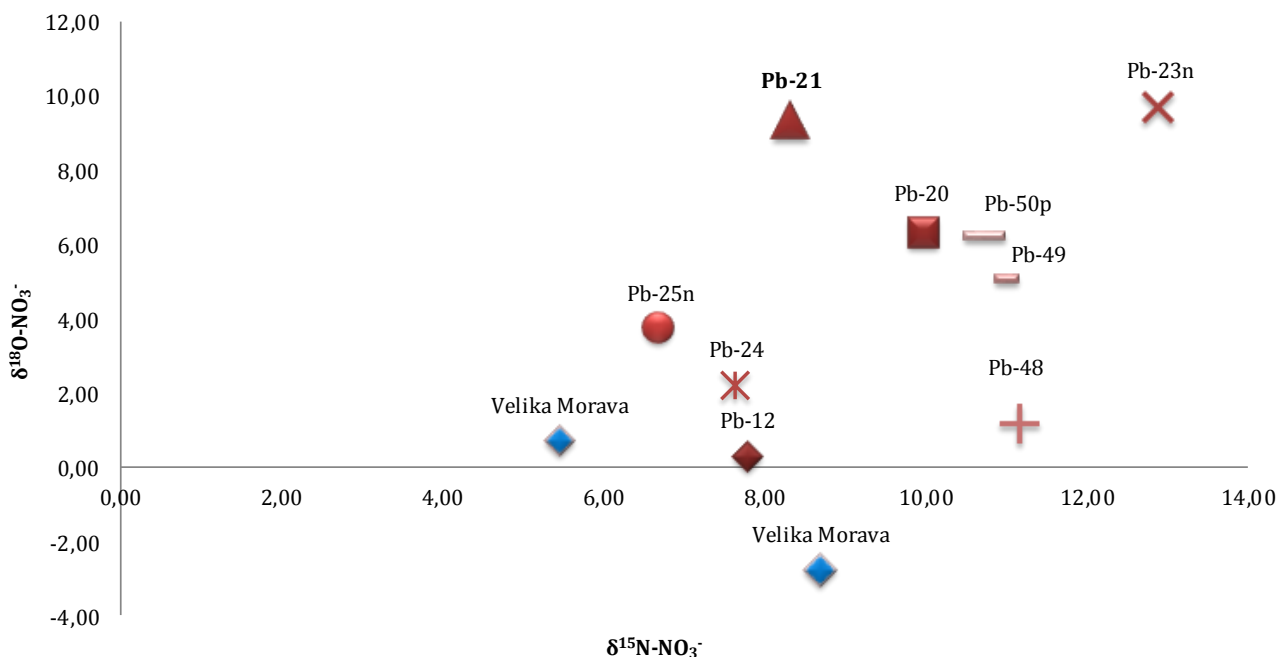
Na osnovu simultanog tumačenja strujne slike, statističke obrade fizičko-hemijskih parametara kvaliteta i izotopskih analiza, može da se pretpostave sledeći odnosi: okvirno iz reke potiče 30% vode sa prosečnom koncentracijom u bunarima (VB-2, VB-6 i VB-7) oko 8 mgN/l. Preostalih 70% podzemne vode dolazi iz zaleđa. U nalivnoj, zbirnoj vodi prosečna koncentracija je približno 35 mgN/l. Usvajanjem pretpostavljenih udela porekla podzemne vode, zaključuje se da približno 45-50 mgN/l potiče iz zaleđa. Okvirno bi moglo pretpostaviti da oko 20 mgN/l (Pb-23n) potiče iz poljoprivrede, do je preostalih 25-30 mgN/l poreklom iz otpadne vode.

Tabela 4.18 Prosečne vrednosti odabranih parametara kvaliteta podzemne vode na području izvorišta Ključ (2010-2019. god)

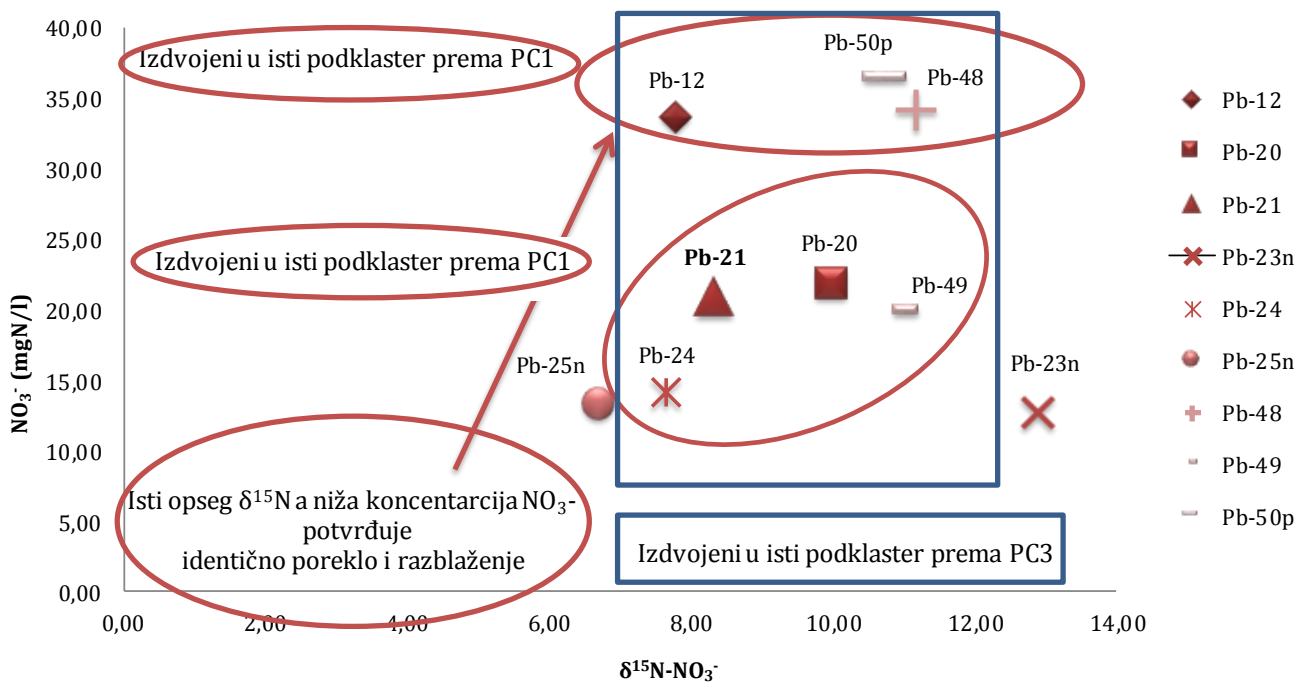
Lokacija	Cl (mg/l) sr.vredn.	κ (μ S/cm) sr.vredn.	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$	$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$	NO ₃ ⁻ (mgN/l)	$\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$	$\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Udaljenost od reke (m)
Pb-23n	20,30	952,50	12,90	9,70	19,46	-4,46	0,70	164,60	560
Pb-25n	24,16	1001,50	6,70	3,70	20,64	-4,87	1,30	161,90	2050
Pb-12	47,60	1292,67	7,79	0,28	46,50	-0,55	1,80	146	330
Pb-20	26,33	1186,00	10,01	6,24	35,21	-0,72	1,50	168	1450
Pb-21	24,00	1121,00	8,34	9,33	20,80	0,71	1,70	130,60	2000
Pb-24	18,95	991,50	7,65	2,20	19,61	/	/		3230
Pb-48p	36,39	1250,00	11,18	1,15	51,75	1,53	2,00	162,00	1750
Pb-49	32,29	1064,00	10,87	5,01	29,00	0,48	2,40	139,40	1300
Pb-50p	35,63	1196,50	10,76	6,20	52,35	0,75	2,60	169,00	1300
Velika Morava	13,25	420,63	5,46	0,68	1,94	*3,00	*- 9,80		/
Dunav			7,45	3,53	1,64	/	/		/

* ispitivanja iz 2008.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

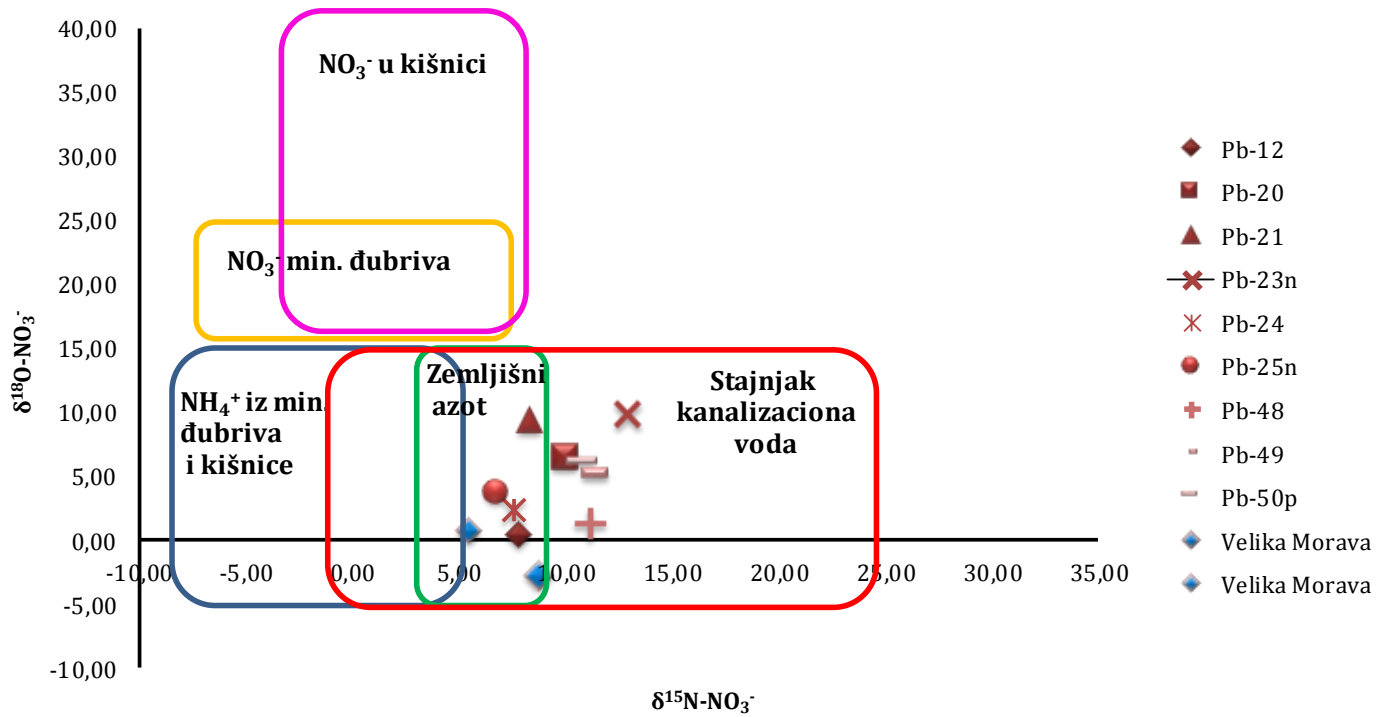


Slika 4.27 Odnos izotopa $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u odabranim piježometrima na izvorištu Ključ

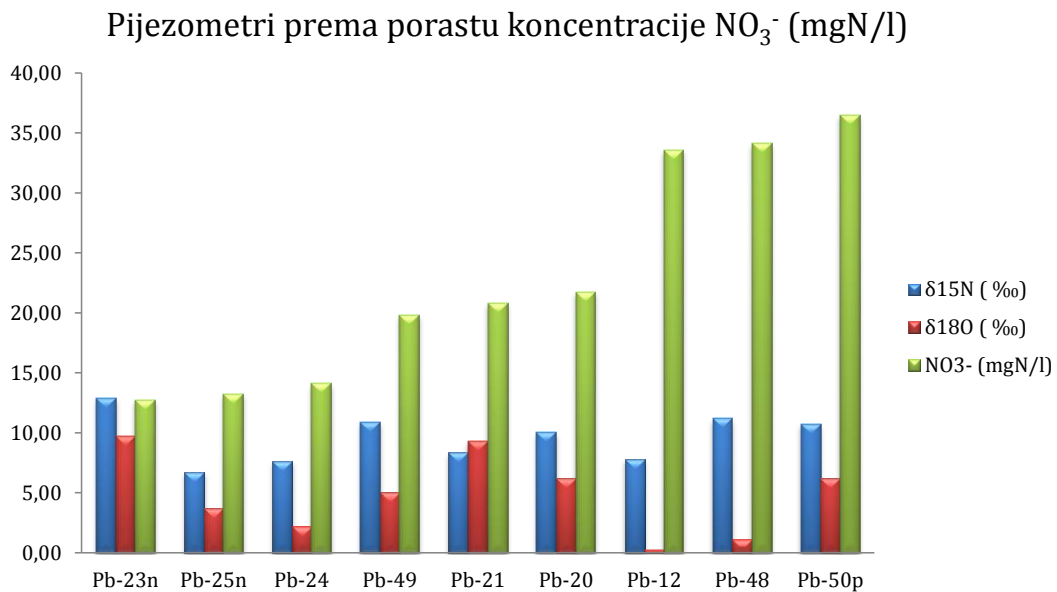


Slika 4.28 Odnos izotopa $\delta^{15}\text{N}$ i koncentracije NO_3^-

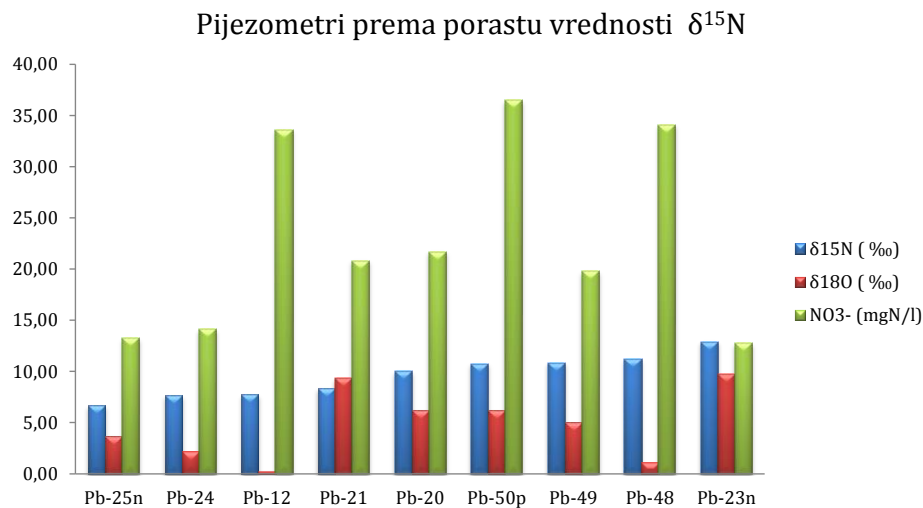
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.29 Odnos izotopa nitrata sa karakterističnim potpisima različitih izvora



Slika 4.30 Pijezometri prema porastu koncentracije NO₃⁻ (mgN/l)



Slika 4.31 Pijezometri prema porastu vrednosti $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ (‰)

Ciklus sumpora u podzemnim vodama je tesno povezan sa ciklusima: ugljenika, gvožđa i azota. Sulfat u rekama najčešće je poreklom od atmosfere, rastvaranja sulfidnih minerala i evaporita, iz neorganskih đubriva i industrije (Liu i sar., 2017). U zemljištu sumpor se nalazi u sklopu organskih jedinjenja, delimično vezan za ugljenik, a nastaje usvajanjem sumpora od strane biljaka i mikroorganizama, i posledično asimilatorem sulfat redukcijom (Mayer i sar., 2005). Sumpor poreklom iz atmosfere, pedosfere i antropogenog porekla može doći do akvifera rastvoren u vodi koja prihranjuje akvifer, dok sumpor iz litosfere reaguje *in situ* sa podzemnom vodom (Miljević i sar., 2012). Sulfat u podzemnoj vodi može biti prirodnog porekla od disolucije rastvorljivih sulfatnih minerala, oksidacije i rastvaranja redukovanih sumpornih minerala, ili iz širokog spektra organskih i neorganskih atmosferskih i terestrijalnih izvora, čiji se uticaj kombinuje prilikom prihranjivanja akvifera (Moncaster i sar., 2000). Sumpor poreklom iz litosfere se dominantno nalazi u sedimentnim stenama u obliku sulfatnih minerala (gips, anhidriti) u evaporitnim depozitima ili u obliku redukovanih neorganskih sumpornih minerala (pirit) (Miljević i sar., 2012). Tipične vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ evaporitnih sumpornih depozita su u opsegu +8 do +35‰, u zavisnosti od geološke starosti. $\delta^{18}\text{O}$ su u opsegu +7 do +20‰ (Claypool i sar., 1980). Autotrofna denitrifikacija uz pomoć oksidacije gvožđe-sulfida (FeS_2 -pirit), produkuje SO_4^{2-} , koji je osiromašen u $\delta^{34}\text{S}$ izotopu, jer je sumpor u mineralima sulfida obično okarakterisan nižim vrednostima $\delta^{34}\text{S}$ u poređenju sa sadržajem u sulfatima u zemljinoj površini. Istraživanja različitih autora potvrđuju trend promena: smanjenje $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ vrednosti od +10 do -20‰ i od +10 do -10‰ praćeno porastom izotopskog potpisa NO_3^- , kao rezultat progressa autotrofne denitrifikacije (Knöller i sar., 2005; Otero i sar., 2009). Izotopski sastav sumpora u rastvorenim sulfatima u hidrosolubilnoj frakciji neorganskih đubriva je u veoma širokom opsegu: za $\delta^{34}\text{S}$ od -6,5 do +21,4‰ i za $\delta^{18}\text{O}$ od +7,7 do +16,5‰ (Vitoria i sar., 2004; Bottrell i sar., 2008; Szykiewicz i sar., 2011). Izotopski sastav piritu može biti veoma varijabilan, ali generalno su u pitanju negativne vrednosti (Mayer i sar., 2005). Biogeni pirit ima vrednost $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ od -4,5‰ (Aravena i Robertson, 1998). Biogeni sulfidi (pirit) produkovani u redukcionoj sredini su osiromašeni u ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} \ll 0$ ‰), u odnosu na sulfate iz drugih izvora. U istraživanjima izotopskog

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

potpisa ^{34}S - SO_4^{2-} - Moncaster i sar., (2000) su pokazali karakterističan opseg od -14 do -15‰, do čak -28‰ za sulfat poreklom iz pirita.

Kako je ispitivano područje izvorišta Ključ oksična sredina sa prosečnim koncentracijama kiseonika oko 5,32 mg/l, proces redukcije sulfata i frakcionacija tokom procesa redukcije se generalno na širem području izvorišta ne mogu posmatrati kao značajni procesi. Evidentno je da su koncentracije sulfata u podzemnoj vodi na čitavom području znatno više od koncentracije sulfata u Velikoj Moravi u čijem se aluvijonu nalaze. Prosečna koncentracija sulfata u Velikoj Moravi za pet godina (2010-2014) iznosila je 35 mg/l, dok je prosečna koncentracija u podzemnoj vodi ispitivanih pijezometara i bunara na čitavom području 125 mg/l. Koncentracija sulfata u ispitivanoj podzemnoj vodi se kreće u opsegu od 22 do 278 mg/l. Prostorni raspored srednjih koncentracija sulfata prikazan je na slici 4.18e. Na delu gde se nalaze bunari koji crpe rečni obalski filtrat izražene su oksido-redukcione reakcije. Vrednosti izotopskih potpisa $\delta^{34}\text{S}$ u Pb-23n i Pb-25n su najniže od ostalih merenih vrednosti (slika 4.33). Za koncentraciju sulfata prema izračunatim Pirsonovim koeficijentima korelacije (tabela 4.15) evidentirana je značajna linerna korelacija sa ostalim parametrima indikatorima antropogenog uticaja O_2 , NO_3^- , Cl^- , B, Na i κ (slika 4.22).

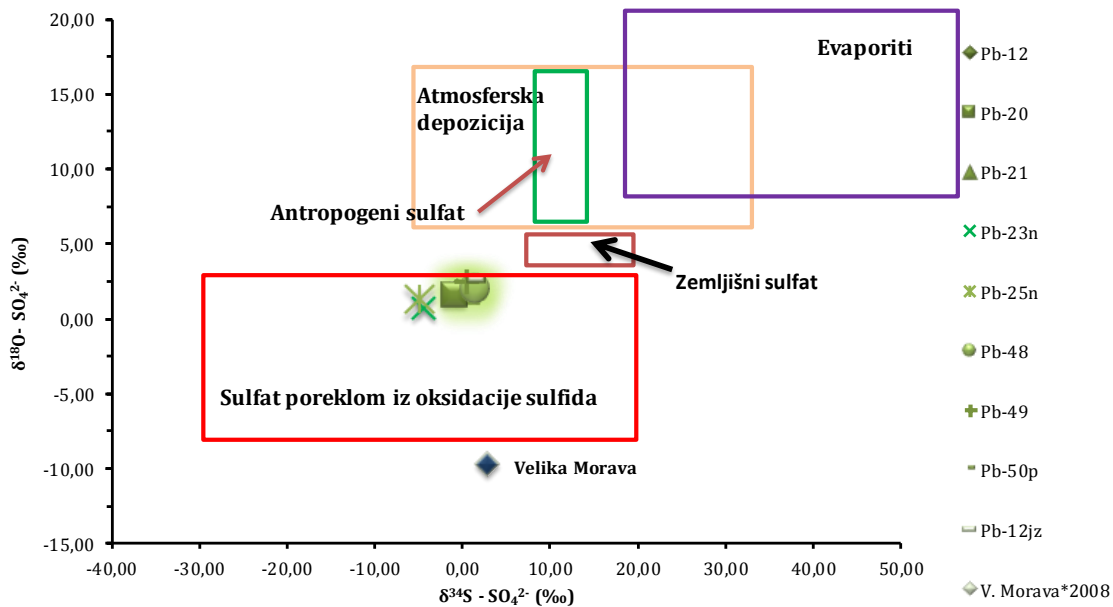
Na ispitivanom lokalitetu sprovedene su izotopske analize sulfata na 9 pijezometara: Pb-12, Pb-20, Pb-21, Pb-23n, Pb-25n, Pb-48, Pb-49, Pb-50p i Pb-12jz. Vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ su se kretale u opsegu -4,87 do +1,53 ‰; dok su vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ bile u opsegu +0,70 do +2,60‰. Robertson i Aravena (1998) u svojim istraživanjima pokazuju da je vrednost ^{34}S karakteristična za SO_4^{2-} iz kanalizacionog efluenta +7,6‰, dok je ^{18}O iz SO_4^{2-} +6,1‰. Sapuni i deterdženti sadrže značajne količine sulfata sa $\delta^{34}\text{S}$ vrednostima oko +1‰ (Mayer, 2005). U istraživanjima Moncastera i sar., (2000) antropogeni sulfat je imao vrednosti ^{34}S +2,5 ‰. U industrijalizovanim zemljama, veći deo sulfata iz atmosferske depozicije je antropogenog porekla sa $\delta^{34}\text{S}$ vrednostima između -1 i +6 ‰ (Alewell i sar., 2000; Jedrysek i sar., 2000; Górká i sar., 2008). $\delta^{18}\text{O}$ ‰ vrednosti atmosferskog sulfata zavise od oksidacionih uslova u atmosferi i $\delta^{18}\text{O}$ se nalazi u rasponu +5 i +17‰.

Kvantifikovan izotopski potpis sulfata se nalazi u opsegu sulfata poreklom iz oksidacije sulfida (slika 4.32). Oksidacijom pirita, raste kiselost sredine (hidrogenizacija sredine), što uzrokuje rastvaranje karbonatnih minerala i povećanje koncentracije DIC. Blago povećanje kiselosti, sniženje pH vrednosti, uočljivo je za deo područja koji karakterišu više koncentracije kiseonika (zaleđe) (slika 4.23). Frakcionacija tokom procesa oksidacije pirita do sulfata je beznačajna, stoga se pojava ovog procesa potvrđuje skoro identičnim (uglavnom negativnim) vrednostima izotopa sumpora u sulfatima i sumpora iz pirita (Moncaster i sar., 2000). Ukoliko se pojavljuje proces sulfat redukcije, smanjenje koncentracije sulfata je praćeno obogaćenjem preostalih sulfata težim izotopom ^{34}S , gde izotopski potpis preostalih sulfata iznosi do +30‰ (Bottrell i sar., 2000). Izotopski potpis sulfata može biti modifikovan, pored procesa frakcionacije tokom sulfat-redukcije i prihranjivanjem akvifera vodom koja je pod antropogenim uticajem, koji je okarakterisan višim vrednostima $\delta^{34}\text{S}$, što je slučaj na ispitivanom području.

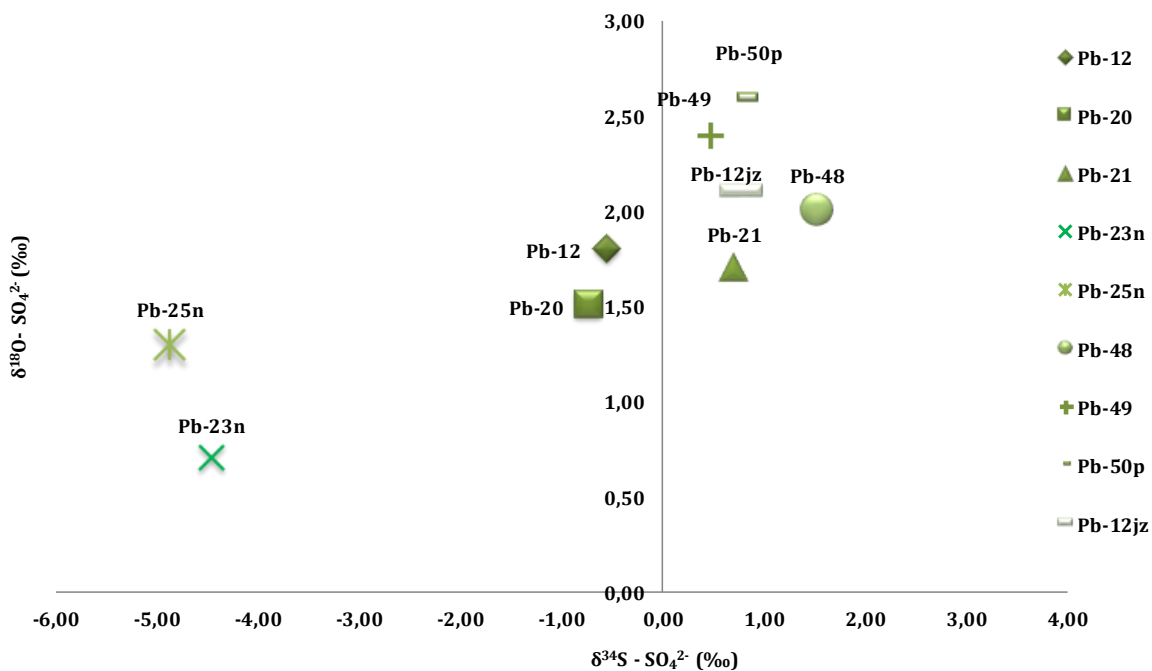
U istraživanjima sprovedenim analizama izotopa sulfata na području izvorišta Ključ u 2008. godini od strane Miljević i sar. (2012), opseg izotopa sumpora je bio nešto širi i zabeležene su pozitivnije vrednosti maksimuma (do +3‰, a 2018. godine +1,53‰). Izotopski potpis kiseonika je takođe bio pozitivniji u odnosu na rezultate iz 2018. godine. Kao izvori sulfata navedeni su: oksidacija

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

pedosferskog sumpora, jer je $\delta^{34}\text{S}$ u opsegu prethodno navedenom kao karakteričan za organski zemljišni sumpor (-4,4 do +5,0 ‰) (organskog sumpora $\delta^{34}\text{S}$ u opsegu -5,5 do -2 ‰; $\delta^{18}\text{O}$ u opsegu -10 do -9,3 ‰) i litogenog sumpora (pirita).

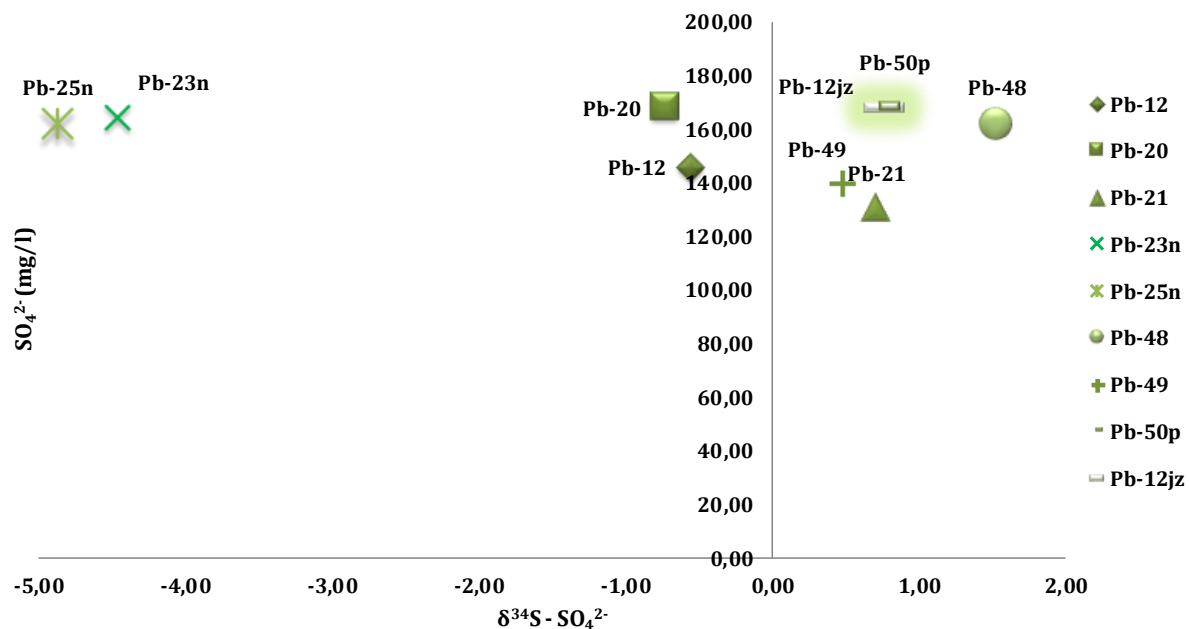


Slika 4.32 Odnos izotopa sulfata sa karakterističnim potpisima različitih izvora 2018. god na području izvorišta Ključ



Slika 4.33 Odnos stabilnih izotopa sumora i kiseonika u sulfatima (2018. godina)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.34 Odnos stabilnih izotopa sumpora $\delta^{34}\text{S}$ i koncentracije sulfata (2018. godina)

Na slikama 4.33 i 4.34 uočavaju se izdvojene tri grupe sa sličnim vrednostima. Prvu grupu čine pijezometri koji su u zaleđu i imaju najpozitivnije vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$: Pb-48, Pb-50p i Pb-12jz. Prostorno dalje od zaleđa prema reci, nalazi se sledeća grupa pijezometara Pb-20 i Pb-12, koji imaju niže vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ a iste koncentracije (slika 4.34). Kako je u pitanju prostor sa visokim koncentracijama kiseonika, proces frakcionacije tokom redukcije sulfata, kao uzrok obogaćenja težim izotopom ^{34}S , može biti isključen kao potencijalni uticaj. Ukoliko proces frakcionacije nije uzrok promene izotopskog potpisa, (obogaćenja/osiromašenja izotopa), znači da drugi izvor sulfata počinje da se javlja i da dopunjuje vrednost koncentracije sulfata koja se snižava usled razblaženja antropogenog uticaja iz zaleđa (oksidacija sulfida). U trećoj grupi se nalaze izdvojeni pijezometri koji se (od objekata uzorkovanih za analizu $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$) prostorno nalaze najbliže reci i koje odlikuju najniže vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$. Pb-25n i Pb-23n su najbliže reci, imaju iste koncentracije sulfata, a najniže vrednosti $\delta^{34}\text{S}$. Navedeni pijezometri su prema prethodno sprovedenoj analizi, pod uticajem infiltracije vode sa površine terena, pri čemu najnegativnije vrednosti ukazuju da sulfat uz reku potiče iz oksidacije pirita, a kiseonik za oksidaciju je dominantno poreklom iz vode.

Izotopska analiza pokazala je da NO_3^- vodi poreklo od nitrifikacije amonijum jona, poreklom iz neprečišćenih kanalizacionih voda i/ili stajnjaka. Za objekte koji su bliže reci (dalje od antropogenog uticaja) evidentan je efekat pojave amonijum jona zajedno sa povišenim vrednostima pH, što ukazuje na hidrolizu ureje i infiltraciju sa površine terena, od primene ureje u poljoprivrednoj proizvodnji. Koncentracioni nivoi sulfata su povišeni na čitavom području i iako su njihove koncentracije slične, izotopski potpis ukazuje na prevalenciju različitih uticaja.

4.2.4 Rezultati analize porekla i procesa transformacije azotnih jedinjenja na Kovin-Dubovcu

Izražena intenzivna višedecenijska poljoprivredna proizvodnja, koncentracije nitrata ispod i oko limita detekcije (iako su podzemne vode na 2-4 m ispod površine terena), uz predloženu buduću namenu ovog područja za potencijalno regionalno izvorište, ukazali su na značaj ispitivanja sudbine i porekla azotnih jedinjenja na ovom području. Za statističku obradu podataka odabrani su parametri od značaja za transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama: pH, Eh, O₂, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, Fe²⁺, Fe_{uk}, SO₄²⁻, H₂S TOC, B, Na i Cl. Analizirani su fizičko-hemijski i mikrobiološki parametri kvaliteta podzemne vode za 33 objekta (bunara i pijezometra).

Statističkom obradom podataka obuhvaćeni su rezultati koji su dobijeni različitom frekvencijom uzorkovanja u periodu od 2010-2018. godine, za objekte: B-19/d-2*, B-19/p-2*, B-19/d-2, B-19/P-2, B-19/P-1, B-19 u blizini kanala B-I-I; B-16/P-1, Bp-16 u blizini kanala B-I-II; B-12/d-2, B-12/p-2, B-12/P-1, Bp-12V-I-I; Bp-17D-I; B-5/pz-3G-I; Bp-5G-I; Bp-20 B-I-III-I; Bp-25 D-I-I; Bp-64 D-I-I; B-64/P-1 D-I-I; Bp-9 G-I-I; Bp-13 V-I; Bp-24 V-I-I; Bp-2 V-I-I; Bp-10 D-I-I; Bp-11 D-I-I; Bp-16 D-I-I; Bp-20 D-I-I; Bp-24D-I-I; Bp-2 B-I-III-II; Bp-4 B-I-III; Bp-5 B-I-III-I; Bp-7 B-I-III-I; Bp-54 D-I-I (tabela 4.20). Položaj je prikazan na slikama 3.11 i 4.35.

Na području Kovin-Dubovac se odvija intenzivna poljoprivredna proizvodnja sa prosečnom količinom azota koji se putem mineralnih đubriva aplikuje po hektaru godišnje od oko 100 kgN/ha. Na delu područja koji je predmet sprovedenih istraživanja nema većih naselja, kao ni industrijske proizvodnje, čiji bi se uticaj na kvalitet podzemne vode usled postojanja slabopropusne povlate i anoksičnih uslova mogao smatrati značajnim. Ispitivanja kvaliteta podzemne vode na ovom području pokazala su da je u pitanju anoksična sredina sa niskom koncentracijom rastvorenog kiseonika, niskom vrednošću redoks potencijala i sa povišenim koncentracijama amonijum jona i gvožđa (Fe²⁺ i ΣFe) (tabela 4.19 i 4.20). Rezultati sprovedenih BART testova kategorišu ovaj akvifer kao reduktivan-anoksičan, sa dominantnim reakcijama fermentacije, redukcije Fe³⁺ jona i sporadičnom denitrifikacijom, sa veoma visokim potencijalom za sulfat-redukciju na određenim lokacijama (slika 4.41) (IJČ, 2013; Perović i sar., 2017c). Na osnovu broja predvidljivih aktivnih ćelija (p.a.c/ml) i vrste reakcije u HAB testovima (heterotrofne aerobne bakterije), područje je okarakterisano kao bogato organskim ugljenikom koji se mineralizuje uglavnom anaerobno. Prosečna vrednost rastvorenog kiseonika za čitav lokalitet je oko 0,12 mg/l. Koncentracija amonijum jona se kreće u opsegu od 0,01 do 4,70 mgN/l, a koncentracija nitratnog azota usled redukcionih uslova je uglavnom neznatna. Za Kovin-Dubovac, koncentracija As je ispod limita kvantifikacije. Arsen je detektovan samo na dva lokaliteta. U povišenoj koncentraciji od 133 µg/l u objektu Bp-2 (B-I-III-II), pri čemu je određena visoka koncentracija Fe_{uk} = 18,5 mg/l i Fe²⁺ = 2,4 mg/l, gde je i pH vrednost niža u odnosu na ostale objekte i iznosi pH=6,84. U B-12/p-2 (V-I-I) As je detektovan u koncentraciji od 22,3 µg/l. Uočene karakteristike mogu ukazati da je uzorkovana podzemna voda pod uticajem podzemnih voda drugog porekla u odnosu na ostale pijezometre ili potencijalno indikovati da je područje oko Bp-2 (B-I-III-II) mesto rastvaranja (arseno)pirita. Koncentracije B su retko kvantifikovane, stoga B nije uključen u analizu.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 4.19 Tabela deskriptivne statistike za odabrane pijezometre i bunare na području Kovin-Dubovca u periodu 2010-2018. godine

	pH	κ	Eh	O ₂	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	TOC	Na	Ca	
<i>Jedinica</i>	/	μS/cm	mV	mg/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
<i>Br. Podataka</i>	142	147	134	140	142	143	147	145	109	143	142	143	
<i>Sr. Vredn.</i>	7,32	625,03	97,95	0,12	0,83	0,22	21,41	20,05	0,10	2,38	22,01	79,99	
<i>Medijan</i>	7,30	551,00	87,71	<0,1	0,62	0,10	18,10	6,80	0,01	2,22	19,43	72,13	
<i>Std. Devijacija</i>	0,34	208,34	68,92	0,27	0,77	0,34	17,95	31,02	0,47	1,19	13,68	38,34	
<i>Opseg</i>	1,60	824,00	0	2,35	4,69	2,59	127,30	156,00	4,16	8,60	92,70	234,81	
<i>Minimum</i>	6,68	367,00	177,50	<0,1	0,01	0,03	0,90	<2,00	<0,02	<1,0	3,71	21,31	
<i>Maksimum</i>	8,28	1191,00	336,60	2,35	4,70	2,62	128,20	157,00	4,17	9,20	96,41	256,12	
<i>Perc.</i>	25	7,10	478,00	64,04	<0,1	0,24	0,05	16,30	2,01	0,01	1,54	14,20	57,92
	50	7,30	551,00	87,71	<0,1	0,62	0,10	18,10	6,80	0,01	2,22	19,43	72,13
	75	7,55	722,00	115,50	0,13	1,36	0,22	20,50	21,12	0,03	2,90	25,29	90,67

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

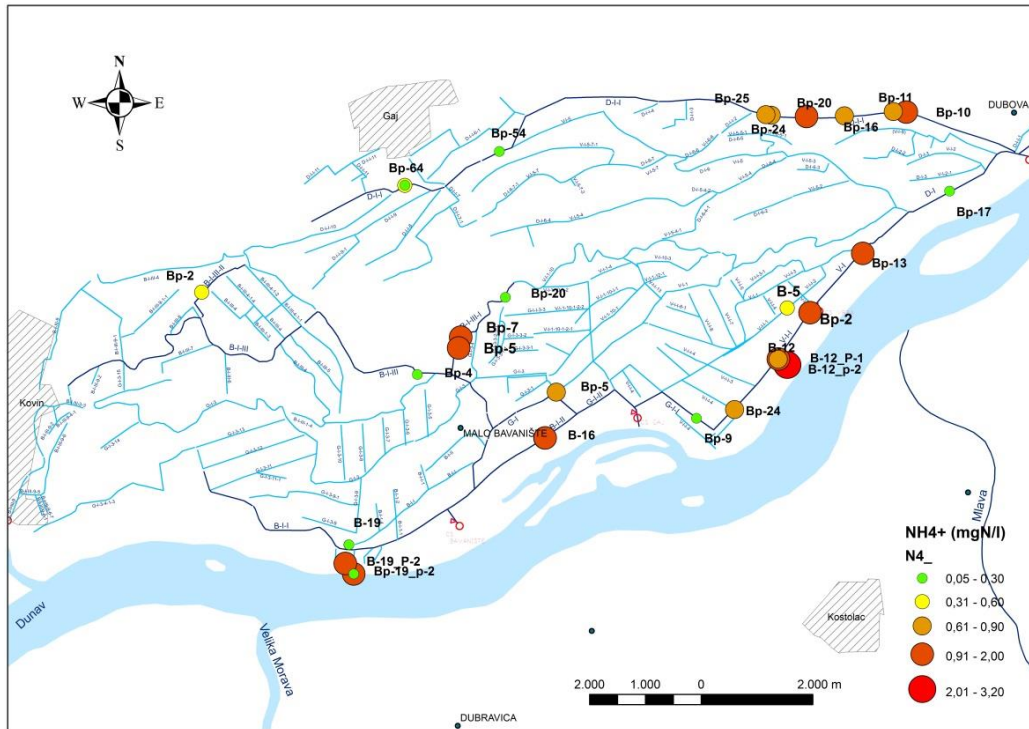
Tabela 4.20 Prosečne vrednosti odabranih parametara kvaliteta podzemne vode na području Kovin-Dubovac u periodu 2010-2018. godine

Profil Jedinica	Kanal	pH /	Eh mV	O ₂ mg/l	NH ₄ ⁺ mgN/l	NO ₃ ⁻ mgN/l	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	H ₂ S mg/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe _{uk} mg/l	Na mg/l	TOC mg/l	Ca mg/l
<i>Bp-19/d-2*</i>	B-I-I	7,53	137,46	<0,1	0,07	0,38	19,44	19,36	<0,02	0,07	0,15	14,19	1,76	72,48
<i>Bp-19/p-2*</i>	B-I-I	7,28	115,41	0,16	1,47	0,14	17,18	10,35	<0,02	0,19	0,22	12,08	2,44	78,04
<i>B-19/P-2</i>	B-I-I	7,14	193,03	<0,1	1,35	0,06	18,32	17,43	0,02	0,15	0,27	19,20	1,95	66,87
<i>B-19/P-1</i>	B-I-I	7,45	198,19	0,30	0,21	0,27	17,18	17,15	<0,02	0,06	0,07	14,83	1,11	58,68
<i>B-19</i>	B-I-I	7,45	186,65	0,41	0,05	0,34	16,23	18,59	<0,02	0,07	0,08	15,57	1,36	60,52
<i>B-16/P-1</i>	B-I-I	6,93	105,53	<0,1	1,48	0,33	18,83	109,93	<0,02	2,36	5,21	27,74	3,44	189,75
<i>B-16</i>	B-I-II	6,99	72,99	0,10	1,30	0,27	21,38	93,24	0,02	2,23	2,35	20,61	3,57	157,74
<i>B-12/d-2</i>	V-I-I	7,39	92,67	<0,1	3,14	0,05	17,83	2,41	<0,02	1,20	1,96	12,41	2,21	56,78
<i>B-12/p-2p</i>	V-I-I	7,44	96,97	<0,1	2,00	0,06	17,73	6,89	<0,02	1,10	1,63	13,72	2,04	59,07
<i>B-12/P-2</i>	V-I-I	7,27	97,18	<0,1	2,03	0,73	17,59	4,82	<0,02	1,61	2,88	17,94	2,21	75,43
<i>B-12/P-1</i>	V-I-I	7,20	134,39	0,43	0,81	0,11	18,52	1,86	0,05	2,42	3,70	16,65	2,49	70,98
<i>B-12</i>	V-I-I	7,42	79,28	0,10	1,36	0,10	20,50	2,77	0,02	2,88	4,08	16,81	2,80	70,28
<i>Bp-17</i>	D-I	7,53	71,48	<0,1	0,19	0,16	16,93	3,83	0,02	1,63	3,23	19,68	2,44	71,11
<i>B-5/pz-3</i>	G-I	7,22	80,73	1,48	0,46	0,17	27,49	6,08	<0,02	2,00	2,17	38,21	2,86	99,86
<i>Bp-5</i>	G-I	7,38	57,30	<0,1	0,73	0,17	76,54	12,89	0,75	1,57	2,63	53,06	3,13	70,76
<i>Bp-20</i>	B-I-III-I	7,66	120,65	0,21	0,25	0,22	9,71	23,00	0,39	0,32	0,41	41,31	2,31	40,93
<i>Bp-25</i>	D-I-I	7,62	91,90	<0,1	0,65	0,16	2,18	3,87	0,03	1,10	1,84	15,06	1,62	61,89
<i>Bp-64</i>	D-I-I	7,40	65,66	0,10	0,38	0,13	48,61	81,41	0,02	2,24	3,29	30,65	1,57	141,13
<i>B-64/P-1</i>	D-I-I	7,04	99,86	<0,1	0,28	0,03	30,10	76,40	<0,02	0,27	0,41	28,59	1,45	213,38
<i>Bp-9</i>	G-I-I	7,25	71,78	0,14	0,24	0,36	26,68	2,83	0,03	2,84	4,31	29,36	2,69	85,79
<i>Bp-13</i>	V-I	7,14	75,79	<0,1	1,25	0,21	16,05	1,88	0,02	2,60	4,67	17,93	3,57	97,11

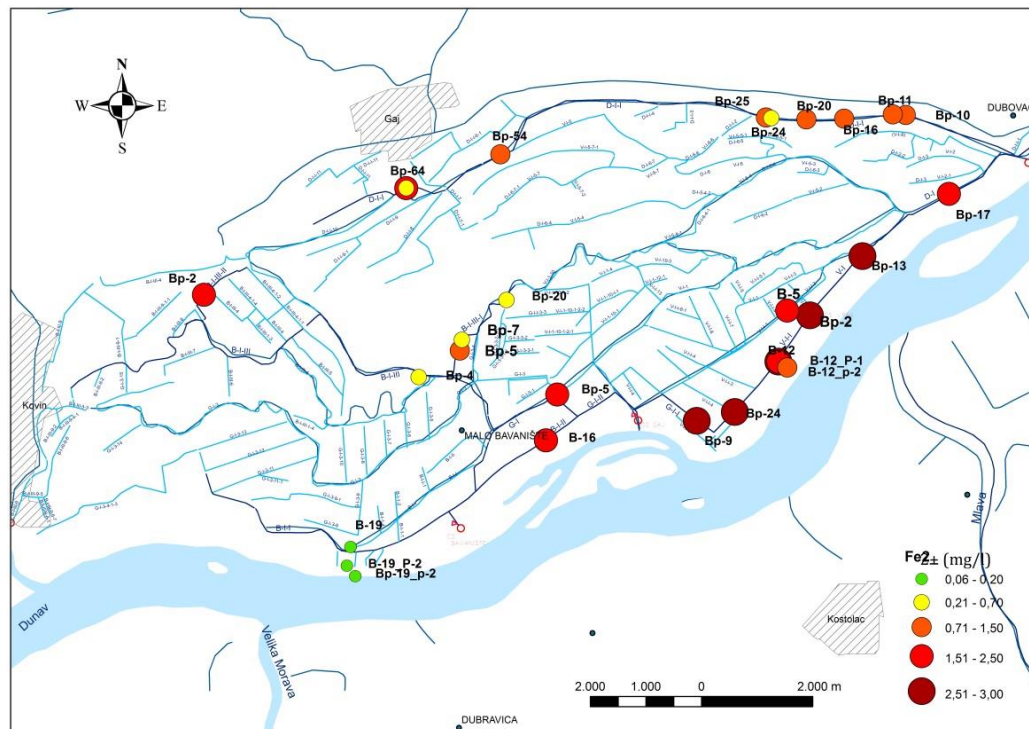
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Profil Jedinica	Kanal	pH /	Eh mV	O ₂ mg/l	NH ₄ ⁺ mgN/l	NO ₃ ⁻ mgN/l	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	H ₂ S mg/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe _{uk} mg/l	Na mg/l	TOC mg/l	Ca mg/l
<i>Bp-24</i>	V-I-I	7,42	71,18	<0,1	0,83	0,22	18,63	5,94	0,02	2,73	3,55	19,45	1,87	72,27
<i>Bp-2</i>	V-I-I	7,13	95,86	0,10	1,33	0,13	19,81	4,04	0,03	2,67	3,97	18,05	3,52	89,61
<i>Bp-10</i>	D-I-I	6,68	53,44	0,29	0,99	0,15	5,30	2,90	0,02	1,34	1,27	3,71	2,11	40,26
<i>Bp-11</i>	D-I-I	6,91	9,60	0,18	0,84	0,35	2,79	2,01	0,02	0,84	2,31	3,76	1,35	44,27
<i>Bp-16</i>	D-I-I	7,13	54,77	0,13	0,88	0,20	2,62	2,68	0,02	1,21	1,49	4,07	1,63	45,50
<i>Bp-20</i>	D-I-I	7,01	64,35	0,25	1,39	0,32	2,12	2,46	0,02	1,30	1,72	7,30	2,00	47,37
<i>Bp-24</i>	D-I-I	7,03	64,15	0,21	0,82	0,21	2,85	2,90	0,02	0,52	1,31	4,10	1,60	42,11
<i>Bp-2</i>	B-I-III-II	6,84	27,49	0,22	0,49	0,13	10,32	2,50	0,02	2,42	18,48	28,25	3,90	89,31
<i>Bp-4</i>	B-I-III	7,30	212,67	0,55	0,28	0,18	14,56	8,90	0,02	0,39	0,89	28,70	6,99	51,03
<i>Bp-5</i>	B-I-III-I	6,82	29,87	0,26	0,92	0,16	18,64	41,81	0,40	0,82	1,49	30,09	3,03	56,50
<i>Bp-7</i>	B-I-III-I	7,09	9,56	0,25	1,96	0,13	14,73	71,16	0,56	0,65	0,79	22,70	3,03	73,73
<i>Bp-54</i>	D-I-I	7,18	63,09	0,20	0,23	0,14	5,75	2,01	0,02	0,82	1,01	7,44	1,26	41,62

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.35 Prosečne vrednosti koncentracija amonijum jona na odabranim reprezentativnim lokalitetima na Kovin-Dubovcu 2010-2018. godine



Slika 4.36 Prosečne vrednosti koncentracija Fe^{2+} jona na odabranim reprezentativnim lokalitetima na Kovin-Dubovcu 2010-2018. godine

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

U cilju utvrđivanja da li postoje korelacije između odabranih parametara, primenjena je faktorska analiza-analiza glavnih komponenti i klaster analiza. Odabrani su parametri čije promene koncentracija indikuju odvijanje pojedinih procesa transformacije ili poreklo N jedinjenja: pH, Eh, NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2S , Fe^{2+} , Fe_{uk} , Na, TOC, Ca. Bazirano na kriterijumu najjediničnog korena, izdvojena su četiri faktora (PC1-PC4) (tabela 4.21 i tabela 4.22) koji objašnjavaju skoro 70% ukupne varijanse parametara.

Tabela 4.21 Procenat ukupno objašnjene varijanse

Ukupna objašnjena varijansa							
Faktor	Početna vredn. karakterističnog korena			Izdvojena kvadrirana faktorska zasićenja			Rotirana kvadrirana zasićenja
	Ukupno	% Varijanse	Kumulativno %	Ukupno	% Varijanse	Kumulativno %	Ukupno
PC1	2,921	24,340	24,340	2,921	24,340	24,340	2,454
PC2	2,426	20,216	44,556	2,426	20,216	44,556	2,140
PC3	1,532	12,764	57,320	1,532	12,764	57,320	2,072
PC4	1,393	11,605	68,926	1,393	11,605	68,926	2,008

Tabela 4.22 Matrica sklopa

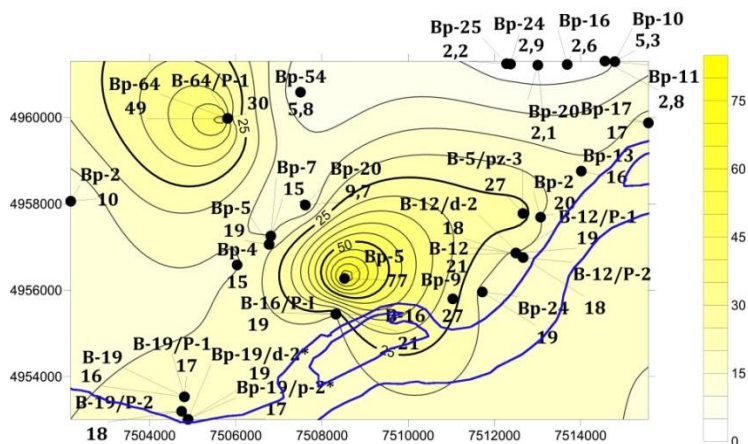
	pH	Eh	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2S	Fe^{2+}	Fe_{uk}	Na	TOC	Ca
PC1				0,709		0,942			0,792		
PC2							0,768	0,848		0,657	
PC3					-0,864						-0,913
PC4	0,584	0,853	-0,574								

Prvi izdvojeni faktor (PC1), objašnjava 24,34 % ukupne varijanse i pokazuje značajnu linearnu korelaciju između koncentracija: Na, Cl^- i H_2S (slika 4.37). Uzimajući u obzir da je u pitanju reduktivna sredina, ovaj faktor se može posmatrati kao indirektna korelacija sulfata, natrijuma i hlorida. Poreklo ovog faktora može biti autohtono, geološko ali i antropogeno. Alohtoni i antropogeni izvor simultanog, lineranog porasta može biti spiranje sa poljoprivrednih površina, upliv kanalizacione vode, ili primena stajnjaka. Doprinos objašnjenju autohtonog porekla uočenih korelacija u okviru PC1 je treći izdvojeni faktor, PC3, koji objašnjava 12,76% korelacije i pokazuje linearno smanjenje koncentracije Ca^{2+} i SO_4^{2-} . Ovaj faktor opisuje da je prvobitno generisan sulfat, (potencijalno poreklom iz oksidacije sulfida/pirita). Oksidacijom pirita (najverovatnije sa Fe^{3+} , jer je sredina bogata gvožđem) nastaje sulfat i raste kiselost sredine. U rastvoru podzemne vode snižene pH vrednosti postaje puferovan, rastvaranjem karbonata u podzemlju, što rezultira pojavom Ca^{2+} u podzemnoj vodi. Sa uspostavljanjem redukcionih uslova generisani sulfat se redukuje, nastaju sulfidi koji precipitiraju u reakciji sa Fe^{2+} i dolazi do sorpcije Ca. Drugi izdvojeni faktor opisuje 20,22% ukupne varijanse parametara i pokazuje lineranu korelaciju između: Fe^{2+} , Fe_{uk} i TOC, ukazujući na zajedničko autohtono poreklo (slika 4.38). Ispitivani lokalitet se nalazi u donjem doku Dunava, gde je reka nižeg protoka, pri čemu donosi i taloži sitan nanos, u okviru koga se nalaze istaložene gline,

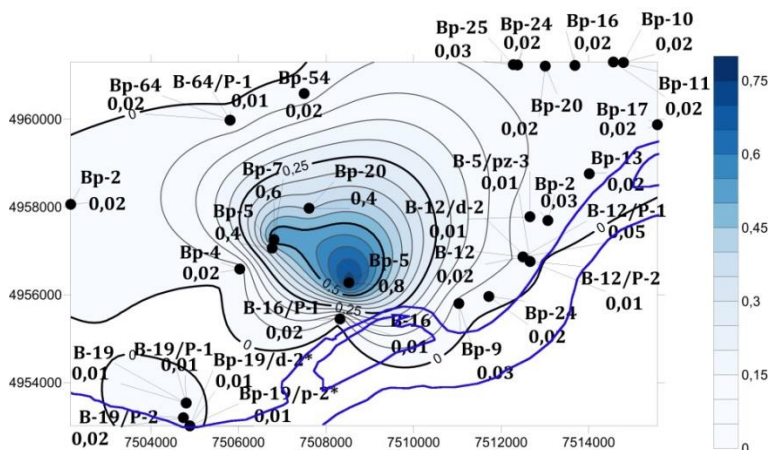
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

TOC i metali nižih oksidacionih stanja (Dimkić i sar., 2011; Dimkić, 2012). Potvrda navedenih činjenica, može se uočiti i razmatranjem podataka o koncentraciji gvožđa u sedimentu Dunava na toku kroz Srbiju (prilog 6). Oksidacija organske materije, koja je takođe ovde zastupljena u povišenoj koncentraciji, dovodi do snižavanja pH, Eh i stvaranja redukcionih uslova, koji podstiču redukciju Fe^{3+} i mobilizaciju redukovanog rastvorljivog oblika Fe^{2+} . Oksidacija organske materije može uzrokovati i oslobađanje amonijum jona (mineralizacija organske materije, poglavlje 2.2.3), koji je zastupljena u povišenoj koncentraciji na prvoj drenažnoj liniji, gde i gvožđe (ΣFe). Četvrti izdvojeni faktor, PC4, objašnjava 11,61% ukupne varijanse i pokazuje inverznu linearnu vezu između pH i Eh sa jedne i koncentracije amonijum katjona sa druge strane (slika 4.39). Uočena inverzna veza, potvrđuje prethodno objašnjeni faktor, da u određenom broju uzoraka gde raste koncentracija amonijum jona, opada pH (raste kiselost sredine-razgrađuje se organska materija) i redoks potencijal (raste anoksičnost). Uočena korelacija se može objasniti i odvijanjem procesa denitrifikacije u zaleđu, pri čemu dolazi do blagog porasta pH vrednosti i smanjenja koncentracije NH_4^+ , jer se odvija gubitak azota u gasovitom obliku (N_2 , N_2O). Ovaj faktor može ukazati da na delovima druge i treće drenažne linije dominiraju uslovi za denitrifikaciju, stoga se deo azota uklanja (na tim lokacijama, manja je konc. TOC, manje izražena anoksičnost i nema generisanih sulfida-inhibitora denitrifikacije). Na prvoj drenažnoj liniji, visoka konc. TOC i $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$ ukazuju na ispunjenost uslova za odvijanje procesa DNRA i konzervaciju dela azota u obliku NH_4^+ , dok drugi deo verovatno potiče iz mineralizacije organske materije.

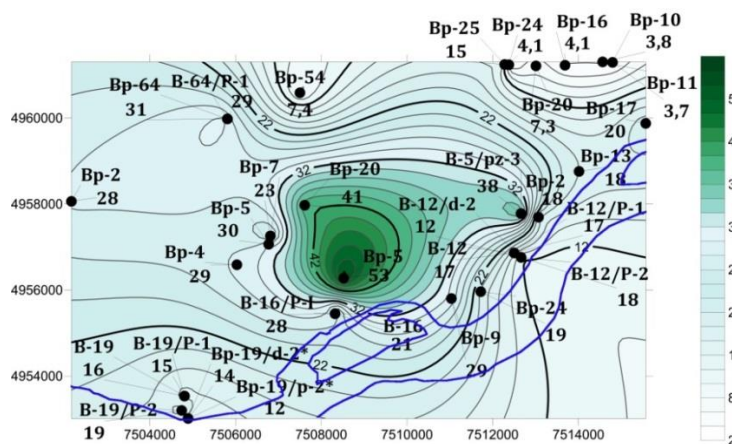
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



a) Cl⁻ (mg/l)



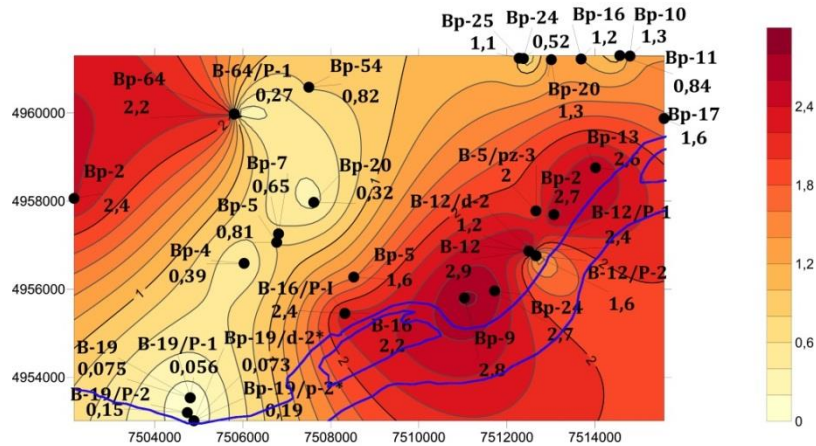
b) H₂S (mg/l)



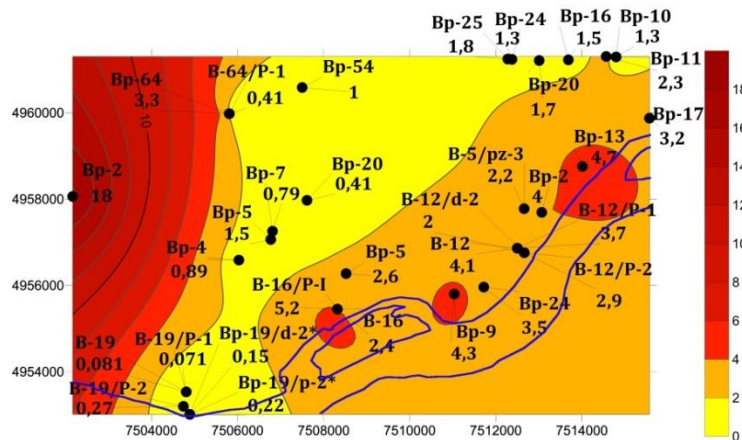
c) Na (mg/l)

Slika 4.37 Prostorni koncentracijski gradijenti parametara koji su povezani u okviru prvog faktora (PC1) za Kovin-Dubovac (prosečne koncentracije u periodu 2010-2018.godine; plavim linijama označen je Dunav)

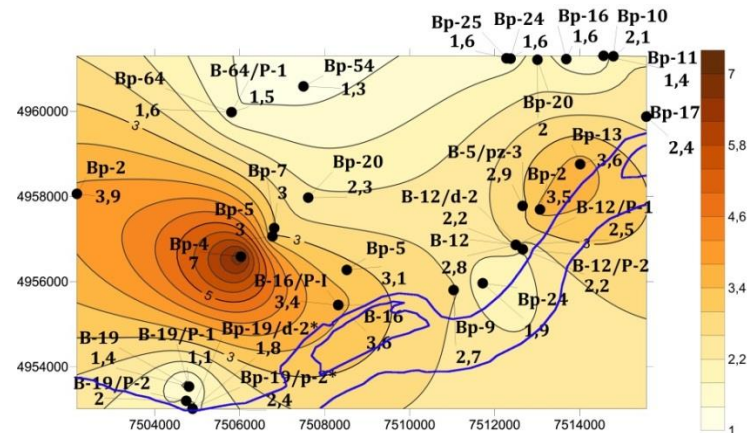
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



a) Fe²⁺ (mg/l)



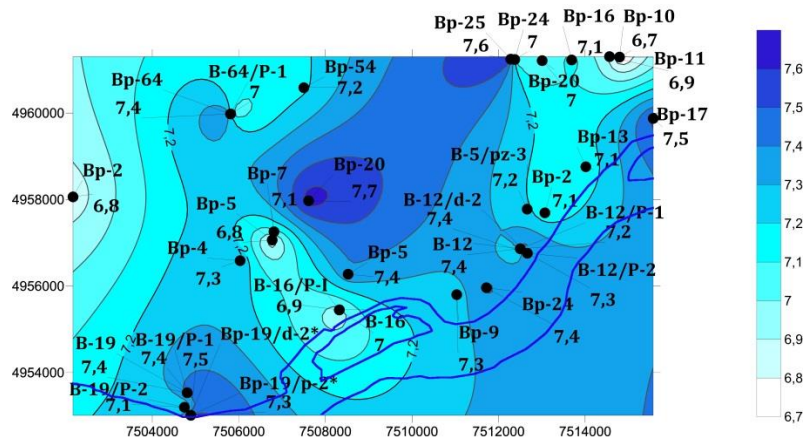
b) Fe_{uk} (mg/l)



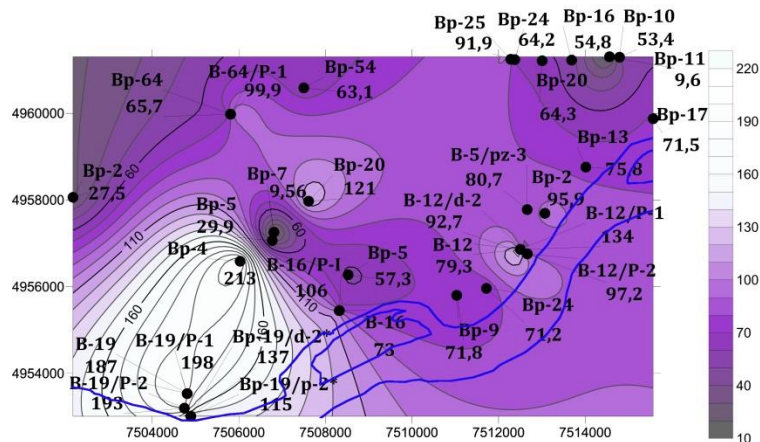
c) TOC (mg/l)

Slika 4.38 Prostorni koncentracioni gradijenti parametara koji su povezani u okviru drugog faktora (PC2) za Kovin-Dubovac a) Fe²⁺ (mg/l) b) Fe_{uk} (mg/l) c) TOC (mg/l) (prosečne koncentracije u periodu 2010-2018.godine; plavim linijama označen je Dunav)

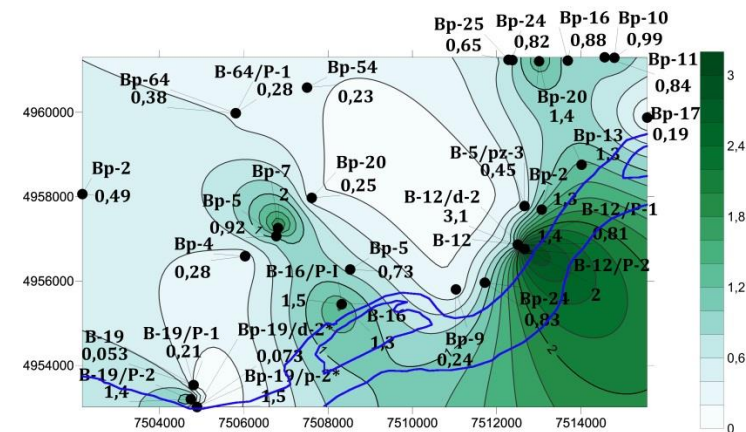
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



a) pH



b) Eh (mv)



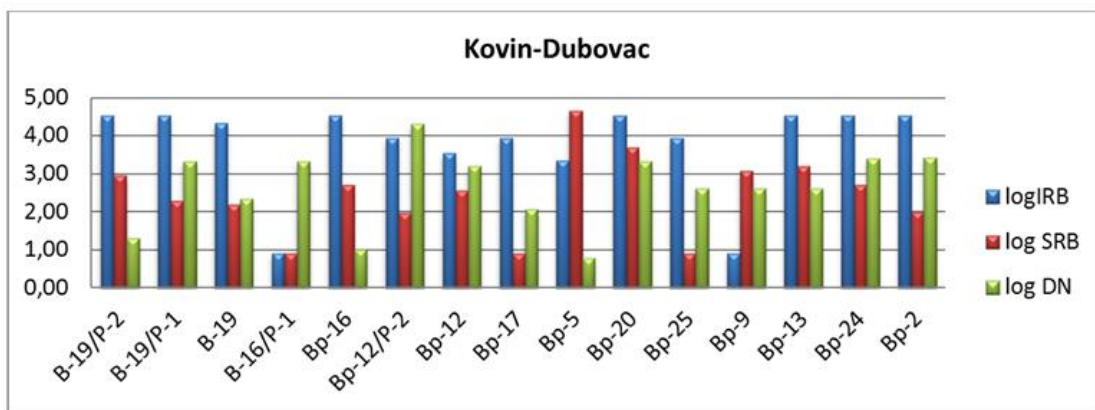
c) NH_4^+ (mgN/l)

Slika 4.39 Prostorni koncentracioni gradijenti parametara koji su povezani u okviru četvrtog faktora (PC4) za Kovin-Dubovac a) pH b) Eh (mv) c) NH_4^+ (mgN/) (prosečne koncentracije u periodu 2010-2018.godine; plavim linijama označen je Dunav)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.40 Hidroizopijeze na ispitivanom delu drenažnog sistema Kovin-Dubovac



Slika 4.41 Vrednosti BART testova na području Kovin-Dubovac (log p.a.c./ml)

Sprovedena je klaster analiza, koja je grupisala ispitivane objekte, prema četiri izdvojena faktora, od čega su prikazani klasteri prema drugom (PC2) i četvrtom (PC4) faktoru, koji se smatraju najznačajnijim za objašnjenje porekla i sudbine azotnih jedinjenja na Kovin-Dubovcu. U tabeli 4.23 su prikazani objekti koji su izdvojeni prema sličnosti koncentracija parametara za koje je analiza glavnih komponenti pokazala da postoji značajna linearna korelacija.

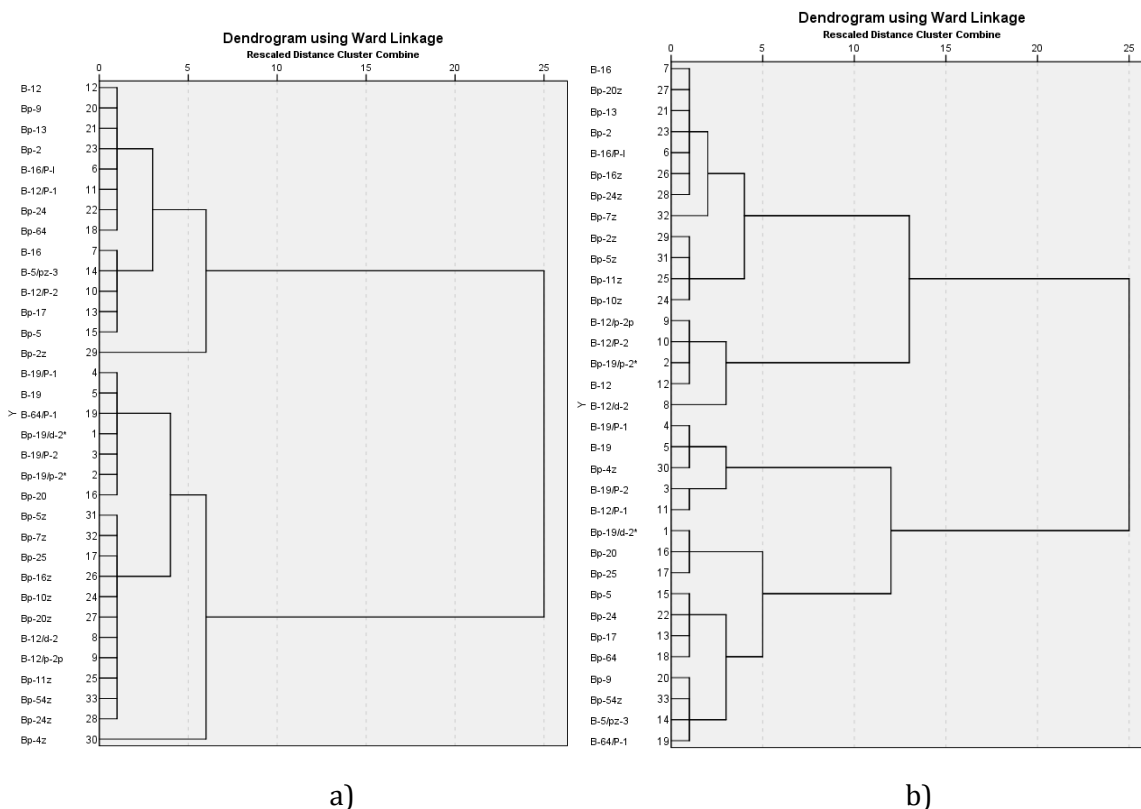
Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 4.23 Prosečne vrednosti parametara u objektima grupisanim u klasterne prema PC2 na području Kovin-Dubovac

Klaster	Objekat	Prosečne koncentracije parametara po objektima grupisanim prema drugom faktoru PC2		
		Fe ²⁺ mg/l	Fe _{uk} mg/l	TOC mg/l
I	B-12 i B-12/P-1 sa kanala V-I-I, Bp-9 sa G-I-I, Bp-13 V-I, Bp-2 i Bp-24 sa V-I-I, B-16/P-1 B-I-II, Bp-64 sa D-I-I	2,24 – 2,88	3,29 – 5,21	1,57 – 3,57
II	B-16 B-I-II, B-12/p-2 V-I-I, Bp-17 D-I, B-5/pz-3 i Bp-5 G-I	1,57 – 2,23	2,17 – 3,23	2,21 – 3,57
III	Bp-2 B-I-III-II	2,42	18,48	3,90
IV	B-19/p-1, B-19, Bp-19/d-2*, B-19/P-2, Bp-19/p-2* B-I-I, B-64/P-1 D-I-I, Bp-20 B-I-III-I	0,06 – 0,32	0,07-0,41	1,11 - 2,44
V	Bp-5, Bp-7 B-I-III-I, Bp-25 D-I-I, Bp-16, Bp-10 i Bp-20 D-I-I, B-12/p-2p, Bp-12/d-2 sa V-I-I, Bp-11, Bp-54 i Bp-24 sa D-I-I	0,52 – 1,34	0,79 – 2,31	1,26 – 3,03
VI	Bp-4 B-I-III	0,39	0,89	6,99

Klaster analizom prema drugom izdvojenom faktoru, PC2, grupisani su objekti sa sličnim srednjim vrednostima koncentracija za koje je primenjena faktorska analiza pokazala značajnu linearnu korelaciju: Fe²⁺, Fe_{uk} i TOC (tabela 4.23, slika 4.38). U prvom klasteru grupisani su objekti, uglavnom sa prve drenažne linije, koji imaju najviše koncentracione nivoe Fe²⁺ i Fe_{uk}. U drugom klasteru dendograma grupisani su objekti, uglavnom sa prve drenažne linije, koji takođe imaju visoke vrednosti koncentracije gvožđa ali nešto niže u odnosu na objekte iz prvog klastera i sličan opseg koncentracije TOC. U trećem klasteru je posebno izdvojen objekat Bp-2 zbog veoma povišenih vrednosti koncentracije gvožđa. Četvrti klaster čine objekti u kojima su koncentracije gvožđa i ukupnog organskog ugljenika najniže na čitavom području, što predstavlja centralni deo područja (slika 4.39). U petom klasteru grupisani su uglavnom objekti iz zaleđa, sa blago povišenim koncentracijama gvožđa i ukupnog organskog ugljenika. U šestom podklasteru izdvojen je jedan objekat zbog povišene koncentracije TOC.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.42 Dendrogram obejakata grupisanih prema a) faktoru PC2, b) faktoru PC4

Tabela 4.24 Prosečne vrednosti parametara u objektima grupisanim u klasterne prema faktoru PC4

Klaster	Objekat	pH	Eh	NH ₄ ⁺
		/	mV	mgN/l
I	B-16 i B-16/P-1 B-I-II, Bp-16 i Bp-20 D-I-I, Bp-13 V-I, Bp-2 i Bp-24 D-I-I	6,93 – 7,14	54,77 – 105,53	0,82 – 1,48
II	Bp-7 B-I-III-I	7,09	9,56	1,96
III	Bp-2 B-I-III-II, Bp-5 B-I-III-I, Bp-10 i Bp-11 D-I-I ,	6,68-6,91	9,60 – 53,44	0,49 – 0,99
IV	B-12, B-12/p-2p, B-12/P-2 V-I-I, Bp-19/p-2* B-I-I	7,27 – 7,44	79,28 – 115,41	1,36 – 2,03
V	B-12/d-2 V-I-I	7,39	92,7	3,14
VI	B-19/P-1 i B-19 B-I-I i Bp-4 B-I-III	7,30 – 7,45	186,65 – 212,67	0,05 – 0,28
VII	B-19/P-2 B-I-I i B-12/P-1 V-I-I	7,14-7,20	134,39 – 193,03	0,81 – 1,35
VIII	B-19/d-2* B-I-I, Bp-2 B-I-III-II, Bp-25 D-I-I	7,53 – 7,66	91,90-137,46	0,07-0,65
IX	Bp-5 G-I, Bp-17 D-I, Bp-24 V-I-I, i Bp-64 D-I-I	7,38 – 7,53	57,30 – 71,48	0,19 – 0,83

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

X	B-5/pz-3, B-64/P-1 D-I-I, Bp-9 G-I-I, Bp-54z D-I-I	7,04 – 7,22	63,09 – 99,86	0,23 – 1,33
---	--	-------------	---------------	-------------

Veliki broj podklastera izdvojenih u okviru četvrtog faktora upravo pokazuje kompleksnost objašnjenja fenomena procesa transformacije i porekla azotnih jedinjenja u anoksičnoj podzemnoj vodi. Klaster analiza prema četvrtom faktoru je izdvojila čak 10 klastera (tabela 4.24). U prvom, izdvojeni su objekti sa prve drenažne linije sa povišenim koncentracionim nivoima amonijum jona. Kao i za gvožđe, najviše koncentracije se uočavaju dominantno na prvoj drenažnoj liniji. U drugom i trećem klasteru grupisani su objekti iz zaleđa i sa sredine terena sa najnižom vrednošću pH i redoks potencijala. U šestom i sedmom klasteru povezani su objekti sa najvišom vrednošću redoks potencijala, dok su u osmom klasteru objekti sa najvišom pH vrednošću. Na delovima terena gde se može uočiti simultani trend porasta pH vrednosti i koncentracije NH_4^+ jona uz niže vrednosti standardnog elektrodnog potencijala postoji ispunjenost uslova za odvijanje procesa DNRA i hidrolizu nastalog amonijum-karbonata (što može usloviti blagi porast pH). Na delovima terena (centralni deo, bunari Bp-20 i Bp-5) gde je povišena koncentracija sulfida, proces DN je verovatno inhibiran.

4.2.4.1 Analiza izotopskih potpisa amonijaka i sulfata na Kovin-Dubovcu

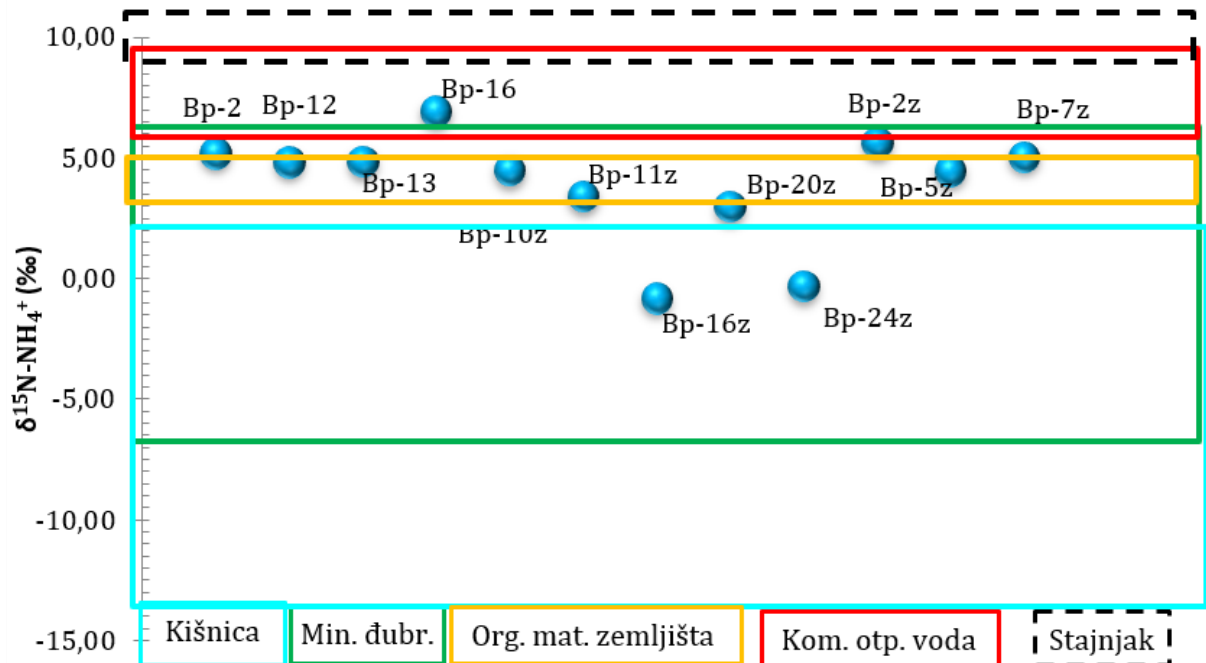
Izotopski potpis amonijum jona bilo je moguće odrediti samo u uzorcima u kojima su koncentracije amonijum jona iznosile približno 1 mgN/l. Ovaj uslov je bio ispunjen u podzemnoj vodi za dvanaest objekta: Bp-2, Bp-12, Bp-13 sa kanala V-I-I, Bp-16 sa B-I-II, Bp-10, Bp-11, Bp-16, Bp-20, Bp-24 sa D-I-I i Bp-2 sa B-I-III-II, Bp-5 i Bp-7 sa B-I-III-I. Kao indikatori porekla vode u bunarima razmatrane su hidroizopijeze (slika 4.40), nivoi vode u kanalima (slika 3.11), protok na crpnim stanicama (prilog 2), vodostaj Dunava (slika 3.11, prilog 1) i vrednosti koncentracionih nivoa Cl^- i κ (Tabela 4.20). Na udeo podzemne vode u ispitivanim bunarima prve drenažne linije dominantno utiče vodostaj Dunava. Prema dominantnom poreklu podzemne vode, moguće je izdvojiti tri celine, prva celina je prva drenažna linija, gde dominira prihranjivanje dunavskom vodom (bunari: Bp-2, Bp-12, Bp-13, Bp-16), druga celina je deo terena gde se prihranjivanje odvija na račun infiltracije vode iz pravca Deliblatske peščare (severoistočno) (Bp-10, Bp-11, Bp-16, Bp-20, Bp-24 sa kanala D-I-I) i treća, gde se prihranjivanje podzemne vode odvija infiltracijom iz pravca naselja Kovin, severozapadno (Bp-2 B-I-III-II, Bp-5 i Bp-7 B-I-III-I) (slika 3.11 i 4.40). Druga i treća drenažna linija prikupljaju vodu sa površine terena (atmosferske vode) i podzemne vode iz zaleđa. Vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ u svim ispitanim uzorcima se kreću u opsegu -0,84 do +6,93 ‰. Generalno, prema navedenom opsegu može se zaključiti da stajnjak, kao izvor povišenih koncentracija amonijum jona može biti isključen iz daljeg razmatranja. Najniže vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ uočene su u podzemnoj vodi bunara Bp-16 i Bp-24 (D-I-I), koji se nalaze u zaleđu u blizini Kovina, gde je doticaj podzemne vode iz pravca Deliblatske peščare, od -0,84 ‰ i -0,33 ‰. Ove vrednosti su u preklapajućem opsegu koji karakteriše amonijum jon poreklom iz kišnice i iz mineralnih đubriva. Najviša vrednost $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ od +6,93 ‰, uočena je za Bp-16 (B-I-II) sa prve drenažne linije, koji je od svih ispitanih objekata najbliži Dunavu, i ona ukazuje na poreklo amonijum jona iz komunalne otpadne vode. Karakterističan opseg za NH_4^+ poreklom iz mineralizacije organske materije zemljišta je +2,4 do +4,4‰. Očigledno je da

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

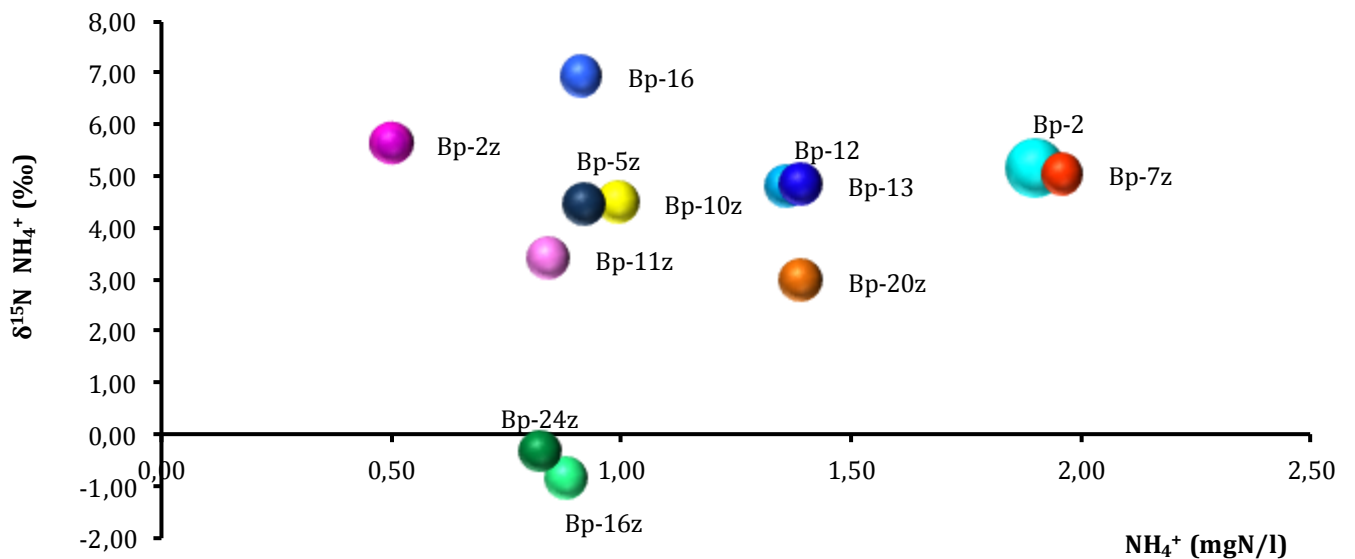
većinu uzoraka odlikuje viši izotopski potpis od onog koji je karakterističan za autohtono poreklo, tj. poreklo iz mineralizacije organske materije. U prilog činjenici da se vrednost $\delta^{15}\text{N}$ azota poreklom iz organske materije zemljišta sa Kovina nalazi u navedenom karakterističnom opsegu je i uzorak kompozita prvog metra zemljišta sa prve drenažne linije Kovina (okolina Bp-12, V-I-I) koji je uzorkovan sa ciljem formiranja ispuna za laboratorijski ogled sa zemljišnim kolonama. Vrednost $\delta^{15}\text{N}$ azota u zemljištu sa Kovina iznosi +3,65 ‰. Ukoliko se uzme u obzir, da je ovaj uzorak osušen, usitnjen i odstajao nekoliko meseci pre nego što je sprovedena izotopska analiza zemljišta, moramo uzeti u obzir, da je usled stajanja moglo doći do volatilizacije gasovitog N, a samim tim do obogaćivanja preostalog N u zemljištu težim izotopom, što znači da je vrednost izotopskog potpisa autohtonog N u zemljištu mogla samo biti niža od izmerene (+3,65‰). Vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ u uzorcima podzemne vode iz bunara sa prve drenažne linije: Bp-2, Bp-12, Bp-13 (V-I-I) od +4,82 - +5,17 ‰ ukazuju na poreklo amonijum jona iz mineralnih đubriva. U bunarima koji se prihranjuju vodom sa površine terena i iz pravca severo-zapada izotopski potpis je u opsegu +4,45 - +5,63 ‰, takođe u opsegu karakterističnom za mineralna đubriva. Bunare koji se prihranjuju doticajem iz pravca Deliblatske peščare karakterišu najniže vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ od -0,84 do +4,49 ‰. Stajnjak kao izvor azota može biti izuzet kao dominantni izvor, kao i organska materija zemljišta (za većinu uzoraka). Uzrok povišenih koncentracija ^{15}N u Bp-16, može biti kanalizaciona voda kao izvor ili nitrifikacija amonijum jona, koja rezultuje obogaćenjem preostalog amonijaka težim izotopom. Poreklo povišenih koncentracija amonijum jona, na prvoj drenažnoj liniji, se može objasniti na dva načina: 1) mineralizacija organske materije autohtonog porekla je bila praćena nitrifikacijom koja je dovela do obogaćenog izotopskog potpisa do opsega karakterističnog za mineralna đubriva. U prilog ovom objašnjenju, ukazuju detektovane korelacije gvožđa i organske materije na prvoj drenažnoj liniji, gde postoje i povišene koncentracije amonijum jona kao i fluktuirajući redoks uslovi uzrokovani i uslovljeni vodostajem Dunava. Infiltracija vode iz Dunava koja je bogata kiseonikom obezbeđuje uslove koji mogu dovesti do oksidacije mineralizovane organske materije, amonifikacije i nitrifikacije. Mineralizacija organske materije do amonijum jona, neće imati značajan frakcionišući efekat, za razliku od sledećeg koraka, nitrifikacije. Nitrifikacija usled brze potrošnje kiseonika (sredina bogata organskom materijom i dvovalentnim gvožđem) nije značajnog intenziteta, pa je pretpostavka da je i efekat obogaćivanja preostalog NH_4^+ težim izotopom $\delta^{15}\text{N}$ mali (1-3 ‰); 2) nitrati iz Dunava i sa površine terena su disimilatornom redukcijom (usled povišenih koncentracija Fe i TOC) redukovani do amonijum jona, što je rezultiralo osiromašenijim generisanim amonijum katjonom, u odnosu na inicijalni ^{15}N poreklom iz nitrata (min. đubriva $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = -8$ do +7‰). U prilog ovoj činjenici govore i detektovani pesticidi u podzemnoj vodi bunara sa prve drenažne linije u Kovin-Dubovcu (Bp-12 V-I-I i Bp-19 B-I-I) (Živančev, 2019). Obogaćenje amonijum jona težim izotopom (uočeno na prvoj drenažnoj liniji, ali i na severozapadnom delu, gde voda dotiče iz pravca Kovina) može ukazivati na poreklo amonijaka iz mineralnih đubriva ili je moglo je da bude rezultat odvijanja procesa: nitrifikacije, anamoksa i volatilizacije (poglavlja 2.2.4 i 2.2.8). Osiromašenje amonijum jona (uočeno u uzorcima gde voda dotiče iz pravca Deliblatske peščare) moglo je da bude pokazatelj drugog izvora (minerana đubriva, kišnica) ili uzorkovano procesima sorpcije i/ili DNRA (poglavlja 2.2.6 i 2.4.5). Sa slike strujanja podzemne vode, uočava se da se Bp-16 (sa najvišom vrednošću izotopskog potpisa $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$) prihranjuje vodom iz različitih smerova, što objašnjava

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

povišene prosečne vrednosti električne provodljivosti. Kako u Bp-16 ima i sulfata, verovatno postoje uslovi za nitrifikaciju, volatilizaciju i anamoks, koji bi odgovarali uočenim najvišim vrednostima $\delta^{15}\text{N}$.



Slika 4.43 Izotopski potpis $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ u bunarima na Kovin-Dubovcu i karakteristični potpisi različitih izvora



Slika 4.44 Odnos koncentracija amonijum katjona i $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ na Kovin-Dubovcu

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 4.25 Srednje vrednosti koncentracija odabranih parametara na Kovin-Dubovcu

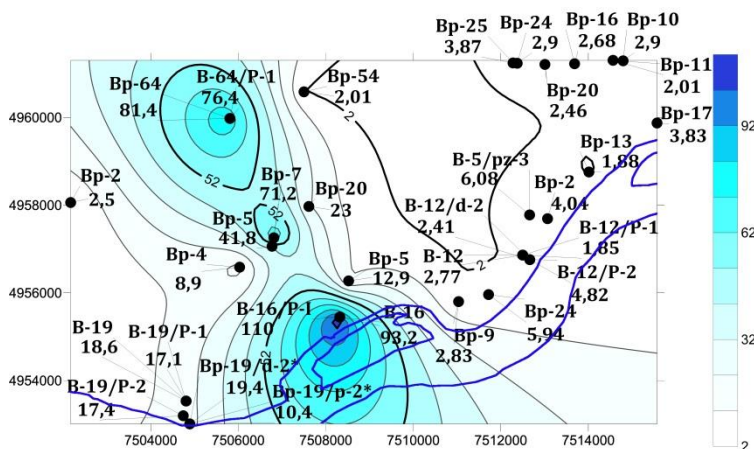
Lokalitet	Cl mg/l	κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	NO_3^- (mgN/l)	NH_4^+ (mgN/l)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}-$ SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}-$ SO_4^{2-}	SO_4^{2-} (mg/l)	Udalj. od reke (m)
Bp-2 V-I-I	19,8	634,3	0,13	1,33	5,17*	/			<2,0	530
Bp-4z B-I-III	14,56	817,0	0,18	0,28	/	/	14,67	1,80	8,9	3000
Bp-7z B-I-III-I	14,73	376,0	0,13	1,96	5,04*	/	24,68	13,10	71,2	3000
Bp-12 V-I-I	20,50	573,1	0,10	1,36	4,82*	/	/	/	<2,0	460
Bp-13 V-I	16,00	719,9	0,21	1,25	4,84*	/	/	/	<2,0	550
Bp-16 B-I-II	21,38	1006,8	0,27	1,30	6,93*	/	15,67	8,80	157,0	420
Bp-64 D-I-I	48,61	1005,8	0,13	0,38	/	/	5,45	8,50	105,0	5610
Bp-5z B-I-III-I	18,64	919,0	0,16	0,92	4,45*	/	24,92	13,50	41,8	2600
Bp-2z B-I-III-II	10,32	905	0,13	0,50	5,63*	/	/	/	<2,0	4500
Bp-24z D-I-I	2,85	376	0,21	0,82	-0,33*	/	/	/	<2,0	3400
Bp-20z D-I-I	2,12	405	0,32	1,39	2,97*	/	/	/	<2,0	2970
Bp-16z	2,62	410	0,20	0,88	-0,84*	/	/	/	<2,0	2500
Bp-11z	2,79	387	0,35	0,84	3,41*	/	/	/	<2,0	2190
Bp-10z	5,3	378	0,15	0,99	4,49*	/	/	/	<2,0	2100
Dunav Ban.Palanka (sr.vredn 2010- 2014.god.)	24,32	410,5	1,47	0,13	/	/	/	/	/	/
Dunav Ban.Palanka (sr. vredn. 2018.god.)	21,6	462,4	1,64	0,08	7,45	3,53	/	/	/	/

* $\delta^{15}\text{N}$ iz NH_4^+

Prosečna koncentracija nitratnog azota u Dunavu je 1,33 mgN/l. Kada su uzorkovani uzorci za izotopske analize, koncentracija nitratnog azota je bila 1,6 mgN/l u Dunavu kod Kovinskog mosta, a izotopski potpis $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ je iznosio: +7,45‰. Kvantifikovana vrednost ukazuje na poreklo nitrata iz komunalne otpadne vode i/ili stajnjaka. Prema istraživanjima objavljenim u Perović i sar., (2017a, 2017b, 2017c i 2020), na prvoj drenažnoj liniji Kovin-Dubovca postoje ispunjeni uslovi za odvijanje procesa DNRA. Ukoliko je amonijak u prvoj drenažnoj liniji, zapravo redukovana NO_3^- poreklom iz komunalne otpadne vode iz Dunava ili infiltracije nitrata sa površine terena, za proračun faktora obogaćenja za pretpostavljeni proces DNRA možemo upotrebiti Rejljevu jednačinu (Widory i sar., 2005). Izračunati faktori obogaćenja su: $\epsilon_{\text{Bp-2}} = -13,23\text{‰}$, $\epsilon_{\text{Bp-12}} = -7,86\text{‰}$, $\epsilon_{\text{Bp-13}} = -2,47\text{‰}$, što ukazuje na to da se odvija kinetička frakcionacija i smanjuje količina težeg izotopa u produkovanom NH_4^+ u odnosu na početni NO_3^- . Kako su podaci o efektima izotopske frakcionacije tokom procesa DNRA uglavnom slabo dokumentovani i u literaturi se navode kao "nepoznati" (Nikolenko i sar., 2018), u nekoliko istraživanja koja su se bavila ovim pitanjem Michener i Lajtha, (2007); i Lindebaum, (2012) navodi se pretpostavka da proces DNRA favorizuje lakši oblik azota ^{14}N i stoga je produkovan NH_4^+ osiromašen u ^{15}N u odnosu na preostali, početni NO_3^- , što ukazuje na odvijanje procesa kinetičke

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

frakcionacije (poglavlje 2.2.6). Ova tvrdnja u skladu je sa faktorom obogaćenja izračunatim za tri ispitana bunara.

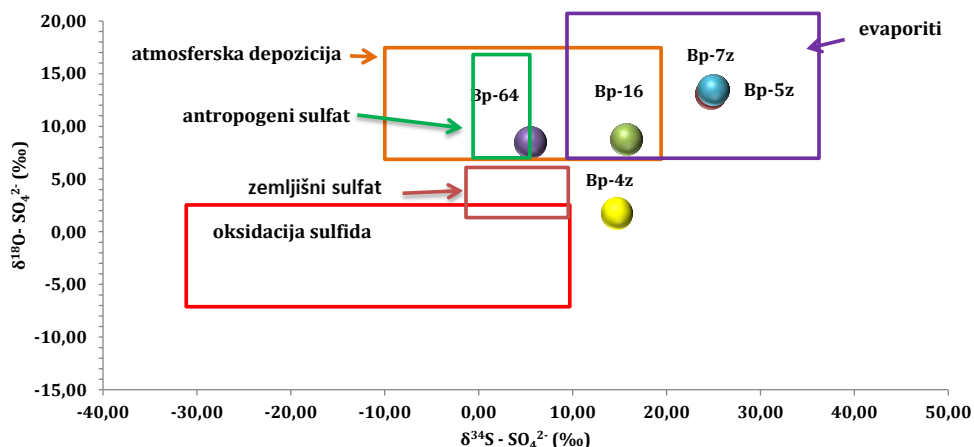


Slika 4.45 Prostorni gradijent koncentracija SO_4^{2-} na području Kovin-Dubovac (2010-2018. god)

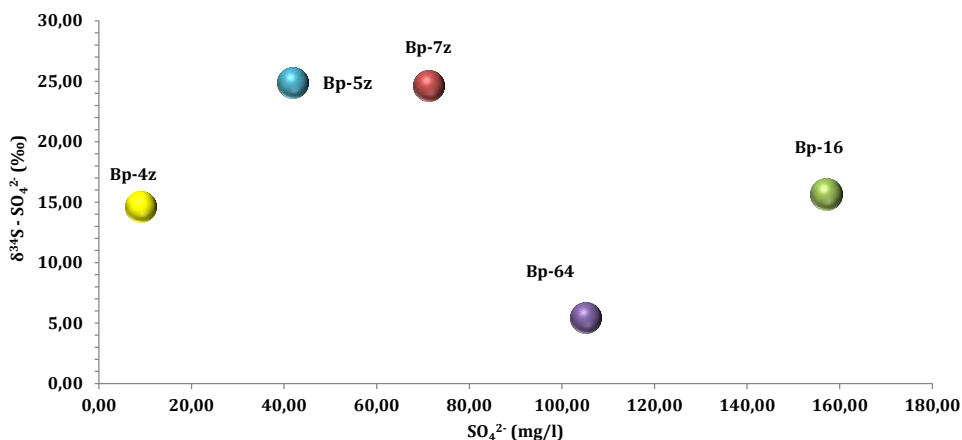
Kako je ispitivano područje drenažnog sistema Kovin-Dubovac anoksična sredina, sa izraženim enzimatskim reakcijama fermentacije, sulfat redukcije, koja je u inverznom odnosu sa registrovanom denitrifikacijom, sa prosečnim koncentracijama kiseonika oko 0,15 mg/l, proces redukcije sulfata i frakcionacija tokom procesa redukcije se generalno moraju posmatrati kao značajni procesi. Evidentno je da su koncentracije sulfata u podzemnoj vodi na čitavom području neznatne, sa izuzetkom lokaliteta: Bp-16 (B-I-II) i Bp-64 (D-I-I), Bp-4 (B-I-III), Bp-5 i Bp-7 (B-I-III-I) gde su prosečne koncentracije sulfata iznosile: 93,24 mg/l, 81,40 mg/l, 8,9 mg/l, 41,81 mg/l i 71,16 mg/l, respektivno i za koje su sprovedene analize izotopskog potpisa SO_4^{2-} . Prosečna koncentracija sulfata u Dunavu, na lokalitetu Banatska Palanka za pet godina (2010-2014) iznosila je 33,63 mg/l. Koncentracija sulfata, na lokacijama gde su registrovani iznad granica kvantifikacije, u podzemnoj vodi Kovin-Dubovca se kreće od 2 do 110 mg/l. Prostorni raspored srednjih koncentracija sulfata prikazan je na slici 4.45. Značajna linerana korelacija otkrivena u faktoru PC3 između SO_4^{2-} i Ca^{2+} jona (tabela 4.22), pokazala je da sa redukcijom sulfata dolazi do smanjivanja koncentracije rastvorenog kalcijuma, tj. dolazi do njegove sorpcije. Sprovedene SRB BART test analize, pokazuju značajnu aktivnost sulfat-redukujućih bakterija (slika 4.41). Vrednosti izotopskog potpisa sulfata su prikazane u tabeli 4.25, a kreću se u opsegu $\delta^{34}\text{S} +5,45$ do $+24,92$ ‰, dok su vrednosti $\delta^{18}\text{O} +1,80$ do $+13,50$ ‰. Izotopski potpis sulfata za dva od 5 bunara (Bp-5 i Bp-7 (B-I-III-I)), koji se nalaze u središnjem delu ispitivanog terena nalazi se u opsegu sulfata poreklom iz evaporita. Izotopski potpis za Bp-16 (B-I-II), koji je, od uzorkovanih bunara, najbliži Dunavu, u preklapajućem opsegu sulfata poreklom iz atmosferske depozicije i evaporita. Izotopski potpis u Bp-64 (D-I-I), koji je na trećoj drenažnoj liniji kod naselja Gaj, nalazi se u preklapajućem opsegu sulfata poreklom iz atmosferske depozicije i antropogenog uticaja (slika 4.43). Kako na području Kovin-Dubovca nema evaporita, njihov mineraloški uticaj, na plitku aluvijalnu izdan Dunava, se može isključiti. Na središnjem delu terena, registrovan je erodovan ugljeni sloj, gde na kvalitet podzemne vode prve izdani utiče i doticaj podzemne vode iz dublje izdani. Postoji indicacija da detektovani sulfati mogu voditi poreklo iz ugljeva (koji se eksploatišu na području Kovina) (ili iz pirita ili biogenog gipsa). Izotopski potpis u

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

objektima sa nižim koncentracijama sulfata je „pomeren“ usled odvijanja procesa frakcionacije, što uzimajući u obzir redukcijske uslove govori o značajnom obogaćivanju izotopa sulfata težim oblikom, $\delta^{34}\text{S}$ (slike 4.46 i 4.47).



Slika 4.46 Karakterističan opseg izotopskih vrednosti različitih izvora sulfata



Slika 4.47 Koncentracija sulfata vs $\delta^{34}\text{S}$ na odabranim objektima na Kovin-Dubovcu

Simultana analiza hidrogeoloških, fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara u podzemnoj vodi ispitivanih bunara i piježometara na teritoriji Kovin-Dubovca ukazuje na sledeće činjenice:

1) Povišene koncentracije amonijum jona nalaze se uglavnom na prvoj drenažnoj liniji, čije prihranjivanje se dominantno obavlja na račun infiltracije vode iz Dunava ali i infiltracijom sa površine terena. Iz tabela 4.20 i 4.25 može se videti da je suma N poreklom iz nitrata i amonijum jona u Dunavu i u podzemnoj vodi prve drenažne linije jednaka, ali u obrnutom odnosu udela nitrata i amonijaka. Povišene koncentracije amonijum jona su praćene povišenim koncentracijama Fe^{2+} , odsustvom sulfata i sulfida.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

2) Razlog odsustva sulfata je sulfat-redukcija u sredini bogatoj organskom materijom i Fe^{2+} . Prođukovani sulfidi u sredini bogatoj fero jonima, najverovatnije brzo bivaju uklonjeni u obliku formiranih gvozdje-sulfida.

3) Detektovani sulfati na području Kovin-Dubovac mogu da vode poreklo iz oksidacije pirita, uglavnom nitratima i/ili trovalentnim gvođdem iz stena koje izgrađuju akvifer; ili iz ugljeva koji se eksploatišu na ovom području. Tada se očekuju niske vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ u sulfatima jer je (uglavnom) negativan izotopski potpis sumpora u piritu, neznatno frakcionisan. Uočene više vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ u ispitivanim objektima od +5,45 - +24,92 ‰, ukazuju na proces sulfat redukcije i pokazuju da su detektovani, preostali sulfati, nakon procesa sulfat-redukcije, koji je doveo do obogaćivanja preostalog sulfata težim izotopom, prema pregledu literature do +30‰ (Bottrell i sar., 2000; Moncaster i sar. 2000; Hosono i sar., 2014). Najmanji intenzitet sulfat redukcije karakteriše bunar Bp-64, koji ima najniže vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ od +5,45 ‰, koji se nalaze na granici izotopskih potpisa atmosferskog sulfata i antropogenog sulfata. Bunar Bp-64 ima povišene koncentracije SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ i nema detektovane značajne koncentracije NH_4^+ ni H_2S . U podzemnoj vodi na lokaciji bunara Bp-64 najverovatnije se odvija oksidacija pirita redukcijom Fe^{3+} , jer nema detektovanog H_2S . Ovo ukazuje da nitrati koji dospeju u podzemnu vodu treće drenažne linije, bili bi najverovatnije redukovani procesom autotrofne denitrifikacije. Bunar Bp-64 se nalazi na nekoliko desetina metara od nesani tarne komunalne deponije, i naselja Gaj što sem geologije može objasniti uočene izdvojene faktore (povišene koncentracije Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} i Ca^{2+}) i izotopski potpis $\delta^{34}\text{S}$ od +5,45‰. Ukoliko se dešava oksidacija pirita, oslobođeni H^+ joni su puferovani rastvaranjem krečnjaka, koja je indukovana povećanom kiselošću sredine, a dokaz ovog procesa je simultano obogaćenje izotopa ^{34}S , povišena koncentracija Ca^{2+} i prosečna pH vrednost od 7,40.

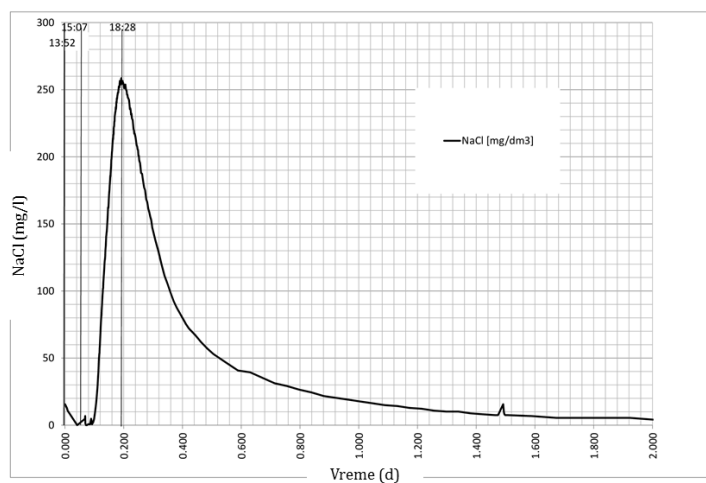
4.3 Rezultati sprovedenih terenskih eksperimenata

Traserski ogled injektovanja nereaktivne soli (NaCl) i injektovanja i praćenja transformacije i transporta nitratne soli (NaNO_3) sproveden je sa ciljem definisanja osetljivosti anoksičnog akvifera na nitratno zagađenje, potencijala anoksične sredine za konzervaciju azota i *in situ* monitoringa sudbine i puteva transformacije nitrata. U cilju određivanja kretanja podzemne vode, stepena retardacije kretanja soli i odgovarajuće dinamike uzorkovanja za nitratni eksperiment, prvo je sproveden traserski ogled injektovanjem natrijum-hlorida u Bp-2/P6.

U slučaju pijezometra Bp2-/P1, najbližeg bunaru Bp-2, vreme pristizanja Cl^- je registrovano 46 minuta od početka injektiranja, dok se maksimalna koncentracija u pijezometru Bp-2/P1 pojavila 169 min nakon injektiranja. Porast koncentracije Cl^- u bunaru Bp-2 je registrovan 78 minuta nakon početka injektiranja, dok je maksimalna registrovana koncentracija od 0,19 g/l u bunaru Bp-2, indikovala značajno rastvaranje trasera od 157 puta. Kriva proboja trasera prikazan je na slici 4.48. Praćena je promena električne provodljivosti u bunaru Bp-2 i zabeležen je opseg od 668 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (bazni kvalitet) do 1020 $\mu\text{S}/\text{cm}$, što je korespondiralo sa maksimalnom koncentracijom Cl^- , 201 minut od početka injektiranja. U oba oglada (injektiranje trasera i nitratne soli), voda iz bunara Bp-2, je ispu mpavana protokom 6 l/s. Detaljno objašnjenje sprovedenog traserskog oglada prikazano je u

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

radovima (Kovačević i sar. 2017, Perović i sar., 2017c). Rezultati monitoringa in situ parametara pokazuju da osim promene elektroprovodljivosti nije bilo značajnih drugih promena parametara stanja. Korišćenjem bilansa mase NO_3^- za bunar Bp-2, izračunato je da je 40,5 g injektovanog nitratnog azota $\text{NO}_3\text{-N}$, izašlo na bunaru, što je četvrtina injektovane mase.



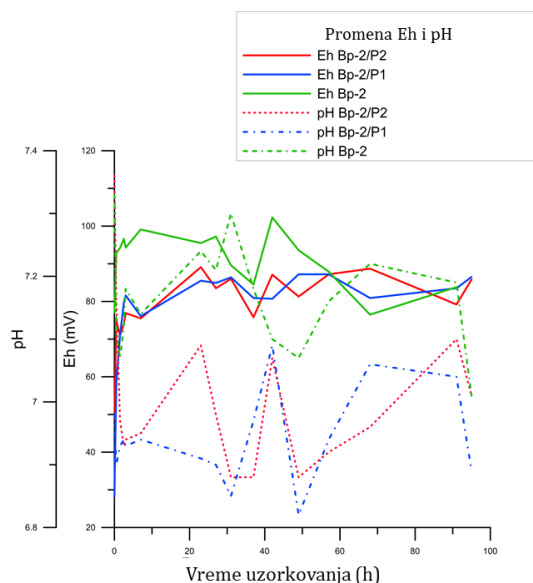
Slika 4.48 Kriva proboja trasera

Redox uslovi u sistemu

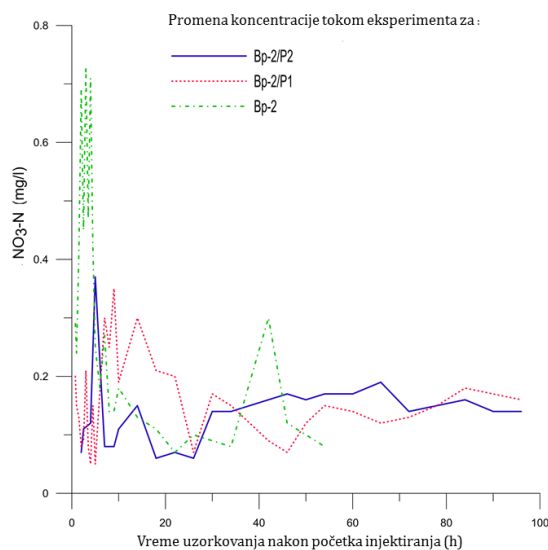
Porast redox potencijala na svim objektima je u skladu sa snižavanjem Fe^{2+} koncentracije. Ovaj odnos može ukazivati na produkciju Fe^{3+} , verovatno kao rezultat Fe^{2+} oksidacije (slika 4.49). Reakcija je pH zavisna i praćena protonizacijom vode (Ottley i sar., 1997), verovatno uzorkujući uočen pad pH vrednosti u Bp-2/P1 i Bp-2/P2. Nitrat zavisna Fe^{2+} oksidacija, spreže Fe^{2+} oksidaciju sa denitrifikacijom ili DNRA (Oshiki i sar., 2013). U istraživanjima Davidson i sar. (2003) navodi se da nitratna redukcija spregnuta sa Fe^{2+} oksidacijom može rezultirati asimilacijom azota u organskoj materiji, što onemogućava uočavanje procesa praćenjem sniženja vrednosti TN.

U bunaru Bp-2 porast Eh se odvija na početku ogleđa, dok koncentracija Fe^{2+} opada, što je praćeno obrnutim procesom. Pretpostavka je da su uočene iste promene u vezi sa inicijalnim promenama Eh na sve tri lokacije, indikacija istog procesa – denitrifikacije spregnute sa oksidacijom gvožđa (BART testovi nisu rađeni prva 2 dana).

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.49 Promene Eh i pH vrednosti tokom eksperimenta za objekte: Bp-2/P2, Bp-2/P1 and Bp-2



Slika 4.50 Promena koncentracije NO₃⁻ za objekte: Bp-2/P2, Bp-2/P1 and Bp-2 tokom eksperimenta

Delineacija potencijalnih puteva uklanjanja azota

Dodavanje nitrata u anoksični akvifer nije stimulisalo respiratornu denitrifikaciju i nije uočen pad koncentracije TN u pijezometrima Bp-2/P2 i Bp-2/P1 (Slike 4.51 i 4.52), putem volatilizacije N₂, ali je stimulisana produkcija amonijum jona. Prema slici 4.50, očigledno je da je nitrat transformisan ili izgubljen u toku eksperimenta, jer je koncentracija NO₃⁻ generalno ispod 0,2, mgN/l, za najveći deo vremena trajanja eksperimenta. Prvi pik koncentracije amonijum jona od 4,84 mgN/l detektovan je na pijezometru Bp-2/P2, nakon 4 časa i 30 minuta nakon injektovanja nitrata. Drugi pik od 4,97

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

mgN/l se desio nakon 7 časova od injektovanja nitrata, prvog dana eksperimenta. U pijezometru Bp-2/P1 pikovi amonijum jona od 3,67 mgN/l i 3,86 mgN/l, respektivno, zabeleženi su 10 i 14 časova od početka injektiranja. U Bp-2, produkcija amonijum jona se desila petog dana eksperimenta, pri čemu je detektovana koncentracija amonijum jona od 3,58 mgN/l (slika 4.53). Iako su uslovi koji promovišu DN I DNRA veoma slični (anoksija, dostupan nitrat, i organski supstrat), fermentativna DNRA je favorizovan process u nitrat-ograničenom sistemu, bogatom organskom materijom (biodegradabilna organska jedinjenja ugljenika manje molekulske mase). Respiratorna denitrifikacija je favorizovana u ugljenik-ograničenom sistemu (Kelso i sar., 1997; Silver i sar., 2001; Burgin i Hamilton, 2007).

Biohemijske činjenice koji govore u prilog odvijanju procesa DNRA

Biohemijske karakteristike ukazuju na značajan proces fermentacije (generisana pena u IRB BART testerima), dok je broj i aktivnost sulfat redukujućih baktetrija bio veoma visok. Prosečne uočene vrednosti u IRB BART testovima su bile za Bp-2/P2 17 353 p.a.c/ml, za Bp-2/P1 8 630 p.a.c/ml i za Bp-2 14 653 p.a.c/ml. Dominantna reakcija u SRB BART testovima bila je produkcija crnog taloga, što je indikacija aktivnosti roda *Desulfovibrio*. Prosečne uočene vrednosti u SRB BART testovima su bile za Bp-2/P2 115 000 p.a.c/ml, za Bp-2/P1 85 533 p.a.c/ml i za Bp-2 4 086 p.a.c/ml. Respiratorna denitrifikacija je detektovana samo u bunaru Bp-2 (pena u DN BART testovima) (tabela 4.28). Fermentativna DNRA spreže tok elektrona sa organske materije do redukcije nitrata reakcijama fermentacije (Tiedje, 1988; Megonigal i sar., 2005). Mnogi mikroorganizmi imaju mogućnost sprovođenja procesa DNRA: *Clostridia*, *Desulfovibrio*, *Vibrio* i *Pseudomonas*. Ovi mikroorganizmi mogu sprovoditi fermentaciju bez korišćenja nitrata (Tiedje, 1988; Burgin and Hamilton, 2007). Od svih osmatranih objekata u Bp-2/P2 BART testovi pokazuju najintenzivniju fermentaciju (maksimalna vrednost 34 800 p.a.c/ml) i aktivnost sulfat-redukujućih bakterija (maksimalna vrednost 115 000 p.a.c/ml), roda *Desulfovibrio*, čiji sekundarni metabolizam može biti DNRA (Burgin i Hamilton, 2007). U Bp-2/P2 DN BART testovi su pokazali prisustvo anaerobnih bakterija bez denitrifikacije od trećeg dana.

Komparativna analiza fizičko-hemijskih, geohemijskih i biohemijskih parametara

Komparacija hemijskih i mikrobioloških analiza indikovala je da je fermentativna DNRA uz posredovanje *Desulfovibria* dominantan proces u prikazanom ogledu. Slike 4.51-4.53, pokazuju jasnu retardaciju i kašnjenje, između uočenih pikova amonijum jona na različitim objektima. Prosečna koncentracija amonijum jona tokom oglada je bila: Bp-2/P2, Bp-2/P1 i Bp-2, 3,54 mgN/l, 2,83 mgN/l i 2,21 mgN/l, respektivno. Maksimalne koncentracije su bile: u Bp-2/P2, Bp-2/P1 i Bp-2, 4,97 mgN/l, 3,86 mgN/l i 3,58 mgN/l, respektivno. Pretpostavka je da se redukcija nitrata odvijala u skladu sa prostornim rasporedom pristizanja jona do pijezometara i bunara sa tokom vode. Nitratna redukcija, rastvaranje i značajna sorpcija na čestice matriksa akvifera produkovanih pozitivno naelektrisanih jona amonijaka su objašnjenje razlikama između injektovanih količina (400 mgN/l) i uočenih maksimalnih koncentracija u osmatranim objektima, prezentovanih krivama proboja (slika 4.51 i 4.52). Uočeni pikovi su pokazali da je određena količina produkovanog amonijum jona nošena tokom podzemne vode. Lewandowski i Nutzman (2010) su pokazali da fizička sorpcija na čestice sedimenta može uzrokovati privremenu retenciju pozitivno naelektrisanih jona amonijaka, dok fluktuacije u redoks potencijalu, mogu uzrokovati eliminaciju amonijum jona. Za Bp-2/P2 od trećeg dana SRB

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

BART testovi (prosečna vrednost 115 000 p.a.c/ml) i opadanje vrednosti TIC, indikovali su potencijal za odvijanje fermentativne DNRA, spregnute sa aktivnošću *Desulfovibrio* vrse. Koncentracija TIC u Bp-2/P2 je bila niža nego u ostalim objektima, i konstantan pad koncentracije tokom eksperimenta indikuje verovatno hemolitoautotrofno usvajanje CO₂ od strane autotrofa (npr. *Gallionella*). Pretpostavljeno je da je u Bp-2/P2 DNRA proces bio stimulisan adicijom NO₃⁻, uz prisustvo organske materije i redukovano sumpora kao inhibitora respiratorne denitrifikacije ili visokim C:N odnosom u reduktivnim uslovima. U Bp-2/P2 testovi pokazuju intenzivnu fermentaciju (34 800 p.a.c/ml) i visoku aktivnost roda *Desulfovibrio*, sulfat-redukujućih bakterija (115 000 p.a.c/ml) čiji sekundarni metabolizam može biti DNRA. U Bp-2/P2, DN BART testovi su pokazali prisustvo anaerobnih bakterija, bez denitrifikacije od trećeg dana. U Bp-2/P1 SRB BART testovi su pokazali značajnu aktivnost sulfat-redukujućih bakterija (prosečno 85 533 p.a.c/ml). U istom pijezometru TIC pokazuje blagi porast, indikujući generisanje HCO₃⁻/CO₃²⁻ (slika 4.51), produkata kompletne oksidacije organske materije.

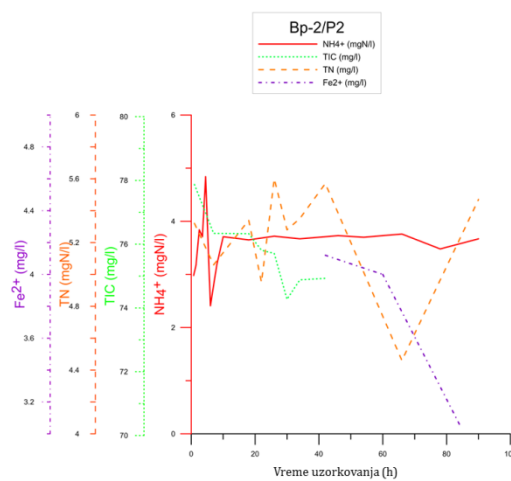
Područje Kovin-Dubovac je okarakterisano niskim koncentracijama sulfata, koje su samo sporadično povišene (tabela 4.20). Sulfati su "brzo potrošeni", redukovani u prisustvu organske materije i sulfat-reducera. Produkovani sulfidi u prisustvu povišenih koncentracionih nivoa Fe²⁺ jona u reduktivnim uslovima, brzo precipitiraju u formu fero-sulfida. Tokom eksperimenta koncentracija sulfata je bila ispod limita detekcije (2 mg/l) u svim ispitivanim objektima. Pretpostavljeno je da u prisustvu povišenih koncentracija nitrata, sekundarni metabolizam sulfat-reducera postaje dominantan i tada počinju da koriste nitratne anjone kao elektron akceptore, produkujući amonijum jon. Ovaj proces je održao koncentracije sulfata veoma niskim tokom osmatranog perioda.

U Bp-2/P1 nisu zabeležene značajne promene TN (slika 4.52), dok je koncentracija Fe²⁺ bila najniža od svih osmatranih objekata, i uočen je najmanje izražen pad koncentracije. U Bp-2/P1 BART testovi od trećeg dana su pokazali fermentaciju (8 630 p.a.c/ml) spregnutu sa oksidacijom organske materije i intenzivnom sulfat redukcijom (115 000 p.a.c/ml). Glavna razlika između dva pijezometra je slabo opadanje koncentracije TIC u Bp-2/P2 (autotrofna Fe²⁺ oksidacija) i blagi porast u Bp-2/P1. Smanjivanje koncentracije Fe²⁺ u Bp-2/P2 može takođe biti izrokovano biološkom oksidacijom i precipitacijom u obliku oksid-hidroksida (Rivett i sar., 2008). Ovaj zaključak koincidira sa rezultatima BART testova koji su pokazali iste procese na eksperimentalnim lokacijama-fermentaciju i sulfat redukciju sa značajno višom bakterijskom aktivnošću u Bp-2/P2 (tabela 4.28).

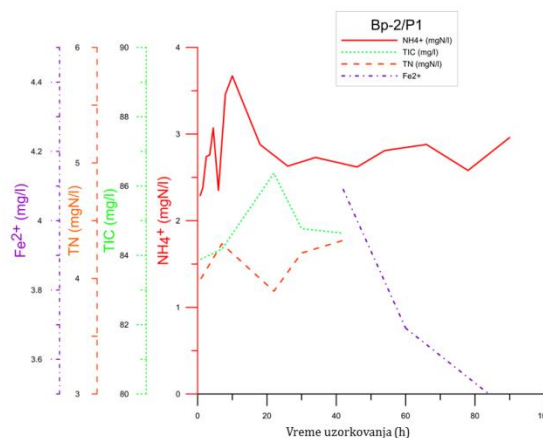
U bunaru Bp-2, usled respiratorne denitrifikacije, čiji je potencijal detektovan u DN BART testovima (2 940 p.a.c/ml), TN je opadao (slika 4.53), što korespondira sa uočenim porastom koncentracije TIC. CO₃²⁻ i HCO₃⁻ su emitovani tokom denitrifikacije, jer se kiseonik oslobađa sa svakim korakom oksidacije organske materije (Rivett i sar., 2008). Mešanje oksične sa anoksičnom podzemnom vodom i ispušavanje vode iz bunara Bp-2, može omogućiti ispunjenost neophodnih uslova koje favorizuju fakultativni anaerobni denitrifikatori u odnosu na obligatno anaerobne fermentativne bakterije. Koncentracija dvovalentnog gvožđa smanjivala se od trećeg do četvrtog dana, a od četvrtog do petog dana je rasla (slika 4.53). U istraživanjima Davidson i sar. (2003) pokazano je da Fe²⁺ promoviše abiotičku denitrifikaciju, a zatim se regeneriše oksidacijom organskog ugljenika. Ako je prvi proces koji se odvijao bila nitratna redukcija uz oksidaciju gvožđa (IRB 34 800 p.a.c/ml), rezultat produkcije je NO₂⁻ koji se transformiše u N₂ ili NH₄⁺ i Fe³⁺ (Korom, 1992; Rivett i

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

sar., 2008; Oshiki i sar., 2013). Sledeći proces je oksidacija organske materije (porast koncentracije TIC, slika 4.53), koja može ponovo redukovati produkovani Fe^{3+} , uzrokujući drugi uočeni porast koncentracije Fe^{2+} u bunaru Bp-2. Maksimalna koncentracija amonijum jona u bunaru Bp-2 detektovana je petog dana, sa konstantnim trendom porasta, za razliku od pijezometara, gde su se koncentracije nakon pojave pika održavale prilično konstantnim. Pretpostavljeno je, da su pored denitrifikacije, u Bp-2 ispunjeni uslovi za odvijanje anamoksa, ukazujući na to da anamoks može biti drugi važan proces snižavanja TN. Određena količina amonijum jona i kiseonika dospela je sa tokom podzemne vode u bunar Bp-2, što je omogućavalo spajanje amonijum jona i nitrita, uzrokujući produkciju N_2 -anamoks procesom, doprinoseći permanentnom uklanjanju NO_3^- . Ovaj konvertovani amonijum jon može biti ponovo transformisan u nitrat procesom nitrifikacije (Burgin i Hamilton, 2007).

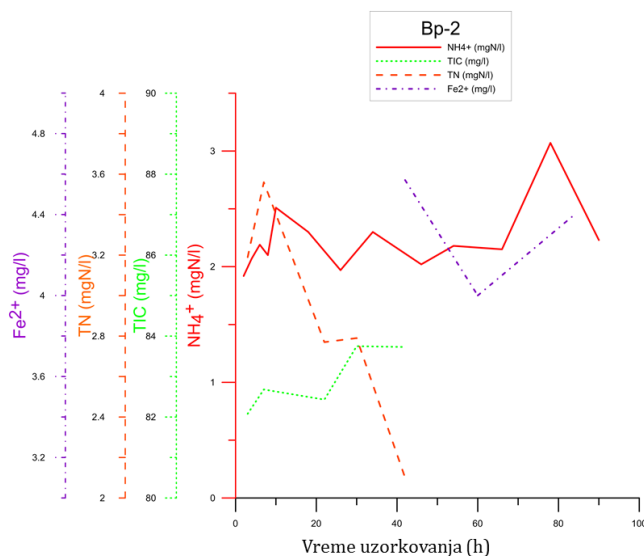


Slika 4.51 Koncentracioni nivoi praćenih parametara za Bp-2/P2



Slika 4.52 Promene koncentracionih nivoa osmatranih parametara za Bp-2/P1

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.53 Promene koncentracionih nivoa osmtranih parametara za Bp-2

Definisanje verovatnog preovladavanja dominantnih puteva transformacije azota, može pomoći u definisanju da li će azot biti subjekat evaporacije (gubitak iz sistema) ili konzervacije. Na ovaj način se može definisati osetljivost akvifera na azotno zagađenje, kao i promeniti pogled na procese N ciklusa. Denitrifikacija je proces koji je najčešće smatran odgovornim za redukciju koncentracije nitrata iz sistema podzemne vode i sedimenta. U istraživanjima Burgin i Hamilton, (2007) navodi se da su procene stepena denitrifikacije zasnovane na direktnim proračunima, često mogle da objasne manje od polovine gubitaka koncentracije nitrata. Ovaj podatak ukazuje da je više od polovine količina nitrata u podzemlju, bilo izloženo drugim mehanizmima i fenomenima transformacije. Utvrđeno je da je dominantan proces u istraživanju bio konverzija nitrata u amonijum jon, što je zaključeno iz porasta koncentracije amonijum jona (4,97 mgN/l u Bp-2/P2) prvog dana eksperimenta. Prilično konstantna koncentracija TN, sem za bunar Bp-2, i porast koncentracije amonijum jona, indikovali su da se značajna konverzija nitrata u okside azote (N_2 , N_2O) može isključiti iz razmatranja kao dominantan proces u ovoj studiji. Inhibirana respiratorna denitrifikacija i stimulirana DNRA, mogu konzervirati dostupni azot u Kovin-Dubovcu u biodostupnoj formi amonijum katjona. BART testovi su pokazali visoku aktivnost fermentativnih i sulfat redukujućih bakterija, sa indikacijom roda *Desulfovibrio*. Visok stepen procesa DNRA i nizak stepen respiratorne denitrifikacije, zajedno sa rezultatima BART testova, ukazuju da sulfat-reduceri sa potencijalom za DNRA, kao sekundarnim metabolizmom, dominiraju u procesima transformacije. Pri analiziranju mikrobioloških parametara u Kovin-Dubovcu, signifikantna aktivnost sulfat - redukujućih bakterija je zabeležena, uz sporadičnu pojavu H_2S , što ukazuje da će redukovani sumpor, veoma brzo reagovati sa drugim elementima. U podzemnoj vodi bogatoj Fe^{2+} , finalni produkt sulfat-redukcije je FeS , FeS_2 . Vema visoka aktivnost sulfat-reducera, dovela je do zaključka da u ovim biogeohemijskim uslovima u prisustvu povišenih koncentracija nitrata, sekundarni metabolizam sulfat-reducera postaje dominantan i oni počinju da redukuju, "troše" nitrate, kao elektron akceptore (jer su sulfati potrošeni) produkujući amonijum jon. Ovaj proces je održavao niske koncentracije sulfata tokom trajanja oglada. Sulfid-inhibirana denitrifikacija (sporadična pojava sulfida, maksimalnih

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

koncentracija od 0,54 mg/l, tabela 4.26) i visok odnos C:N, indukovali su DNRA, doprinoseći konzervaciji N u Kovin-Dubovcu.

Tabela 4.26 Vrednosti selektovanih parametara u Kovin-Dubovcu u periodu 2010-2013. godine

<i>Parametar</i>	Minimum	Sr. vredn.	Maksimum	Br. podataka
<i>Eh (mV)</i>	20	96	279	146
<i>O₂ (mg/l)</i>	0	0,06	1,20	153
<i>pH</i>	6,7	7,3	8,3	156
<i>NO₃⁻ (mgN/l)</i>	0,05	0,29	1,49	133
<i>NH₄⁺ (mgN/l)</i>	0,02	0,95	4,70	134
<i>Fe²⁺ (mg/l)</i>	0,10	1,92	5,41	134
<i>SO₄²⁻ (mg/l)</i>	< 2	24,87	147,80	134
<i>S²⁻ (mg/l)</i>	< 0,02	0,06	0,54	123
<i>Conductivity(20°C) (µS/cm)</i>	361	629,7	1191	156
<i>TOC (mg/l)</i>	0,6	2,18	5,23	119
<i>SRB^a (log₁₀ p,a,c/ml)</i>	0,0	3,8	5,0	35
<i>IRB^b (log₁₀ p,a,c/ml)</i>	0,9	4,6	5,1	35
<i>DN^c (log₁₀ p,a,c/ml)</i>	0,0	4,0	5,4	36

^a Sulfat redukujuće bakterije

^b Gvožđevite bakterije

^c Denitrifikujuće bakterije

Tabela 4.27 Prosečne vrednosti odabranih fizičko-hemijskih parametara za Bp2/P-2, Bp-2/P1 i Bp-2 u toku 2011-2014. godine

<i>Bunar / Pijezometar</i>	Bp-2/P-2	Bp-2/P-1	Bp-2			
Godina analize	2014	2011	2011	2012	2013	2014
<i>t (°C)</i>	13	12,8	12,7	12,9	14,2	13
<i>pH</i>	7,4	6,9	7	7,5	7,1	7,3
<i>Eh (mV)</i>	/	98	90,6	13,9	158,9	/
<i>Ec* (µS/cm)</i>	655	706	668	648	552	691
<i>O₂ (mg/l)</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>TOC (mg/l)</i>	3,47	/	2,86	4,3	3,15	3,11
<i>NH₄⁺ (mg N/l)</i>	3,24	/	1,27	1,15	1,29	2,19
<i>Fe (mg/l)</i>	/	/	3,47	3,54	6,88	/
<i>Fe²⁺ (mg/l)</i>	2,60	/	1,89	2,31	3,97	2,35
<i>NO₂⁻ (mg N/l)</i>	/	/	<0,005	<0,005	<0,005	/
<i>NO₃⁻ (mg N/l)</i>	0,72	/	<0,05	0,13	0,20	0,26
<i>SO₄²⁻ (mg/l)</i>	/	/	3,4	4,3	2,1	/
<i>S₂⁻ (mg/l)</i>	2,5	/	/	<0,02	0,06	/

*električna provodljivost

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

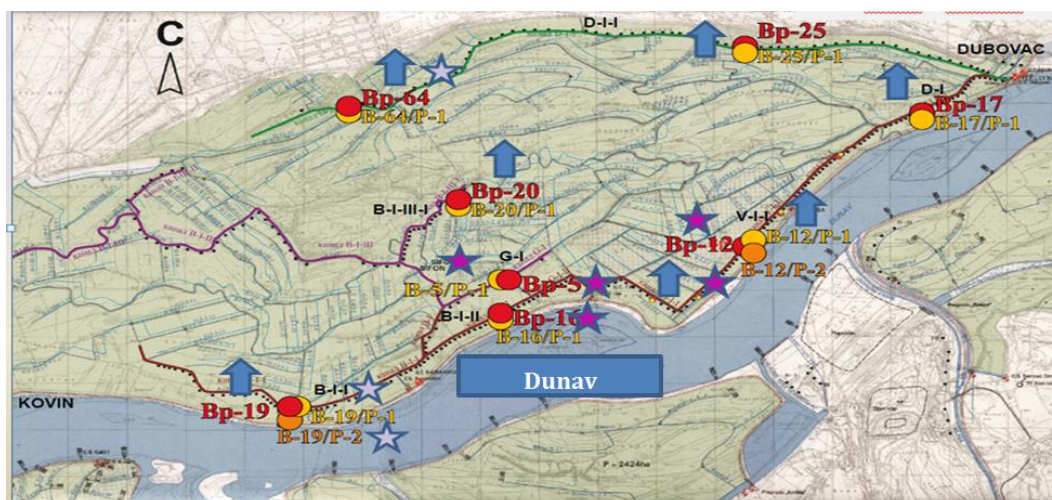
Tabela 4.28 Rezultati BART testova, srednje logaritmovane vrednosti za Bp-2/P2, Bp-2/P1 i Bp-2 tokom eksperimenta (3.4. i 5. dan.)

$\log_{10} p.a.c. ml^{-1}$	Bp-2/P2 SRB	Bp-2/P2 IRB*	Bp-2/P2 DN	Bp-2/P1 SRB	Bp-2/P1 IRB*	Bp-2/P1 DN	Bp-2 SRB	Bp-2 IRB*	Bp-2 DN
III	5,1	3,9	bez**	4,4	3,9	bez**	3,8	3,9	3,5
IV	5,1	3,9	bez**	5,1	3,9	bez**	3,8	2,7	bez**
V	5,1	4,5	bez**	5,1	3,9	bez**	0,5	4,5	bez**
min	5,1	3,9	bez**	4,4	3,9	bez**	0,5	2,7	bez**
max	5,1	4,5	bez**	5,1	3,9	bez**	3,8	4,5	3,5
sr.vredn.	5,1	4,2	bez**	4,9	3,9	bez**	3,6	4,2	3,0

*prva observirana reakcija je bila generisanje pene – indikacija fermentativne aktivnosti

** izostanak pozitivne reakcije

Prevalencija procesa DN u odnosu na DNRA je prema odnosu: NH_4^+ , NO_3^- , H_2S i mikrobioloskim BART testovima ucrtana na mapi (slika 4.54) i pokazuje da se na 8 od 18 ispitanih objekata, očekuje respiratorna denitrifikacija i gubitak azota u obliku evaporiranih gasova (N_2 , N_2O). Dok se kod preostalih 10 objekata očekuje dominacija procesa konzervacije azota u obliku NH_4^+ katjona.



Slika 4.54 Mapa drenažnog sistema Kovin-Dubovac sa obeleženim osmatranim objektima i potencijalom za uklanjanje nitrata, bazirano na sveobuhvatnoj i komplementarnoj analizi hemijskih i mikrobioloških parametara u periodu 2010-2013. godine (zvezdica označava potencijal za DNRA, strelica označava potencijal za respiratornu denitrifikaciju) (Perović i sar., 2017c)

Značaj sprovedenog istraživanja, je prepoznavanje potencijala za uklanjanje nitrata u anoksičnom akviferu u Srbij, bez prethodnih istraživanja u ovoj oblasti. Dobijeni rezultati se mogu

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

koristiti za korisno i stručno upravljanje vodnim resursima za predviđanje N transporta i transformacija sa ciljem očuvanja postojećih i potencijalnih izvorišta vode.

4.4 Rezultati laboratorijskog oglada

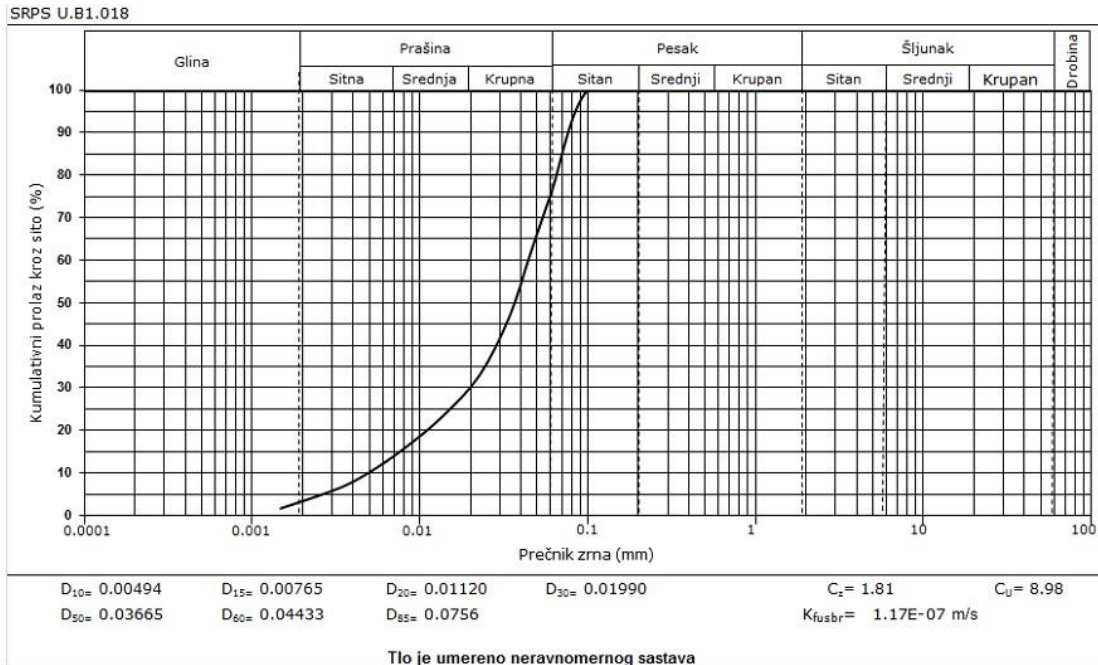
U tabeli 4.29 prikazani su podaci o količini i svojstvima uzoraka zemlje kojom su napunjene kolone. Kolone su sve vreme, osim kada je trebalo vizuelno pratiti stanje zemljišta u koloni, nalazila unutar zaštitne, neprovidne cevi od PVC-a. Rezultati granulometrijske analize homogenizovane zemlje su dati na slici 4.55.

Kako je druga kolona sa identičnim svojstvima postavljena u cilju praćenja i kontrole postavljenih uslova, i kako su vrednosti f-h parametara bili identični, u tabeli 4.30 prikazani su rezultati kao srednje vrednosti duplih merenja fizičko-hemijskih analiza uzoraka rastvora iz kolona i sadržaja amonijum jona u zemlji iz kolona. Uzorci zemlje iz kolona su uzorkovani sa tri dubine (uzorci O-II-1 z sa 10 cm, O-II-2 z sa 20 cm i O-II-3 z sa 30 cm) duž čitave visine, kao i prethodno uzorak suve homogenizovane zemlje kojom su punjene kolone (O-II-0 z) i određene su količine vezanog amonijum jona i njihova promena tokom oglada. Na ovaj način omogućeno je određivanje bilansa azota sa nastalim gasovitim azotom kao razlikom između početne količine azota u zemljištu, unete količine, i količine azota koji je izašao iz kolone. Može se uočiti na slici 4.56 da su potvrđeni anoksični uslovi u koloni, što znači da su uslovi za redukciju nitrata povoljni. Nakon 18 zamenjenih pornih zapremina kolone koncentracije nitrata i amonijum jona su ostale vrlo niske, iako je koncentracija kalijum nitrata u nalivanoj vodi bila 130 mg/l.

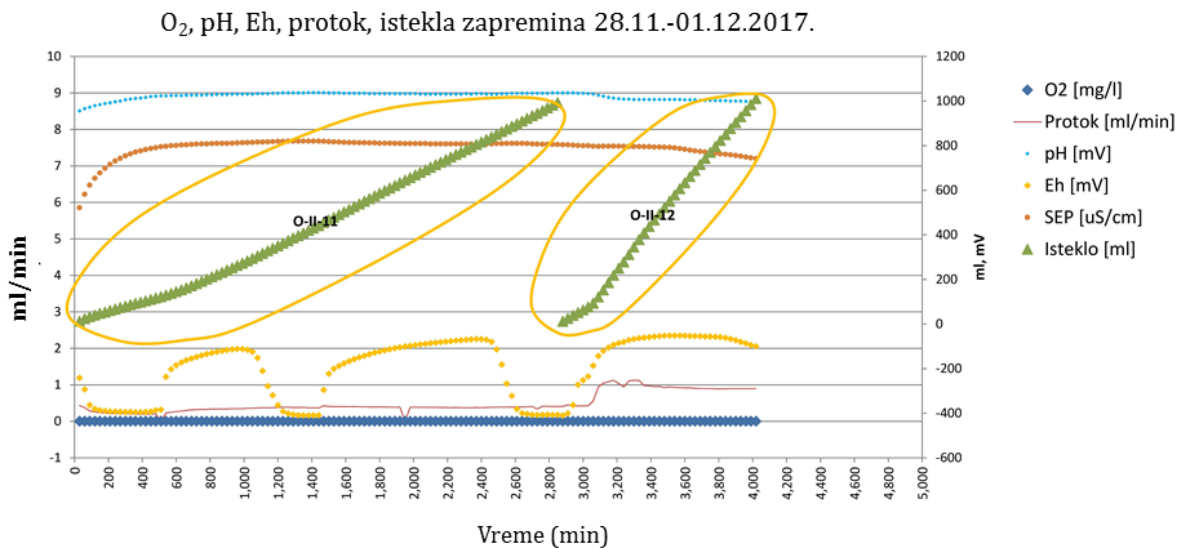
Tabela 4.29 Količina zemlje kojom je napunjena kolona i njena svojstva
Debljina stuba uzorka zemlje u koloni [cm] **33**

<i>Masa zemlje u koloni [g]</i>	9600
<i>Zapremina vode u vodozasićenoj zemlji [ml]</i>	1807
<i>Poroznost zemlje u koloni [-]</i>	0,36
<i>Maseni udeo kalcita (CaCO₃) proračunat na suhu masu zemlje [%]</i>	10,28
<i>Maseni udeo silicijum-dioksida (SiO₂) proračunat na suhu masu zemlje [%]</i>	20
<i>Maseni udeo dolomita (MgCO₃) proračunat na suhu masu zemlje [%]</i>	20
<i>Maseni udeo albita (NaAlSi₃O₈) proračunat na suhu masu zemlje [%]</i>	30
<i>Masaeni udeo muskovita (Si₆Al₂)^{IV}(Al₄)^{VI}O₂₀(OH)₄K₂, hlorita ((X,Y)₄₋₆(Si,Al)₄O₁₀(OH,O)₈) i smektita (Si_{8-x}Al_x)^{IV}(Al_{4-y}Mg_y)^{VI}O₂₀(OH)₄X^{+x+y}·nH₂O) proračunat na suhu masu zemlje [%]</i>	15
<i>Maseni udeo organskog ugljenika proračunat na suhu masu zemlje [%]</i>	2,46
<i>Maseni udeo oksida, oksid-hidroksida i hidratiranih oksid-hidroksida gvožđa proračunat na suhu masu zemlje [%]</i>	3

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 4.55 Rezultati granulometrijske analize uzorka homogenizovane zemlje



Slika 4.56 Rezultati praćenja promene koncentracije rastvorenog kiseonika (O₂), redoks potencijala (Eh), el.provodljivosti (SEP) i pH u perkolatu u protočnoj ćeliji prilikom jednog od puštanja rastvora iz kolone, i protok kroz protočnu ćeliju

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

U tabeli 4.30 prikazani su uzorci zemlje iz kolone analizirani radi određivanja količine vezanog amonijum jona.

Tabela 4.30 Uzorci zemlje iz kolone

Oznaka uzorka	O-II-0 z	O-II-1 z	O-II-2 z	O-II-3 z
<i>Datum analize</i>	29.08.2017	02.07.2018.	02.07.2018.	02.07.2018.
<i>Dubina [cm]</i>	Suva zemlja koja nije bila u koloni (nulto stanje)	10	20	30
<i>Masa uzorka zemlje iz kolone [g]</i>	10,00	9,66	10,58	10,93
<i>Masa NH₄⁺ proračunata na suhu masu zemlje [mgN/kgsm]</i>	6,6	49,5	39,7	32

Rezultati fizičko-hemijskih analiza uzoraka rastvora iz kolone i sadržaj amonijum jona u uzorku zemljišta iz kolone dati su u prilogu 7. Na osnovu ravnoteže sa mineralima zadatim u modelu i odgovarajućih konstanti rastvorljivosti, kapaciteta izmenjivačkog medija i konstanti ravnoteže za katjone koji su zadati u modelu, parcijalnog pritiska gasova u kontaktu sa površinom rastvora iznad zemlje u koloni (destilovana voda ili rastvor kalijum-nitrata i kalijum-hlorida, ili samo kalijum-nitrata), konstanti disocijacije i konstanti kompleksacije u rastvoru, i bilansa oksido-redukcionih reakcija sa kinetički kontrolisanim razlaganjem čestične organske materije i oslobađanjem acetatnog jona u rastvor i brzine strujanja kroz kolonu, određuje se aktivnost i koncentracija svake hemijske vrste u rastvoru i čvrstoj fazi u svakom vremenskom koraku i ćeliji modela.

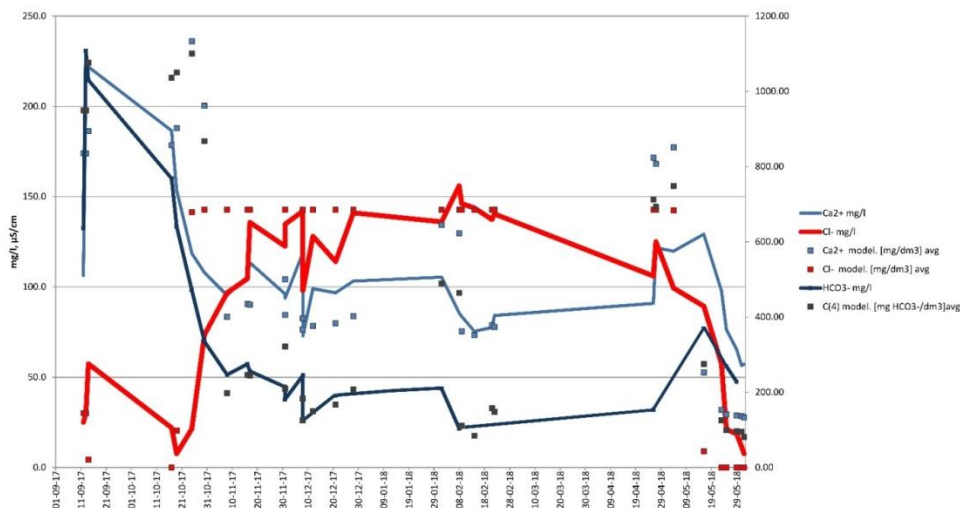
Pretpostavka o parcijalnoj ravnoteži (PEA) (eng. *Partial Equilibrium Assumption*) je pristup koji je primenjen prilikom modelovanja i koji se zasniva na tome da se samo najsporija reakcija tretira kao kinetička, dok se sve druge reakcije tretiraju kao ravnotežne jer su mnogo brže i dovoljno brze da se ravnoteža postigne praktično trenutno unutar vremenske skale eksperimenta. Prilikom ispitivanja modela, kako je već opisan, se pokazalo da preklapanje dva načina redukcije nitrata, denitrifikacija i DNRA, dovodi do rezultata koji nisu realni i da se modelovanje mora izvršiti na taj način što će jedna od te dve reakcije biti „isključena“. S obzirom na to da rezultati ispitivanja sadržaja amonijum jona u zemlji iz kolone nakon završetka ogleada (prilog 7) pokazuju da je najveći deo azota unetog nalivanjem rastvora nitrata (520 mg N/l u 32 l nalivenog rastvora) prešao u amonijum jone, simuliran je sistem samo sa DNRA. U koloni je nakon ogleada ostalo 368,1 mg N kao vezani amonijum joni, 7,11 mg N je izašlo u vidu nitrata u rastvoru, 1,02 u vidu nitrita, dok je 55,80 mg N je izašlo u vidu amonijum jona. Približno 87 mg N bi po bilansu trebalo da je prešlo u oblik gasovitog azota. Oslobađanje sirćetne kiseline sa disocijacijom i oksidacija acetatnih jona do ugljen-dioksida i disocijacija molekula ugljene kiseline dovode do oslobađanja hidronijum jona i bikarbonatnih jona, kao i rastvaranja kalcijum-

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

karbonata. Koncentracija kalcijumovih i bikarbonatnih jona zavisi od brzine razlaganja čestične organske materije. Na slici 4.57 je dat dijagram promene koncentracije kalcijumovih, bikarbonatnih i hloridnih jona tokom oglada, modelovane vrednosti i vrednosti dobijene u laboratoriji, za vrednost predeksponencijalnog faktora A jednačine kinetike razlaganja čestične organske materije, koja daje najbolje poklapanje modelovanih sa laboratorijski određenim vrednostima – $A = 330 \text{ s}^{-1}$. U jednačini kinetike se koncentracija čestične organske materije izražava kao broj molova ugljenika po dm^3 pornog prostora, što je na osnovu podataka datih u tabeli 4.30 jednako 9,1 za zemlju u koloni.

$$\frac{d[POC]}{dt} = -Ae^{-\frac{E_A}{RT}}[POC] \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}} \right]$$

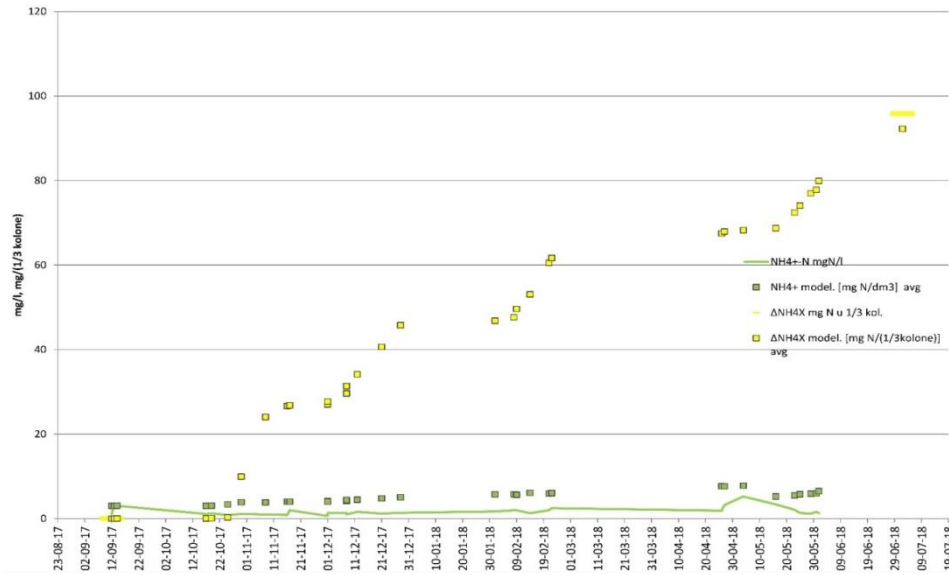
Brzina razlaganja čestične organske je prema rezultatima kalibracije bila jednaka $9,95 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \text{ s})$. S obzirom na to da je praktično sva količina nitrata transformisana, brzine reakcija oksidacije su veće od ove brzine.



Slika 4.57 Dijagram promene koncentracije kalcijumovih, bikarbonatnih i hloridnih jona tokom oglada, modelovane vrednosti i dobijene u laboratoriji, nakon kalibracije

Kalibracija konstante ravnoteže između amonijum jona u rastvoru i vezanih amonijum jona i kapaciteta za katjonsku izmenu je izvedena tako što je dobijeno najbolje moguće poklapanje (nakon kalibracije predeksponencijalnog faktora A jednačine kinetike razlaganja čestične organske materije) između modelovanih vrednosti koncentracije amonijum jona u uzorcima rastvora iz kolone i koncentracijama određenim u laboratoriji, kao i između promene u količini vezanih amonijum jona u donjoj trećini kolone (razlika između uzoraka O-II-3 z i O-II-0 z) i u donje tri ćelije modela). Rezultati modelovanja su dati na slici 4.58.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



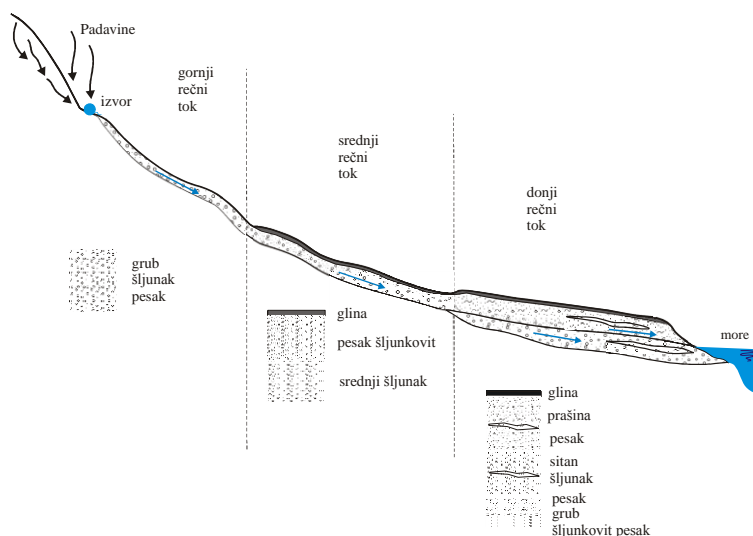
Slika 4.58 Modelovane vrednosti koncentracije amonijum jona u uzorcima rastvora iz kolone i koncentracije određene u laboratoriji i promene u količini vezanih amonijum jona u donjoj trećini kolone (razlika između uzoraka O-II-3 z i O-II-0 z) i modelovanih količina u donje tri ćelije modela

5 Zaključna razmatranja

Nitratno zagađenje plitkih akvifera u Evropi i svetu je čest, veoma važan i dosta proučavan problem. Pored aplikacije mineralnih đubriva na bazi azota, neregulisani kanalizacioni ispusti kao i curenje kanalizacije, postojanje septičkih jama i aplikacija stajnjaka, predstavljaju najznačajnije izvore povišenih koncentracija azotnih jedinjenja u podzemnim vodama. Difuzno zagađenje voda usled intenzivne poljoprivredne proizvodnje od sredine 20-og veka, je uglavnom smatrano dominantnim uzrokom povišenih koncentracija azotnih jedinjenja u vodama.

Povišene koncentracije nitrata u vodnim telima predstavljaju veoma rasprostranjen zdravstveni i ekološki negativan uticaj, što je evidentirano u brojnim izveštajima evropskih zemalja o zagađenju podzemnih voda nitratima. Eutrofikacija i emisija azot-suboksida (N_2O), su najčešće razmatrani štetni uticaji na životnu sredinu. Najviše dokumentovano oboljenje izazvano povišenim koncentracionim nivoima nitrata u vodi za piće je methemoglobinemija. Postoje naučni dokazi da ingestija nitrata i nitrita može imati i mutageni, teratogeni efekat i može doprineti riziku za nastanak različitih vrsta kancera.

Osnovni preduslov za pojavu (opstanak) nitrata u podzemnoj vodi je dovoljno visoka oksidnost sredine. Oksidnost akvifera definiše potencijal za odvijanje oksido-redukcionih procesa. Kiseonik u podzemnoj vodi dominantno se troši na oksidaciju organske materije i na mineralnu oksidaciju metala, (nižih oksidacionih stanja, uglavnom gvožđa) sorbovanih na česticama suspendovanog sitnog nanosa. Istaložavanje finih čestica je usled veće energije vode, manje izraženo u uzvodnom delu sliva, stoga je i oksidnost akvifera po pravilu veća nego u nizvodnom (slika 5.1). Izdani u aluvijalnim sedimentima Dunava uzvodno od Budimpešte su uglavnom aerobne pa nitrati nisu intenzivno izloženi procesu denitrifikacije, stoga je verovatnoća pojave povišenih koncentracija evidentnija. Radi zaštite Crnog mora od eutrofikacije, definisano je da otpadne vode iz naselja u slivu Dunava budu podvrgnute tercijarnom tretmanu.



Slika 5.1 Šematski prikaz aluvijalnih akvifera podzemnih voda (Dimikić, 2012)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

U Evropi je usvojen veliki broj direktiva u vezi sa zaštitom kvaliteta vodnih tela. Za potrebe sagledavanja cilja i doprinosa sprovedenih istraživanja u doktorskoj disertaciji, najznačajnije su: Direktiva 2000/60/EC - o uspostavljanju okvira za delovanje zajednice u oblasti politike voda; Direktiva 81/271/EEC - koja se odnosi na prečišćavanje urbanih otpadnih voda; Direktiva 91/676/EEC - koja se odnosi na zaštitu voda od zagađivanja nitratima poreklom iz poljoprivrede; i Direktiva 80/68/EEC - o zaštiti podzemne vode od zagađivanja prouzrokovanog određenim opasnim supstancama. Direktivom 91/676/EEC je predviđeno da koncentracije nitrata u površinskoj i podzemnoj ne prelaze 50 mg/l. Predviđene su i preventivne mere koje definišu tehnologiju rukovanja stajskim đubrivom (čuvanje i skladištenje), kao i dozvoljene količine i način primene azotnih đubriva. Mere zaštite kvaliteta vodnih tela navedene u direktivama su veoma efikasne, ali zahtevaju veliko ekonomsko opterećenje (u Srbiji sprovođenje predloženih mera zahtevalo bi investiciona ulaganja od dve milijarde evra; sa tretmanom otpadnih voda predviđa se da bi trošak iznosio šest milijardi). Ovo ukazuje na potrebu detaljnog poznavanja vrsta, ponašanja i zastupljenosti azotnih jedinjenja i nitrata (u užem smislu) u životnoj sredini, posebno u podzemnoj vodi.

Za dobro poznavanje ranjivosti i zaštite kvaliteta vodnih resursa, aluvijalnih i uopšte izdani podzemne vode, potrebno je relevantno poznavanje:

- geološkog i hidrogeološkog sastava tla,
- hidroloških i hidrodinamičkih odnosa u izdani
- poznavanje biljnog pokrivača i potreba biljaka za vodom i nutrijentima
- hidrohemijskih osobina vode i skeleta tla u litoloških slojevima, a svakako i u samoj izdani

Često se događa da se pri razmatranju ranjivosti određenog područja ne uzimaju adekvatno u obzir sve navedene grupe parametara i okvira u kojima se procesi transformacije, transporta ili konzervacije azotnih jedinjenja odvijaju. Za konkretne, forenzičke i naučne odgovore potrebno je na odgovarajući način obuhvatiti sve, ili određene grupe navedenih parametara.

Zaključci istraživanja u okviru disertacije zasnovani su na proučavanju literature i simultanoj hidrogeohemijskoj analizi sadržaja azotnih jedinjenja i parametara od značaja za transformaciju ili indikovanje porekla azota u površinskoj i podzemnoj vodi. Analizirani su koncentracioni nivoi i korelacije odabranih parametara u najvećim rekama u Srbiji (Dunav, Sava i Velika Morava) i podzemnoj vodi (pretežno aluvijalnim izdanima). Detaljna i usmerena istraživanja koja su pored analize koncentracionih nivoa i linearnih korelacija, obuhvatila i analize izotopskih potpisa sulfata, nitrata i amonijum jona, su sprovedena za anoksični drenažni sistem Kovin-Dubovac (aluvijon Dunava) i oksično regionalno izvorište Ključ (na desnoj obali Velike Morave). Prikazan je okvirni opseg odgovarajućih uslova i očekivane promene parametara stanja u podzemnoj vodi, usled odvijanja, uglavnom biološki posredovanih procesa ciklusa azota: fiksacije, asimilacije, mineralizacije, nitrifikacije, denitrifikacije, disimilatorne redukcije nitrata, biodegradacije amonijum jona, anaerobne amonijum oksidacije.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Dobijeni rezultati istraživanja zasnivaju se na:

- Rezultatima analize kvaliteta podzemne vode za 22 bunara i pijezometra koji su uzorkovani u aluvijonima Dunava, Save i Velike Morave u periodu 2016-2017. godine, kao i za dva akvifera ispod poljoprivrednih površina, kao reprezentiva različitih uticaja uslova oksidnosti na transformaciju i transport azotnih jedinjenja (regionalno izvorište Ključ 2010-2019. godina i drenažni sistem Kovin-Dubovac 2010-2018. godina), od strane Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi”. Sprovedena istraživanja deo su projekta „*Metodologija ocene, projektovanja i održavanja izvorišta podzemnih voda u aluvijalnim sredinama u zavisnosti od stepena aerobnosti*“ ev. br. TR37014.
- Podacima o kvalitetu podzemne vode Republičkog hidrometeorološkog zavoda i Agencije za zaštitu životne sredine za 55 pijezometara „prvih”, uglavnom aluvijalnih, izdani čiji kvalitet se prati u okviru redovnog godišnjeg republičkog monitoringa (2011-2016. godine) i za tri najveće reke u Srbiji: Dunav, Savu i Veliku Moravu (2010-2014. godina).
- Podacima kvaliteta podzemnih voda za 21 pijezometar, Rudarsko-geološkog fakulteta, koji su analizirani sa ciljem optimizacije mreže monitoringa podzemnih voda na teritoriji Srbije (2017. godina).
- Sprovedenim terenskim opitima injektiranja nitratne i traserske soli u anoksičnu sredinu podzemne vode na Kovin-Dubovcu.
- Rezultatima laboratorijskog opita nalivanja nitratne i traserske soli i modelovanja kinetike redukcije nitrata u uslovima zemljišta zasićenog vodom u laboratoriji Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“.
- Statističkoj analizi glavnih komponenti i klaster analizi fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode, koji su odabrani, jer mogu biti indikatori: ispunjenosti uslova za procese konzervacije ili gubitka azota, odvijanja određenih procesa transformacije, porekla azota u podzemnim vodama.

Kompleksna hemija azota i širok spektar mogućih, često preklapajućih oksido-redukcionih reakcija transformacije, uslovljenih vrstom, količinom i biodostupnošću elektron donora i akceptora, pri različitim uslovima sredine, ukazuju na to da je za ispravno defisanje ugroženosti ali i osetljivosti podzemnih voda na azotno zagađenje neophodna komplementarna i simultana analiza hidrogeoloških, fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara. U cilju zaštite podzemnih voda od zagađivanja azotnim jedinjenjima potrebno je definisati i kvantifikovati antropogene izvore azotnih jedinjenja i pritiske poljoprivredne prakse (način obrade zemljišta, vrstu i količinu primenjenih đubriva) na kvalitet vodnih tela kao i lokacije i stepen uticaja potencijalnih zagađivača (kanalizacioni ispusti, nesanitarna kanalizacija, stočni fond).

Određene vrste akvifera, usled nemogućnosti zadržavanja vode u povlatnom sloju i dejstva samoprečišćavajućeg potencijala (karstni i pukotinski) karakteriše više izražena prirodna osetljivost. Hidrogeološke karakteristike terena definišaću tok vode, a samim tim i potencijal za upliv određenih zagađujućih materija. Nakon sagledavanja potencijalnih pritisaka i prirodnih uslova za retardaciju zagađujućih materija, potrebno je poznavati hemijski sastav vode, koji je uslovljen: poroznošću akvifera, mineraloškim sastavom stena u akviferu, propusnošću povlate ali i načinom prihranjivanja i dreniranja akvifera. Za azotna jedinjenja količina kiseonika, vrednost elektrohemijskog potencijala,

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

koncentracija Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S ali i odnos C:N, definiše ispunjenost uslova za smanjivanje koncentracije nitrata (emisije azotnih oksida) ili konzervaciju azota (redukcije do NH_4^+ katjona). Pored fizičko-hemijskih parametara koji u podzemnoj vodi ukazuju na mogućnost odvijanja autotrofne/heterotrofne denitrifikacije ili disimilatorne/asimilatorne redukcije nitrata, promene pH vrednosti, koncentracija SO_4^{2-} , Cl^- , Na i B ukazuju na odvijanje procesa transformacije ili na poreklo nitratnih anjona. Ukoliko se između promena trendova koncentracija navedenih parametara mogu uočiti i kvantifikovati linerane (direktne ili inverzne) korelacije, uz analize izotopskih potpisa nitratnih i amonijum jona, tumačenja sudbine i porekla azotnih jedinjenja u podzemnim vodama mogu biti prilično pouzdana dopuna za hidrogeološka, hidrodinamička razmatranja sprovedena sa istim ciljem.

Iz hidrogeološkog, hidrološkog, hidrodinamičkog i poljoprivredno-pedološkog ugla ranjivost u pogledu prodora nitrata u izdan se smanjuje sa:

- povećanjem debljine i smanjenjem vodopropusnosti povlatnog sloja
- smanjenjem količine i infiltracije padavina u izdan
- pogodnom konfiguracijom hidrogeološkog kompleksa i stepenom zaštićenosti od prodora vode sa površine terena
- smanjenjem i odgovarajućim tipom poroznosti (manja osetljivost intergranularnih nego ispucalih karstifikovanih izdani)

Veća oksičnost uslovljava povećanje verovatnoće pojave povišenih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. U plitkim izdanima u uslovima izražene aerobnosti postoje uslovi za pojavu i opstanak azota u najvišem (+5) oksidacionom obliku nitratnih anjona. U anoksičnim izdanima očekivano je odvijanje procesa redukcije nitrata i transformacije u niže oksidaciona stanja. Prelaskom u niže oksidaciono stanje, količina azota u podzemnoj vodi se trajno smanjuje (emisija gasovitih oksida azota) ili do izražaja dolazi potencijal izdani za konzervaciju azota, prelaskom nitrata u amonijum katjon. Amonijum katjon ima izražen afinitet ka sorbiranju na negativno naelektrisanom skeletu izdani i smanjenju pokretljivosti.

U Srbiji redovan godišnji monitoring podzemnih voda sprovodi se samo za "prvu izdan" koje su (osim Vojvodine i Mačve, gde se na određenim delovima osmatra i prva izdan u mladim rečno-jezerskim depozitima) uglavnom u aluvijalnim sredinama, duž tokova većih reka. U daljim istraživanjima potrebno je: povećati broj monitoring objekata kvaliteta podzemnih voda, uz obavezno kvantifikovanje koncentracije H_2S , Fe^{2+} , Mn^{2+} , B i adekvatno merenje *in situ* parametara: koncentracije rastvorenog O_2 , pH vrednosti i redoks potencijala.

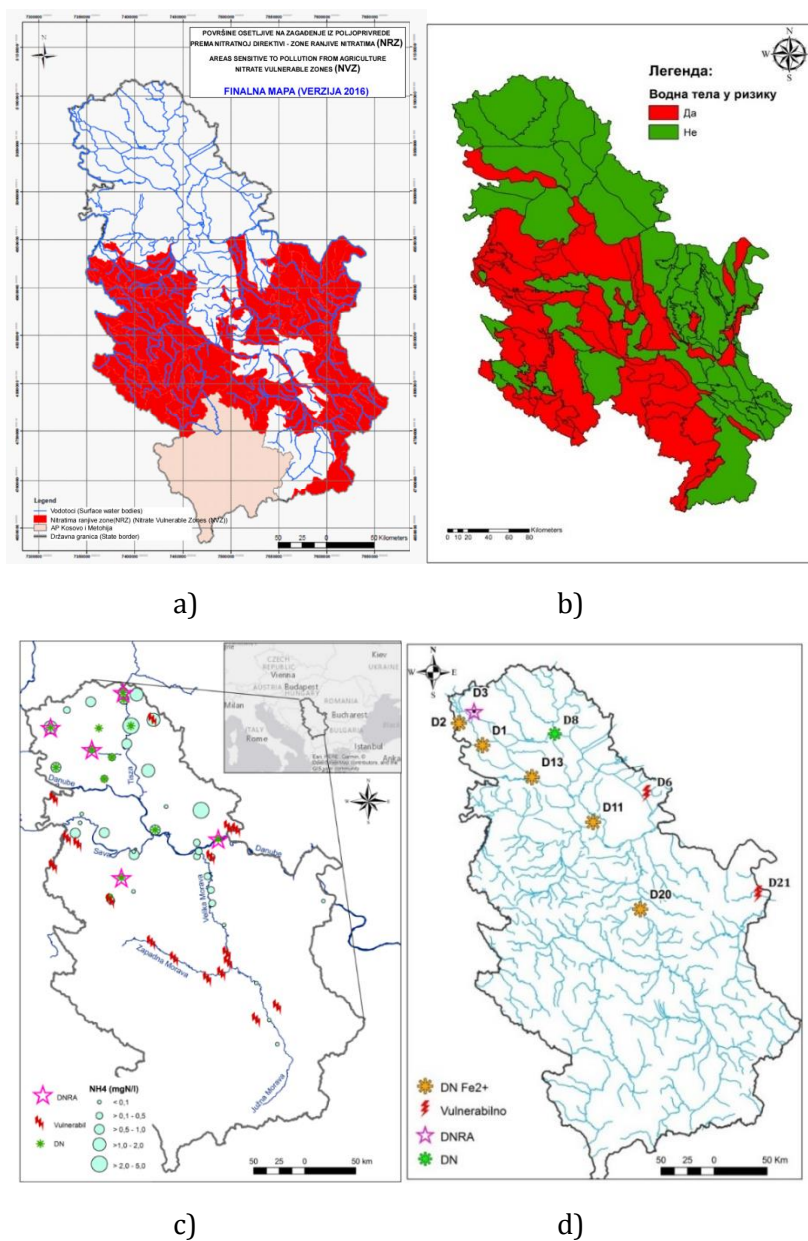
Komplementarne analize koje podrazumevaju simultano sagledavanje vrste akvifera, debljine povlate, načina prihranjivanja akvifera, zastupljene upotrebe zemljišta, fizičko-hemijskih parametara kvaliteta podzemne vode, doprinose validnoj determinaciji da li su azotne komponente u podzemnoj vodi posledica geogenetskih faktora, odnosno složenih hidrogeohemijskih uslova koji vladaju u podzemlju, ili je njihovo poreklo alohtono, ali i definisanju da li u ispitivanim sredinama podzemnih voda vladaju uslovi pogodni za oslobađanje ili konzervaciju azota. U najvećim rekama u Srbiji, koncentracioni nivoi, kao ni trendovi pojave azota nisu još uvek zabrinjavajući, ali registrovane korelacije potvrđuju činjenicu da je sliv Velike Morave najopterećeniji.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Prema sprovedenim istraživanjima, potencijal za konzervaciju amonijum jona preovlađuje na lokacijama na teritoriji Vojvodine, dok su od objekata čiji su podaci o kvalitetu podzemne vode obrađeni, sliv Velike Morave, kao i nekoliko lokaliteta u severoistočnoj i severozapadnoj Srbiji osetljivi na zagađenje nitratima. U plitkim podzemnim vodama utvrđeno je da je od 55 ispitanih pijezometara, 5 lokaliteta pogodno za konzervaciju azota (odvijanje procesa DNRA), 18 lokaliteta je osetljivo na nitrate (uslovi pogodni za opstanak azota u oksidovanom N^{5+} obliku), dok su na 14 lokaliteta ispunjeni uslovi za gubitak azota procesom denitrifikacije (volatilizacija N_2 , N_2O) (slika 5.2 c). Na 21 analiziranom lokalitetu podzemnih voda, u podzemnoj vodi iz 5 pijezometara preovlađuju uslovi za gubitak azota procesom denitrifikacije, 1 lokalitet je pogodan za konzervaciju azota, dok su 2 lokaliteta osetljiva na prodor nitrata (slika 5.2 d).

Kompleksnost navedenih ispitivanja ukazuje da se pojedinačna vodna tela moraju pojedinačno razmatrati, uzimajući u obzir sve njihove specifičnosti. U dosadašnjim istraživanjima u Srbiji, prirodna ranjivost, kao i osetljivost podzemnih voda je razmatrana sa hidrogeološkog stanovišta, veličine uticaja vrste akvifera i debljine povlatnog sloja. U određivanju ranjivosti prema nitratima, predlog nitrat ranjivih zona u Srbiji, od izvora azota u razmatranje je uključen samo pritisak od stočnog fonda, bez razmatranja hemijskog potencijala podzemnih voda i rasprostiranja poljoprivrednih površina (slika 5.2 a). Karta potencijalne ugroženosti podzemnih voda od zagađenja (rizika) koja obuhvata najviše uticaja, dobijena je preklapanjem karte prirodne osetljivosti podzemnih voda (IZDAN) i karte antropogenog uticaja (broja stanovnika bez kanalizacije, broja stanovnika sa septičkim jamama, specifičnog broja grla stoke po hektaru obradive površine i korišćenja zemljišta) (slika 5.2 b). Rezultati dela istraživanja sprovedenih u okviru disertacije, određivanje potencijala podzemnih voda za konzervaciju/emisiju azota, u velikoj meri su u saglasnosti za kratom rizika (slika 5.2 b). Za region Vojvodine, kao i aluvijone donjih delova slivova velikih reka Dunava, Save i Tise preovlađuju anoksični uslovi, što indikuje manju osetljivost na pojavu nitrata u vodi izdani. Kratki vodotoci južne i centralne Srbije (Južna, Zapadna, Velika Morava i Ibar) su sedimentirali krupan materijal, koji karakteriše manja potrošnja kiseonika te dominantno izražene karakteristike aerobnosti, stoga i veća osetljivost na pojavu nitrata u podzemnoj vodi.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama



Slika 5.2 a) karta nitrat ranjivih zona (NRZ, 2016) b) karta rizika (Stevanović i Dokmanović, 2015) c) i d) potencijal odabranih podzemnih voda za transformaciju azota

Terenski i laboratorijski opiti su potvrdili da anoksičnost uslova u podzemnoj vodi pogoduje odvijanju procesa redukcije nitrata a samim tim i smanjenju mogućnosti masovnijeg prodora azota u podzemne vode.

Injektiranjem rastvora NaNO_3 u anaerobnu podzemnu vodu praktično nije došlo do porasta koncentracije nitrata na bunaru udaljenom samo oko 8 m od mesta injektiranja. Dodavanje nitrata u anoksični akvifer nije stimulisalo respiratornu denitrifikaciju, jer nije uočen pad koncencrije TN u pijezometrima, putem volatilizacije N_2 , ali je stimulisana produkcija amonijum jona. Zaključeno je da inhibirana respiratorna denitrifikacija i stimulisana DNRA, mogu konzervirati dostupni azot u Kovin-

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Dubovcu u biodostupnoj formi amonijum katjona. Odvijanje procesa DNRA koji je sproveden sekundarnim metabolizmom sulfat reducera zabeležen je u slučaju infiltracije nitrata u anoksičnu podzemnu vodu.

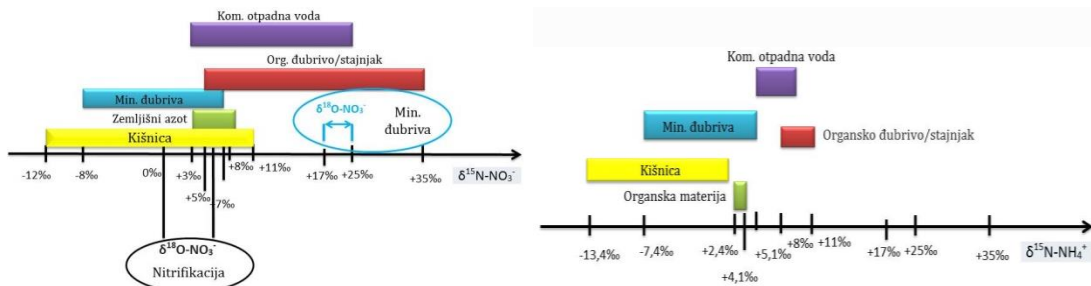
U okviru laboratorijskog oglada, na osnovu fizičko-hemijskih analiza efluenta i analiza azota zaostalog na skeletu matriksa ispitivanog medijuma utvrđeno je da je najveći deo azota 71%, od unetog nalivanjem rastvora nitrata, redukovano do NH_4^+ jona i zadržan sorpcijom na skeletu matriksa. Od 12,6% azota koji je istekao u efluentu iz kolone, 1,6% je proceđeno u obliku anjona NO_3^- i NO_2^- , dok je 11% proceđenog azota bilo u obliku NH_4^+ jona. Na osnovu sprovedenog eksperimentalnog istraživanja zaključeno je da je u uslovima infiltracije nitrata u zemljište, u kome vladaju anoksični uslovi, 16% od aplikovanih nitrata redukovano procesom denitrifikacije, što je rezultiralo gubitkom azota, dok je 71% ostao vezan u zemljištu u obliku amonijum jona. U okviru sprovedenih laboratorijskih oglada ustanovljena je dominacija odvijanja procesa DNRA u odnosu na denitrifikaciju. Kvantifikovana je brzina oslobađanja elektron donora, redukcionog sredstva i povezana jednačinom kinetike i parametrom koji je određen kalibracijom pomoću promene koncentracije bikarbonatnog i kalcijumovog jona sa masenim udelom čestične organske materije. Na ovaj način dobijena je i teorijska minimalna brzina trošenja nitrata. Kvantifikovan je i sorpcioni kapacitet za amonijum jon kalibracijom sa izmerenim sadržajem vezanog amonijum jona za zemljište u koloni.

Kako su u definisanju sudbine azotnih jedinjenja od najvećeg značaja koncentracija kiseonika i vrednost redoks potencijala, usmerena, detaljna i simultana analiza fizičko-hemijskih, hidrogeoloških, mikrobioloških i izotopskih parametara, uz analizu glavnih komponenti i klaster analizu, je sprovedena za dva scenarija: oksične i anoksične uslove. Odabrane su poljoprivredne površine sa intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom, kako bi se procenio uticaj zastupljene poljoprivredne prakse i primene đubriva na kvalitet oksične i anoksične podzemne vode. Obrađeni su podaci o količinama i vrstama đubriva koja se aplikuju i analizom je zaključeno da se mineralna đubriva primenjuju prema zahtevima gajenih biljaka. Rezultati sprovedenih istraživanja u okviru disertacije za oksični akvifer, područje izvorišta Ključ, su delimično zasnovani i u skladu sa višegodišnjim istraživanjima porekla nitrata na ovom području. Postoji indikacija da detektovani nitrati u zaleđu potiču od nitrifikacije, dominantno neprečišćene kanalizacione vode, koja dotiče iz zaleđa i sa sobom donosi podzemnu vodu u kojoj postoji visoka linearna korelacija između koncentracija NO_3^- , Cl, Na, B, SO_4^{2-} , O_2 i vrednosti električne provodljivosti, pri čijim se povećanim koncentracijama snižava vrednost pH. Na delu bliže reci, Velikoj Moravi, niže koncentracije nitrata uz povišene vrednosti izotopskog potpisa, koncentracije NH_4^+ katjona, pH vrednosti i strujnu sliku, ukazuju da je ova oblast najverovatnije izvan uticaja otpadne kanalizacione vode. Može se pretpostaviti da kvantifikovana koncentracija od približno 20 mgN/l može predstavljati uticaj aplikacije i nitrifikacije stajnjaka (uree). Za anoksične podzemne vode, dugo se smatralo da je denitrifikacija glavni put smanjivanja koncentracije nitrata u podzemnoj vodi. U slučaju anoksičnog drenažnog sistema Kovin-Dubovac, utvrđeno je da su iako relativno niske koncentracije N u površinskoj vodi kao i primenjene putem mineralnih đubriva, u uslovima povišene organske materije, koncentracije Fe^{2+} i u prisustvu redukovanih sulfata (sulfida), konzervisane u akviferu u obliku NH_4^+ jona. Kvantifikovana vrednost izotopskih potpisa uz analizu promena fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara ukazuje na poreklo amonijum jona iz mineralnih đubriva i delimično iz

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

organske materije zemljišta. Istraživanja kompleksnog i komplementarnog uticaja hidrogeohemijskih uslova i regionalnih specifičnosti na transformaciju i transport azotnih jedinjenja u Srbiji su sprovedena po prvi put. U okviru doktorske disertacije, pored do sada razmatranih hidrogeoloških aspekata, dokumentovana je važnost poznavanja kompleksne hemije podzemnih voda u cilju utvrđivanja njihovog potencijala za konzervaciju ili emisiju azota. Pored utvrđenih regionalnih specifičnosti i parametara od značaja za njihovu transformaciju, analiza izotopskih potpisa je pokazala da u uslovima aerobnih izdani primena đubriva u Srbiji u obliku trenutno zastupljene poljoprivredne prakse, u poređenju sa nitratima poreklom iz neprečišćenih komunalnih voda, predstavlja manje značajan uticaj na kvalitet podzemnih voda po pitanju azotnih jedinjenja. U slučaju anoksičnih izdani, uzimajući u obzir aluvijalne akvifere formirane u donjim delovima slivova, bogate potencijalnim donorima elektrona (organskim ugljenikom i Fe^{2+}), procesi disimilatorne redukcije nitrata uz prirodno poreklo amonijum jona od mineralizacije organske materije zemljišta su dominantni izvori amonijum katjona.

Analiza odnosa stabilnih izotopa azota (izotopskih potpisa) je veoma korišćen metod u cilju identifikacije izvora nitrata u podzemnoj vodi. Kako se izotopski potpis azota može promeniti pod uticajem različitih kompleksnih biogeohemijskih mehanizama transformacije: volatilizacije, nitrifikacije i denitrifikacije, on ipak ne može biti isključiv u identifikaciji izvora. Kombinacija proučavanja stabilnih izotopa azota i kiseonika u nitratima sa praćenjem obrazaca kretanja konzervativnih trasera može doprineti tačnijoj determinaciji izvora nitrata i procesa transformacije u podzemnoj vodi. Potrebna je verifikacija pretpostavljenih procesa transformacije i izvora azota u odabranom oksičnom i anoksičnom akviferu simultanom, sveobuhvatnom i kompleksnom analizom: fizičko-hemijskih, hidrogeoloških, mikrobioloških parametara i izotopskih potpisa.



Slika 5.3 Karakteristični opsezi izotopskih potpisa stabilnih izotopa N u zavisnosti od izvora

U cilju razumevanja značenja izotopskih potpisa potrebno je poznavati uticaj procesa transformacije azotnih jedinjenja na izotopske frakcionacije. Najniže vrednosti $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ su karakteristične za mineralna đubriva, oksidaciju organske materije zemljišta, kišnicu, respektivno, dok su najviše vrednosti karakteristične za uticaj stajnjaka ili otpadnih voda iz domaćinstva, čiji se opsezi mogu preklapati (slika 5.3). Kombinovana analiza $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{15}\text{N}$ iz NO_3^- može doprineti jasnijoj delineaciji atmosferskih i terestrijalnih izvora NO_3^- , uključujući i potencijalno razdvajanje različitih antropogenih izvora. Kvantifikacija $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ može pomoći u delineaciji NO_3^- poreklom iz mineralnih đubriva ili NO_3^- produkovanih nitrifikacijom NH_4^+ . Najniže vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ određene su u kišnici, dok su najviše vrednosti uočene za stajnjak i otpadnu vodu iz kanalizacije. Organska materija pokazuje nešto više vrednosti $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ izotopskog sastava u poređenju sa mineralnim đubrivima i

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

sa kišnicom. Međutim, raspoloživi eksperimentalni dokazi sugerišu da može doći do preklapanja izotopskih potpisa različitih izvora NH_4^+ zbog specifičnosti okoline u određenim područjima (slika 5.3). Kompleksnost i nemogućnost adekvatnog tumačenja porekla azota isključivo na osnovu izotopskih analiza, može se uočiti u tabeli 5.1, iz koje se vidi, da pored velikog opsega izvora $\delta^{15}\text{N}$, procesi frakcionacije koji se odvijaju prilikom transformacija azota, dodatno menjaju karakterističan i očekivan opseg.

U ranije sprovedenim istraživanjima, usled nepostojanja pouzdanog i sistematskog praćenja, pažnja nije posvećena količini i vrsti đubriva koja se aplikuju ali ni hemijskom potencijalu podzemnih voda za transformaciju azotnih jedinjenja.

U daljim istraživanjima potrebno je: povećati broj monitoring objekata kvaliteta podzemnih voda, uz obavezno kvantifikovanje koncentracije H_2S , Fe^{2+} , Mn^{2+} , B i adekvatno merenje *in situ* parametara: koncentracije rastvorenog O_2 , pH vrednosti i redoks potencijala. Potrebno je intenziviranje hemijskih i hidrogeoloških istraživanja, kao i formiranje pouzdane baze podataka o zastupljenoj poljoprivrednoj praksi, tj. vrsti i količinama primenjenih đubriva, vremenu i načinu aplikacije i vrstama gajenih poljoprivrednih kultura. Na ovaj način bi se obezbedile neophodne podloge za preventivnu zaštitu izvorišta od prodora nitrata, posebno u delovima terena za koje je poznato da postoje značajne količine podzemnih voda. Kako bi ovo bilo moguće potrebno je da postoji redovan monitoring kvaliteta podzemne vode reprezentativne mreže osmatračkih objekata, kao i odgovarajuće merenje *in situ* parametara prilikom svakog uzorkovanja.

Sprovedena istraživanja su pokazala teoretsku i praktičnu mogućnost detaljnijeg determinisanja uzroka, mehanizama i fenomena transformacije i transporta azota u podzemnoj vodi simultanim i kompleksnim proučavanjem hidrogeohemijskih, izotopskih i statističkih analiza glavnih komponenti i klaster analiza. Utvrđivanje porekla nitrata i amonijaka u podzemnim vodama, definisanje dominantnih mehanizama transformacije i faktora koji su uticali na transformaciju i izrada modela redukcije nitrata u zasićenoj sredini, bi se mogli upotrebiti u predviđanju sudbine đubriva primenjenih u zemljištu. Rezultati modelovanja kinetike redukcije nitrata, daju uvid u značaj i ulogu zemljišta kao izolatora, u smislu zaštite i očuvanja kvaliteta podzemnih voda. Dobijeni rezultati doprinose teorijskom razumevanju uticaja zastupljene poljoprivredne prakse i proceni potencijala za samoprečišćavanje u podzemnim vodama definisanjem atenuacionog potencijala akvifera za konzervaciju ili oslobađanje azotnih jedinjenja.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tabela 5.1 Procesi transformacije, potrebni uslovi i očekivan stepen frakcionacije

Proces	Reakcija	Potrebni uslovi	Stepen frakcionacije (okvirno)
<i>Fiksacija</i>	$N_{2(g)} + 3 H_{2O(g)} \rightarrow 2 NH_3 + 3/2 O_{2(g)}$	Električna pražnjenja, biljni enzimi	0‰
<i>Mineralizacija</i>	$R - CHNH_2 - COOH + O \rightarrow R - CO - COOH + NH_3$	Snižavanje pH, anoksični uslovi do procesa nitrifikacije	0±1‰
<i>Nitrifikacija</i>	$NH_4^+ + 1,5 O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$ $NO_2^- + 0,5 O_2 \rightarrow NO_3^-$	Snižavanje pH, kiseonik >1 mg/l	-18 do -29 ‰ do -35‰ produkovani NO ₃ ⁻ će biti osiromašen u δ ¹⁵ N
<i>Denitrifikacija</i>	$5CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	Koncentracija rastvorenog kiseonika <2,0 mg/l i vrednost Eh<250 mV; pH raste, visok TOC, neusludne, nizak C:N; nizak TOC, nisko Fe, visok C:N	5-40‰ se obogaćuje preostali nitrat
	$10 Fe^{2+} + 2 NO_3^- + 14 H_2O \rightarrow 10 FeOOH + N_2 + 18H^+$	Nizak TOC, visoko Fe,	
	$5HS^- + 8NO_3^- + 3H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O$	Sulfidne vode, FeS, S ⁰ visok TOC	
<i>Disimilatorna redukcija nitrata do amonijum jona</i>	C>>N	$2H^+ + NO_3^- + 2CH_2O \rightarrow NH_4^+ + 2CO_2 + H_2O$	Za oko +10‰ se obogaćuje preostali nitrat, generiše se izotopski osiromašeniji NH ₄ ⁺
		$4HS^- + 4NO_3^- + 4H_2O + 4H^+ \rightarrow 4SO_4^{2-} + 4NH_4^+$	
<i>Anaerobna amonijum oksidacija</i>	$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$	Nizak TOC, nisko Fe, nizak C:N (N>C), respiratorna DN do NO ₂ ⁻ zatim anamoks	Slično denitrifikaciji

Rezultati istraživanja mogu se upotrebiti za preciznije definisanje ranjivosti pojedinih resursa podzemnih voda. Ispitivanje očekivanih puteva transformacije azota u podzemnoj vodi primenom kompleksnih analiza ukazuje na mogućnost njihove sinergije i upotebu u vidu alata za postizanje odgovarajućih ekonomskih efekata. Pored naučnog značaja, kao i praktičnog i inženjerskog rešavanja pojedinih problema, svrha dobijenih istraživanja je i implementacija rezultata radi što preciznijeg definisanja neophodnih investicionih troškova u vezi sa primenom direktiva Evropske Unije (Nitratna direktiva) u Srbiji.

6 Literatura

Agencija za zaštitu životne sredine AZŽS, Rezultati ispitivanja kvaliteta površinskih i podzemnih voda. <http://www.AZŽS.gov.rs/>, (pristupljeno u junu 2017. godine)

Alewell C., Mitchell M. J., Likens G.E., Krouse R. (2000). Assessing the Origin of Sulfate Deposition at the Hubbard Brook Experimental Forest. *J. Environ. Qual.* 29, 759-767.

Almasri M.N., Kaluarachchi J.J. (2004). Implications of on-ground nitrogen loading and soil transformations on ground water quality management. *Journal of the American water resources association*, 40 (1), 165-186.

Appelo C.A.J., Postma D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd Edition. Taylor & Francis.

Aravena R., Robertson W.D. (1998). Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Groundwater* 36 (6), 975-982.

Baily A., Rock L., Watson C.J., Fenton, O. (2011). Spatial and temporal variations in groundwater nitrate at an intensive dairy farm in south-east Ireland: insights from stable isotope data. *Agric. Ecosysts. Environ.* 144, 308-318.

Baker M.A., Vervier P. (2004.) Hydrological variability, organic matter supply and denitrification in the Garonne River ecosystem. *Freshwater Biol.* 49 (2), 181-190.

Barth S., 1998. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater: *Water Resources*. 32, 685-690.

Bateman A.S., Kelly S.D., Jickells T.D. (2005). Nitrogen isotope relationships between crops and fertilizer: implications for using nitrogen isotope analysis as an indicator of agricultural regime. *J. Agric. Food Chem.* 53 (14), 5760-5765.

Bateman A.S., Kelly S.D. (2007). Fertilizer nitrogen isotope signatures. *Isotopes Environ. Health Stud.* 43 (3) 237-427.

Bengtsson G., Bengtson P., Mansson F. K. (2003). Gross nitrogen mineralization-, immobilization-, and nitrification rates as a function of soil C/N ratio and microbial activity. *Soil Biology & Biochemistry*, 35 (1), 143-154.

Berg M., Tran H.C., Nguyen T.C., Pham H.V., Schertenleib R., Giger W. (2001). Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat: *Environmental Science & Technology*, 35, 2621-2626.

Bohlke J. K., Smith R. L., Miller, D. N. (2006). Ammonium transport and reaction in contaminated groundwater: Application of isotope tracers and isotope fractionation studies. *Water Resour. Res.* 42 (5), doi:10.1029/2005WR004349.

Boreli-Zdravković Đ., Radenković Z. (2003). Nitrati u podzemnim vodama šireg područja izvorišta „Ključ 1“ za vodosnabdevanje Požarevca, Zbornik radova 32. Jugoslovenske konferencije „VODA 2003“, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda i Srpsko društvo za zaštitu voda, Zlatibor 3-6 jun 2003., 357-360.

Boreli-Zdravković Đ., Damjanović M. (2007). State and problems of using alluvial water in Great Morava valley, Proceedings Regional IWA conference on Groundwater management in the

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Danube river basin and other large river basins, 7-9 June 2007, „Jaroslav Černi“ Institute for the development of water resources, Belgrade, 201-208.

Boreli-Zdravković Đ., Miljević N. (2008). Podzemne vode i azot, u Dimkić i sar., 2008, 383-428.

Bottrell S., Tellam J., Bartlett R., Hughes A. (2008). Isotopic Composition of Sulfate as a Tracer of Natural and Anthropogenic Influences on Groundwater Geochemistry in an Urban Sandstone Aquifer, Birmingham, UK, *Appl. Geochem.* 23(8), 2382-2394.

Burgin A.J., Hamilton S.K. (2007). Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways. *Front. Ecol. Environ.* 5 (2), 89-96.

Buss S.R., Herbert A.W., Morgan P., Thornton S.F., Smith J.W.N. (2004). A review of ammonium attenuation in soil and groundwater. *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 37 (4), 347-359.

Buss S. R., Rivett M. O., Morgan P., Bemment C. D. (2005). Attenuation of Nitrate in the Sub-Surface Environment; Science Report SC030155/SR2; Environment Agency: Bristol, UK.

Calder³n S. M. (2006). Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic and inorganic nitrogen. Graduate Theses and Dissertations. <http://scholarcommons.usf/edu/etd/2469>.

Camargo J., Alonso A. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environment International.* 32 (6), 831-849.

Ceazan M. L., Thurman E. M., Smith R. L. (1989). Retardation of ammonium and potassium transport through a contaminated sand and gravel aquifer: The role of cation exchange, *Environ. Sci. Technol.* 23, 1402 - 1408.

Cerny C.A., Kaiser H.F. (1977). A study of a measure of sampling adequacy for factor-analytic correlation matrices. *Multivariate Behavioral Research*, 12 (1), 43-47.

Choi W.J., Han G.H., Lee S.M., Lee G.T., Yoon K.S., Choi S.M., Ro H.M. (2007). Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agric. Ecosyst. Environ.* 120 (2), 259-268.

Clark J.M., Chapman P.J., Adamson J.K., Lane S.N., (2005). Influence of drought-induced acidification on the mobility of dissolved organic carbon in peat soils. *Glob. Chang. Biol.* 11 (5), 791-809.

Clark I. (2015). Contaminant Geochemistry and Isotopes. In *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, FL.

Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I. (1980). The Age Curves of Sulphur and Oxygen Isotopes in Marine Sulphate and Their Mutual Interpretation. *Chem. Geol.* 28, 199-260.

Cohen M. J., Heffernan J. B., Albertin A., Martin J. B. (2012). Inference of riverine nitrogen processing from longitudinal and diel variation in dual nitrate isotopes, *J. Geophys. Res.*, 117, G01021, doi:10.1029/2011JG001715.

Cole M.L., Kroeger K.D., McClelland J.W., Valiela I. (2006). Effects of watershed land use on nitrogen concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ nitrogen in groundwater. *Biogeochemistry* 77 (2), 199-215.

Corine Land Cover, CORINE (2006) <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/clc-2006-raster> (mart, 2018.)

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Corre M.D., Schnabel R.R., Shaffer J.A. (1999). Evaluation of soil organic carbon under forests, cool-season and warm-season grasses in the north-eastern US. *Soil Biol. Biochem.* 31 (11), 1531–1539.

Cruz J.V., Andrade C. (2015). Natural background composition in the Azores archipelago (Portugal): A hydrogeochemical study and treshold value determination. *Sci. Total Environ.* 520, 127–135.

Cullimore D. R. (2007) *Practical Manual of Groundwater Microbiology*, 2nd ed. CRC Press.

Cullimore D. R. (2010) *Standard Methods for the Application of BART Testers in Environmental Investigations of Microbiological Activities*. DBI: Canada.

Damjanović M., Popović L., Marjanović Z. (2001). Zaštita voda u Republici Srbiji – Elementi programa razvoja 2001–2005. JVP „Srbijavode“ i Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, Zavod za vodosnabdevanje, kanalizaciju i zaštitu voda, Beograd.

Danielescu S., MacQuarrie K.T. (2013). Nitrogen and oxygen isotopes in nitrate in the groundwater and surface water discharge from two rural catchments: implications for nitrogen loading to coastal waters. *Biogeochemistry* 115 (1–3), 111–127.

Darwishe H., Khattabi J.E., Chaaban F. et al., (2017). *Environ. Earth. Sci.* 76: 649. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6990-1>.

Davidson E.A., Chorover J., Dail D.B. (2003). A mechanism of abiotic immobilization of nitrate in forest ecosystems: the ferric wheel hypothesis. *Glob. Change Biol.* 9 (2), 228–236.

Department for Environment, Food and Rural Affairs (Defra) (2002). *The Government's Strategic Review of Diffuse Water Pollution from Agriculture in England and Wales*. Defra, London.

Di Lorenzo T., Brilli M., Del Tosto D., Galassi D.M.P., Petitta M. (2012). Nitrate source and fate at the catchment scale of the Vibrata River and aquifer (central Italy): an analysis by integrating component approaches and nitrogen isotopes. *Environ. Earth Sci.* 67, 2383–2398.

Dimkić M., Stevanovic Z., Djuric D. (2007). Utilization, Protection and Status of Groundwater in Serbia, Keynote paper, Proceedings of IWA conf. Groundwater management in Danube river basin and other large basins, 83-102, Belgrade.

Dimkić M. A., Brauch H.-J., Kavanaugh M. (2008). Upravljanje podzemnim vodama u velikim rečnim slivovima. IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK.

Dimkić M., Pušić M., Majkić-Dursun B., Obradović V. (2011). Certain Implications of Oxidic Conditions in Alluvial Groundwater. *Water Res. Manage.* 1(2) 27–43.

Dimkić M. (2012). Importance of the Aerobic State of Alluvial Aquifers for Groundwater use, Nakdong River International Water Week, 7th World Water Forum, September, Andong, Republic of Korea, 69-96, Conference „Contemporary Issues of Adaptive Water Management“, Belgrade, 29-37.

Dimkić M., Pušić M. (2014). Correlation Between Entrance Velocities, Increase in Local Hydraulic Resistances and Redox Potential of Alluvial Groundwater Sources, *Water Research and Management* 4 (1), 3-23.

Direktiva 91/676/EEC (1991). Nitratna direktiva- Council Directive of 12 December 1991 concerning the protection of water against pollution caused by nitrates from agricultural sources (91/676/EEC). Official Journal L 375.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Direktiva 91/271/EEC (1991). Prečišćavanje urbanih otpadnih voda – UWWTD (Urban waste water treatment directive). Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban wastewater treatment. Official Journal L 135.

Džamić R., Stevanović D. (2007). Agrohemijska ISBN: 978-86-7157-353-5. Partenon, Beograd.

EMEP Status Report, 1/2015 (2015). Transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components. ISSN 1504-6192 (on-line)

Environmental European Agency, EEA (2012a.). European waters — current status and future challenges. EEA Report. No 9/2012. ISSN 1725-9177.

Environmental European Agency, EEA (2012b). European bathing water quality in 2011, EEA Technical report No 3/2012, Copenhagen, <http://www.eea.europa.eu/publications/european-bathing-water-quality-in-2011>. (pristupljeno u martu 2019. godine).

Eurostat (2018). Gross nutrient balance. <https://ec.europa.eu/eurostat/data/database> (pristupljeno u februaru 2019. godine)

Feast N.A., Hiscock K.M., Dennis P.F., Andrews J.N. (1998). Nitrogen isotope hydrochemistry and denitrification within the Chalk aquifer system of north Norfolk. UK. J. Hydrol. 211, 233–252.

Francis A.J., Slater J.M., Dodge C.J. (1989). Denitrification in deep sub-surface sediments. Geomicrobiol. J. 7 (1–2), 103–116.

Górka M., Jedrysek M.O., Strapoc D. (2008). Isotopic Composition of Sulphates from Meteoric Precipitation as an Indicator of Pollutant Origin in Wrocław (SW Poland). Isot. Environ. Health Stud. 44, 177-188.

Guillemin G., Roux J. C. (1992). Pollution des eaux souterraines en France, Manuels & methodes 23. Orleans: Edition by BRGM, 264.

Hajdin B. (2014). Upravljanje resursima podzemnih voda severne Bačke, Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Heffernan J. B., Cohen M. J., Frazer T. K., Thomas R. G., Rayfield T. J., Gulley J., Martin J. B., Delfino J. J., Graham W. D. (2010). Hydrologic and biotic influences on nitrate removal in a subtropical spring-fed river, Limnol. Oceanogr., 55(1), 249–263, doi:10.4319/l.2010.55.1.0249.

Henson W. R., L. Huang W. D., Graham, Ogram, A. (2017). Nitrate reduction mechanisms and rates in an unconfined eogenetic karst aquifer in two sites with different redox potential, J. Geophys. Res. Biogeosci., 122, 1062–1077, doi:10.1002/2016JG003463.

Hinkle S.R., Böhlke J.K., Duff J.H., Morgan D.S., Weick R.J. (2007). Aquifer-scale controls on the distribution of nitrate and ammonium in groundwater near La Pine, Oregon, USA. J. Hydrol. 333, 486–503.

Hollocher T.C. (1984). Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitrobacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation. Arch. Biochem. Biophys. 233 (2), 721–727.

Hosono T., Tokunaga T., Tsushima A., Shimada J. (2014). Combined use of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$ tracers to study anaerobic bacterial processes in groundwater flow systems. Water Res. 54, 284–296.

Hübner H. (1986). Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere, in: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 361-425.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Institut za Vodoprivredu "Jaroslav Černi" (2006), IJČ. Prethodna studija izvodljivosti izgradnje regionalnog izvorišta sistema Dubovac-Zrenjanin_Kikinda, Zavod za vodosnabdevanje, kanalizaciju i zaštitu voda, Beograd.

Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ (2007a), IJČ. Generalni projekat uređenja Velike Morave, Zavod za uređenje vodnih tokova, Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, Beograd.

Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ (2007b), IJČ. Alternativna rešenja snabdevanja vodom Vojvodine; Potencijalna izvorišta na sektoru Kovin – Dubovac - Banatska Palanka. Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi" Beograd.

Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (2010a), IJČ. Studija Starenje bunara i održavanje objekata, izveštaj za II fazu, Beograd.

Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (2010b), IJČ. Studija definisanja procesa starenja radi zamene izvedenih drenažnih bunara tokom eksploatacije u priobalju HE "Đerdap", Izveštaj za I fazu, Zavod za hidrogeologiju i izučavanje režima podzemnih voda, Beograd.

Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (2011a), IJČ. Studija starenje bunara i održavanje objekata, Faza II, Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ Beograd.

Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (2011b), IJČ. Studija definisanja procesa starenja radi zamene izvedenih drenažnih bunara tokom eksploatacije u priobalju HE "Đerdap" Izveštaj za II fazu, Zavod za hidrogeologiju i izučavanje režima podzemnih voda, Beograd.

Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, Rudarsko-geološki fakultet –Departman za hidrogeologiju i Geološki institut Srbije (2011c). Razvoj monitoringa podzemnih voda u Republici Srbiji –VI-faza, Beograd.

Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (2014), IJČ. Idejni projekat, studija opravdanosti i studija procene uticaja na životnu sredinu izvorišta „Ključ“ u Požarevcu. JKP „Vodovod i kanalizacija“ Požarevac Zavodni broj: 06/4548, Beograd.

Institut za Vodoprivredu "Jaroslav Černi" (2015), IJČ. Ekspertiza - stručna analiza o uticaju eksploatacije nanosa iz korita reke Velike Morave na režim voda na teritoriji grada Požarevca, a posebno na režim izdani izvorišta „Ključ“, Beograd.

Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ (2017a), (IJČ). Studija definisanja stanja, analize procesa geneze, korišćenja, zaštite i obogaćivanja resursa podzemnih voda, Beograd.

Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ (2017b), (IJČ). Analiza optimizacije monitoring mreže kvaliteta površinskih i podzemnih voda u skladu sa zahtevima Okvirne direktive o vodama i pratećim direktivama, Beograd.

International Agency for Research on Cancer (2010), (IARC). Nitrate and Nitrite, and Cyanobacterial Peptide Toxins u IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 94 ISBN-13 (Print Book) 978-92-832-1294-2 ISBN-13 (PDF) 978-92-832-1594-3 IARC.

Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2016. godinu (2017), IZŠŽS. Ministarstvo zaštite životne sredine, Agencija za zaštitu životne sredine, ISSN 2466-295X.

Izveštaj o stanju zemljišta u Republici Srbiji, indikatorski prikaz, (2017), IZSZ. Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine agencija za zaštitu životne sredine ISSN 2466-2968.

Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2017. godinu (2018), IZŠŽS. Ministarstvo zaštite životne sredine Agencija za zaštitu životne sredine, ISSN 2466-295X.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Jang E., Heab H., Savoy W., Dietrich P., Kolditz O., Rubin Y., Schüth C., Kalbacher T. (2017). Identifying the Influential Aquifer Heterogeneity Factor on Nitrate Reduction Processes by Numerical Simulation. *Advances in Water Resources* 99 (3), 38–52.

Jakovljević M., Pantović M. (1991). *Hemija zemljišta i vode*. Naučna knjiga, Beograd.

Jedrysek M.O. (2000). Oxygen and Sulphur Isotope Dynamics in the SO_4^{2-} of an Urban Precipitation. *Water Air Soil Pollut.* 117 (1-4), 15-25.

Jevtić G., Zorić M. (2012). Hidrogeološki model projektovanog podvodnog rudnika uglja Kovin. Zbornik radova sa XIV Srpskog hidrogeološkog simpozijuma sa međunarodnim učešćem, Zlatibor 2012. Rudarsko-geološki fakultet, 271-275.

Ji B., Yang K., Zhu L., Jiang Y., Wang H., Zhou J., Zhang H. (2015). Aerobic denitrification: A review of important advances of the last 30 years. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 20 (4), 643–651.

JKP “Vodovod i kanalizacija” Požarevac (2015) (JKP VKP). Podaci prikupljeni tokom monitoringa koncentracije nitrata.

Jørgensen P. R., Urup J., Helstrup T., Jensen M. B., Eiland F., Vinther F. P. (2004). Transport and Reduction of Nitrate in Clayey Till Underneath Forest and Arable Land. *J. Contam. Hydrol.* 73 (1–4), 207-226.

Kaiser H. (1974). An index of factor simplicity. *Psychometrika* 39, 31–36.

Kalagasidis Krušić M. (2017). *Organska industrijska sinteza*. Interna skripta Katedre za organsku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, Beograd.

Kamp A. (2007). Growth and nitrate reduction of *Beggiatoa* filaments studied in enrichment cultures. Doktorska disertacija. Bremen, Nemačka.

Kendall C. (1998). Tracing nitrogen sources and cycling in catchments, u: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam, 519-576.

Kendall C., Aravena R. (2000.) Nitrate isotopes in groundwater systems. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer, US, 261–297.

Kim M.J., Nriagu J., Haack S. (2000). Carbonate Ions and Arsenic Dissolution by Groundwater. *Environ, Sci. Technol.* 34 (15), 3094-3100.

Kim K-H., Yun S.-T., Kim H.-K., Kim J.-W. (2015). Determination of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approaches. *J. Geochem. Explor.* 148, 196-205.

Kiurski-Milošević J. (2015). Model procene kvaliteta podzemne vode sa povećanim sadržajem arsena primenom fazi logike. Doktorska disertacija. Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.

Kloppmann W., Chikurel H., Picot G., Guttman J., Pettenati M., Aharoni A., Guerrot C., Millot R., Gaus I., Wintgens T. (2009). B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery systems. *Appl. Geochem.* 24 (7), 1214–1223.

Knöller K., Vogt C., Haupt M., Feisthauer S., Richnow H.H. (2011). Experimental investigation of nitrogen and oxygen isotope fractionation in nitrate and nitrite during denitrification. *Biogeochemistry*, 103 (1–3), 371–384.

Komljenović I., Todorović V. (1998). *Opšte ratarstvo*. Poljoprivredni fakultet, ISBN 8672620038, 9788672620030.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Korom S. F. (1992). Natural Denitrification in the Saturated Zone: A Review. *Water Resour. Res.* 28 (6), 1657-1668.

Kovačević S. (2017). Analiza samoprečišćavajućeg potencijala podzemnih voda za uklanjanje farmaceutika primenom metode rečne obalske filtracije. Doktorska disertacija. Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.

Krug E. C., Winstanley, D. (2002). The need for comprehensive and consistent treatment of the nitrogen cycle in nitrogen cycling and mass balance studies: I. Terrestrial nitrogen cycle. *Sci. Total Environ.* 293, 1-29.

Li X.D., Masuda H., Koba K., Zeng H.A. (2007). Nitrogen isotope study on nitrate contaminated groundwater in the Sichuan Basin, China. *Water Air Soil Pollut.* 178, 145-156.

Lindebaum J. (2012). Identification of sources of ammonium in groundwater using stable nitrogen and boron isotopes in Nam Du, Hanoi. *Dissertations in Geology at Lund University*, No. 300, 38 pp. 45 hp (45 ECTS credits).

Lingle D. (2013). Origin of High Levels of Ammonium in Groundwater, Ottawa County, Michigan. Master teza, SAD.

Liu C.Q., Li S.L., Lang Y.C., Xiao H.Y. (2006). Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6928-6933.

Liu J., Li S., Zhong J., Zhu X., Guo Q., Lang Y., Han X. (2017). Sulfate sources constrained by sulfur and oxygen isotopic compositions in the upper reaches of the Xijiang River, China. *Acta Geochim.* 36 (4), 611-618.

Louise Brantley S., White A.F., Kubicki J.D. (2008). *Kinetics of Water-Rock Interaction*. New York : Springer.

Lvovich M.I. (1970). Water resources of the world and their future. *International Association of Scientific Hydrology Pub. No. 92*, 317-322.

Maeda K., Toyoda S., Yano M., Hattori S., Fukasawa M., Nakajima K., Yoshida N. (2016). Isotopically enriched ammonium shows high nitrogen transformation in the pile top zone of dairy manure compost. *Biogeosciences* 13 (4), 1341-1349.

Magalhaes C., Moreira R., Wiebe W.J., Bordalo A.A. (2003). Salinity and inorganic nitrogen effects on nitrification and denitrification rates in inter-tidal sediments and rocky biofilms: Douro River Estuary, Portugal. *Proceedings of the 7th International Specialised IWA Conference on Diffuse Pollution and Basin Management*, Dublin, 6-73.

Majkić B. (2013). Starenje bunara u aluvijalnim sredinama različitog stepena oksičnosti. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Martinelli G., Dado A., De Luca D.A., Mazzolad M., Lasagnac M., Pennis M., Pillaf G., Sacchi E., Saccon P. (2018). Nitrate sources, accumulation and reduction in groundwater from Northern Italy: Insights provided by a nitrate and boron isotopic database. *Applied Geochemistry* 91, 21-35.

Mayer B. (2005). Assessing Sources and Transformation of Sulphate and Nitrate in the Hydrosphere Using Isotope Techniques, u: *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Sciences*, Ed. P.K. Aggarawal, J.R. Gat, and K.F.O. Froehlich, Springer, Netherlands, 67-89.

McMahon P. B., Chapelle F. H. (2008). Redox processes and water quality of selected principal aquifer system. *Ground Water*, 46, 259-271.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Michener R., Lajtha K. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. u: Kendall C., Elliott E.M., Wankel S.D. Ed. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd ed. Blackwell Publishing Ltd., Carlton, Victoria, 375–449.

Milanović S., Stevanović Z., Đurić D., Petrović T, Milovanović M. (2010). Regionalni pristup izradi karte ugroženosti podzemnih voda Srbije – nova metoda “izdan”. Zbornik radova 15 Kongresa geologa Srbije, Beograd 585-590.

Miljević N., Boreli-Zdravković Đ., Obradović V., Golobočanin D., Mayer B. (2012). Evaluation of the origin of nitrate influencing the Ključ groundwater source, Serbia. *Water Science & Technology* 66 (3), 472-478, DOI: 10.2166/wst.2012.179.

Miljevic N., Boreli-Zdravkovic Dj., Velickovic J., Golobocanin D., Mayer B. (2013). Evaluation of the origin of sulphate at the groundwater source Ključ, Serbia. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 49 (1), 62-72.

Mitrinović D., Perić M., Zarić J., Perović M., Petković A., Dimkić M. (2016). Određivanje udela rečne vode u vodozahvatnim bunarima uz Veliku Moravu – izvorište „Ključ“. Srpski simpozijum o hidrogeologiji sa međunarodnim učešćem. Zbornik radova/XV Srpski simpozijum o hidrogeologiji sa međunarodnim učešćem, Kopaonik 14-17. septembar 2016 .godine. Beograd, Rudarsko-geološki fakultet, ISBN 978-86-7352-316-3.

Moncaster S.J., Bottrell S.H., Tellam J.H., Lloyd J.W., Konhauser K.O. (2000). Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *J. Contam. Hydrol.* 43 (2), 147–163.

Morris J.T., Whiting G.J., Chapelle F.H. (1988). Potential denitrification rates in deep sediments from the Southeastern Coastal Plain. *Environ. Sci. Technol.* 22 (7), 832–836.

Nadelhoffer K.J., Fry B. (1988). Controls on natural nitrogen-15 and carbon-13 abundances in forest soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal* 52, 1633-1640.

Neilsen M.E., Fisk M.R., Istok J.D., Pedersen K. (2006). Microbial nitrate respiration of lactate at in situ conditions in ground water from a granitic aquifer situated 450m underground. *Geobiology* 4 (1), 43–52.

Norrman J., Sparrenbom C.J., Berg M., Nhan D.D., Nhan P.Q., Rosqvist H., Jacks G., Sigvardsson E., Baric D., Moreskog J. (2008). Arsenic mobilisation in a new well field for drinking water production along the Red River, Nam Du, Hanoi: *Applied Geochemistry*. 23, 3127-3142.

Norrman J., Sparrenbom C.J., Berg M., Dang D.N., Jacks G., Harms-Ringdahl P., Quy-Nhan P., Rosqvist H. (2015). Tracing sources of ammonium in reducing groundwater in a well field in Hanoi (Vietnam) by means of stable nitrogen isotope ($\delta^{15}\text{N}$) values. *Appl. Geochem.* 61, 248–258.

NRP, 2016. Nitratima ranjiva područja i Pravila dobre poljoprivredne prakse u Srbiji Predlog za određivanje ranjivih područja prema EU Nitratnoj Direktivi (2016). Ministarstvo poljoprivrede i životne sredine, Republička direkcija za vode. NEOKOMERC, d.o.o, Beograd. ISBN 978-86-919977-0-0.

Okito A., Alves B.R.J., Urquiaga S., Boddey R.M. (2004). Isotopic fractionation during N_2 fixation by four tropical legumes. *Soil Biol. Biochem.* 36 (7), 1179–1190.

Otero N., Torrentó C., Soler A., Menció A., Mas-Pla J. (2009). Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: the case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agric. Ecosyst. Environ.* 133 (1), 103–113.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Ottley C. J., Davison W., Edmunds W. M. (1997). Chemical Catalysis of Nitrate Reduction by Iron (II). *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 61 (9), 1819-1828.

Panhwar F. (2004). The role of nitrogen fertilizer in Agriculture, dostupno na https://www.internetchemistry.com/publications/farzana_panhwar/nitrogen-fertilizer-in-agriculture.pdf (pristupljeno u junu 2018. godine)

Pano S. V., Kelly W.R., Martinsek A. T., Hackley K. C. (2006). Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs. *Ground. Water.* 44 (5), 697-709.

Pastén-Zapata E., Ledesma R., Harter T., Ramirez A.I., Mahlkencht J. (2014). Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach. *Science of the Total Environment* 470–471 (2014) 855–864.

Patureau D., Zumstein E., Delgenes J.P., Moletta R. (2000). Aerobic Denitrifiers Isolated from Diverse Natural and Managed Ecosystems. *Microb. Ecol.* 39 (2) 145-152.

Perović M., Obradović V., Obrovski B., Dimkić M. (2017a). Determining Seasonal Correlation among Anoxic Nitrogen Transformation Conditions, 23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 9-10 October 2017, Szeged, Hungary, ISBN 978-963-306-563-1, University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, 269-272.

Perović M., Obradović V., Obrovski B., Dimkić M. (2017b). Mapping Nitrogen Transformation Potential in Anoxic Alluvial Aquifer Using PCA and CA Analysis, 23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 9-10 October 2017, Szeged, Hungary, ISBN 978-963-306-563-1, University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, pp. 273-277.

Perović M., Obradović V., Kovačević S., Mitrinović D., Živančev N., Nenin T. (2017c). Indicators of Groundwater Potential for Nitrate Transformation in a Reductive Environment, *Water Environment Research*, ISSN 1061-4303, Water Environment Federation, 89, (1), 4-16.

Perović M., Obradović V., Zuber-Radenković V., Obrovski B., Miloradov-Vojinović M., Dimkić M. (2020). Comprehensive Biogeochemical Analysis of Nitrogen Transformation Parameters. *Water Resources*, No 1 (*u stampi*).

Pesticide Safety Education Program (2018), PSEP. Margaret McCasland, Nancy M. Trautmann, and Keith S. Porter, Center for Environmental Research and Robert J. Wagenet Dept. of Agronomy Cornell University. <http://psep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/nit-heef-grw85.aspx> (pose) (pristupljeno u junu 2018. godine).

PD „Georad“ d.o.o. Drmno (2012). Elaborat o rezervama na izvoristu „Ključ“ za vodosnabdevanje Požarevca, Drmno.

Poor N., Pollman C., Tate P., Begum M., Evans M., Campbell S. (2006). Nature and Magnitude of Atmospheric Fluxes of Total Inorganic Nitrogen and Other Inorganic Species to the Tampa Bay Watershed, FL, USA. *Water, Air, and Soil Pollution* 170 (1-4), 267-283.

Postma D., Boesen C., Kristiansen H., Larsen F. (1991). Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modelling. *Water Resour. Res.* 27 (8), 2027–2045.

Povrenović D., Knežević M. (2013). Osnove tehnologije prečišćavanja otpadnih voda. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

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

Projekat TR37014, (2011- godine). Metodologija ocene, projektovanja i održavanja izvorišta podzemnih voda u aluvijalnim sredinama u zavisnosti od stepena aerobnosti. Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Prokop G., Jobstmann H., Schönbauer A. (2011). Report on Best Practices for Limiting Soil Sealing and Mitigating its Effects. Technical Report-2011-050; European Commission, Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg, 76.

Radenković Z., Boreli-Zdravković Đ. (2003). Uzroci naglog pogoršavanja kvaliteta vode izvorišta „Ključ 1“, Zbornik radova 32. Jugoslovenske konferencije „VODA 2003“, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda i Srpsko društvo za zaštitu voda, 3-6 jun 2003. Zlatibor, 361-366.

Radenković Z., Boreli-Zdravković Đ. (2005). Sistem zaštite izvorišta „Ključ“ grada Požarevca: faza realizacije objekta, Zbornik radova 34. Jugoslovenske konferencije „VODA 2005“, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda i Srpsko društvo za zaštitu voda, 7-10 jun 2005. Kopaonik, 449-456.

Radenković Z., Boreli-Zdravković Đ., V. Zuber-Radenković (2007). Effects of urgent measures implemented to protect the Ključ groundwater source, Proceedings Regional IWA conference on Groundwater management in the Danube river basin and other large river basins, 7-9 June 2007, „Jaroslav Černi“ Institute for the development of water resources, Belgrade, 291-297.

Republički zavod za statistiku (2015), RZS. Popis poljoprivrede 2012. Poljoprivreda u republici Srbiji. ISBN 978-86-6161-140-7.

Republički zavod za statistiku (2016), RZS. Statistički godišnjak Republike Srbije, ISSN 0354-4206.

Republički zavod za statistiku (2018a), RZS. Regioni u Republici Srbiji 2017. ISSN 2620-1275.

Republički zavod za statistiku (2018b), RZS Saopštenje br. 128, Statistika životne sredine SRB 128 3C40 250518, ISSN 0353-9555.

Rivett M.O., Buss S.R., Morgan P., Smith J.W.N., Bemment C.D. (2008). Nitrate Attenuation in Groundwater: A Review of Biogeochemical Controlling Processes. *Water Res.*, 42, 4215-4232.

Robertson L.A., Cornelisse R., De Vos P., Hadioetomo R., Kuenen J.G. (1989). Aerobic denitrification in various heterotrophic nitrifiers. *Antonie van Leeuwenhoek* 56, (4), 289-299.

Robertson W.D., Moore T.A., Spoelstra J., Li L., Elgood R.J., Clark I.D., Schiff S.L., Aravena R., Neufeld J.D. (2012). Natural attenuation of septic system nitrogen by anammox. *Groundwater* 50 (4), 541-553.

Rudarsko-geološki fakultet u Beogradu (2018), RGF. Operativni monitoring površinskih i podzemnih voda Republike Srbije. Departman za hidrogeologiju i Institut za javno zdravlje Kragujevac.

Savard M.M., Somers G., Smirnoff, A., Paradis D., van Bochove E., Liao S. (2010). Nitrate isotopes unveil distinct seasonal N-sources and the critical role of crop residues in groundwater contamination. *J. Hydrol.* 381 (1), 134-141.

Sawyer C. N., McCarty P. L. (1978). *Chemistry for Environmental Engineering*, 3rd Ed. New York: McGraw-Hill Book Co.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Sebilo M., Mayer B., Nicolardot B., Pinay G., Mariotti A. (2013). Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (45), 18185–18189.

Shanley J.B., Mayer B., Mitchell M.J., Michel R.L., Bailey S.W., Kendall C. (2005). Tracing Sources of Streamwater Sulphate during Snowmelt Using S and O Isotope Ratios of Sulphate and ^{35}S Activity. *Biogeochemistry* 76 (1), 161-185.

Shearer G. Kohl D.H. (1986). N_2 -fixation in field settings: Estimations based on natural ^{15}N abundance. *Australian Journal of Plant Physiology* 13, 699-757.

Silva S.R., Ging P.B., Lee R.W., Ebbert J.C., Tesoriero A.J., Inkpen E.L. (2010) Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments. *Environ Forensics* 3 (2), 125–130.

SIR 2012a: $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u NO_3^- : Stable Isotope-Ratio Methods, knjiga 10, poglavlje 17, Sekcija C, Methods of the Reston Stable Isotope Laboratory, 2012 Izdavač: Kinga Révész and Tyler B. Coplen, RSIL Lab Code 2900, ($\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u NO_3^- u vodi).

SIR 2012b: $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ u NH_4^+ : Stable Isotope-Ratio Methods, knjiga 10, poglavlje 15, Sekcija C, Methods of the Reston Stable Isotope Laboratory, 2012 Izdavač: Kinga Révész and Tyler B. Coplen, RSIL Lab code 2898, ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ u NH_4^+ u vodi).

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17 (5), 517–568.

SMEWW (2010). Standard Methods for the Application of BART Testers in Environmental Investigations of Microbiological Activities, DBI: Canada. (IRB, SRB, DN, HAB BART).

SMEWW 21st (2005). Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater 21st Edition, APHA.

Soldatova E., Guseva N., Sun Z., Bychinsky V., Boeckx P., Gao B. (2017). Sources and behavior of nitrogen compounds in the shallow groundwater of agricultural areas (Poyang Lake basin, China). *Journal of Contaminant Hydrology*, 202, 59-69.

Spirom T. G., Stigliani W. M. (1996) *Chemistry of the Environment*. Prentice Hall Publishing Company, New Jersey.

Stenstrom M.K., Poduska R.A. (1980). The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification. *Water Res.* 14 (6), 643–649.

Stevanović Z. (1995). Vodni mineralni resursi litosfere Srbije, u Monografija Vodni mineralni resursi litosfere Srbije, Ed. Z. Stevanović. Pos. izd. IHG RGF, 3-30, Beograd.

Stevanović Z., Dokmanović P. (2015). Projekat proširenja osmatračke mreže za monitoring podzemnih voda Srbije, Fond RHMZ i RGF, Beograd.

Strategija upravljanja vodama na teritoriji Republike Srbije (2015), SUVRS. Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine, Vlada Republike Srbije.

Straub K.L., Benz M., Schink B., Widdel F. (1996). Anaerobic, nitrate-dependant microbial oxidation of ferrous iron. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 1458–1460.

Szynkiewicz A., Witcher J.C., Modelska M., Borrok D.M., Pratt L.M. (2011). Anthropogenic Sulfate Loads in the Rio Grande, New Mexico (USA), *Chem. Geol.* 283 (3-4), 194-209.

Tate R.L. III (1995). *Soil Microbiology*, Wiley, New York.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Tesoriero A.J., Liebscher H., Cox S.E. (2000). Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resour. Res.* 36 (6), 1545–1559.

Tiedje J.M., Sexstone A.J., Parkin T.B., Revsbech N.P., Shelton D.R. (1984). Anaerobic processes in soil. *Plant and Soil*, 76, 197-212.

Tiedje J.M. (1988). Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. U A.J.B. Zehnder, *Environmental Microbiology of Anaerobes*, John Wiley and Sons, NY. 179-244.

Tomaszewski M., Cema G., Ziemińska-Buczyńska A. (2017). Influence of temperature and pH on the anammox process: a review and meta-analysis. *Chemosphere* 182, 203–214.

Torrentó C., Cama J., Urmeneta J., Otero J., Soler Gil A., (2010). Denitrification of Groundwater with Pyrite and *Thiobacillus Denitrificans*. *Chemical Geology* 278, (1–2), 80–91.

United States Environmental Protection Agency (2018), USEPA. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2016. 430-R-18-003.

Unkovich M., Herridge D., Peoples M., Cadisch G., Boddey B., Giller K., Alves B., Chalk, P., (2008). Measuring plant-associated nitrogen fixation in agricultural systems. Australian Centre for International Agricultural Research (ACIAR), GPO Box 1571, Canberra ACT 2601, Australia.

Vitòria L., Grandia F., Soler A. (2003). Evolution of the chemical (NH_4) and isotopic ($\delta^{15}\text{N-NH}_4$) composition of pig manure stored in an experimental deep pit. International Symposium, Vienna, 19–23 May 2003, International Atomic Energy Agency and the International Association of Hydrogeologists in cooperation with the International Association of Hydrological Sciences.

Vitoria L., Otero N., Soler A., and Canals A. (2004). Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C, and Sr), *Environ. Sci. Technol.* 38, 3254-3262.

Vitòria L., Soler A., Canals À., Otero N. (2008). Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation process in nitrate contaminated waters: example of Osona (NE Spain). *Appl. Geochem.* 23, (12), 3597–3611.

Vodoprivredna osnova Srbije (2001) (VOS) Institut za vodoprivredu “Jaroslav Černi” Beograd.

Volhofer O. i sar. (2008). Upravljanje podzemnim vodama u pojedinim zemljama u: Dimkić M., Heinz-Jurgen B., Michael K., Upravljanje podzemnim vodama u velikim rečnim slivovima. IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK. 95-99.

Von Rohr M.R., Hering J.G., Kohler H.-P. E., Von Gunten U. (2014). Column studies to assess the effects of climate variables on redox processes during riverbank filtration. *Water Research* 61, 263-275.

Wassenaar L.I., Aravena R., Fritz P., Barker J.F. (1991). Control on the transport and carbon isotopic composition of dissolved organic carbon in a shallow groundwater system, Central Ontario, Canada, *Chemical Geology (Isotope Geoscience)* 27, 39-57.

Wendland F., Berthold G., Blum A., Elsass P., Fritche J. G., Kunkel R., Wolter R. (2008). Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany). *Desalination*, 226, 160-168.

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Weng T. N., Liu C. W., Kao Y.H., Hsiao S.S.Y. (2017). Isotopic evidence of nitrogen sources and nitrogen transformation in arsenic-contaminated groundwater. *Science of Total Environment* 578 167-185.

Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H., Guinamant J.-L. (2004). Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J. Contam. Hydrol.* 72, 165-188.

Widory D., Petelet-Giraud E., Negrel P., Ladouche B. (2005). Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2), 539-548.

Wolfe A.H., Patz J.A. (2002). Reactive Nitrogen and human Health: Acute and Long Term implications. *Ambio* 31 (2), 120-125.

World Health Organization (2004), WHO. Guidelines for Drinking Water Quality, third ed. WHO, Geneva.

Xue D., Botte J., De Baets B., Accoe F., Nestler A., Taylor P., Van Cleemput O., Berglund M., Boeckx, P. (2009). Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface-and groundwater. *Water Res.* 43 (5), 1159-1170.

Xue Y., Song J., Zhang Y., Kong F., Wen M., Zhang G. (2016). Nitrate pollution and preliminary source identification of surface water in a semi-arid river basin, using isotopic and hydrochemical approaches. *Water* 8 (8), 328.

Zektser S. I., Everett G. L. (2004). Groundwater resources of the world and their use, IHP-VI, Series on Groundwater No.6. UNESCO, Paris.

Zhang Yan Chun, Prommer H., Broers H., Slomp C.P., Greskowiak J., van der Grift B., Van Cappellen P. (2013). Model-Based Integration and Analysis of Biogeochemical and Isotopic Dynamics in a Nitrate-Polluted Pyritic Aquifer. *Environmental Science and Technology* 47 (18), 10415-10422.

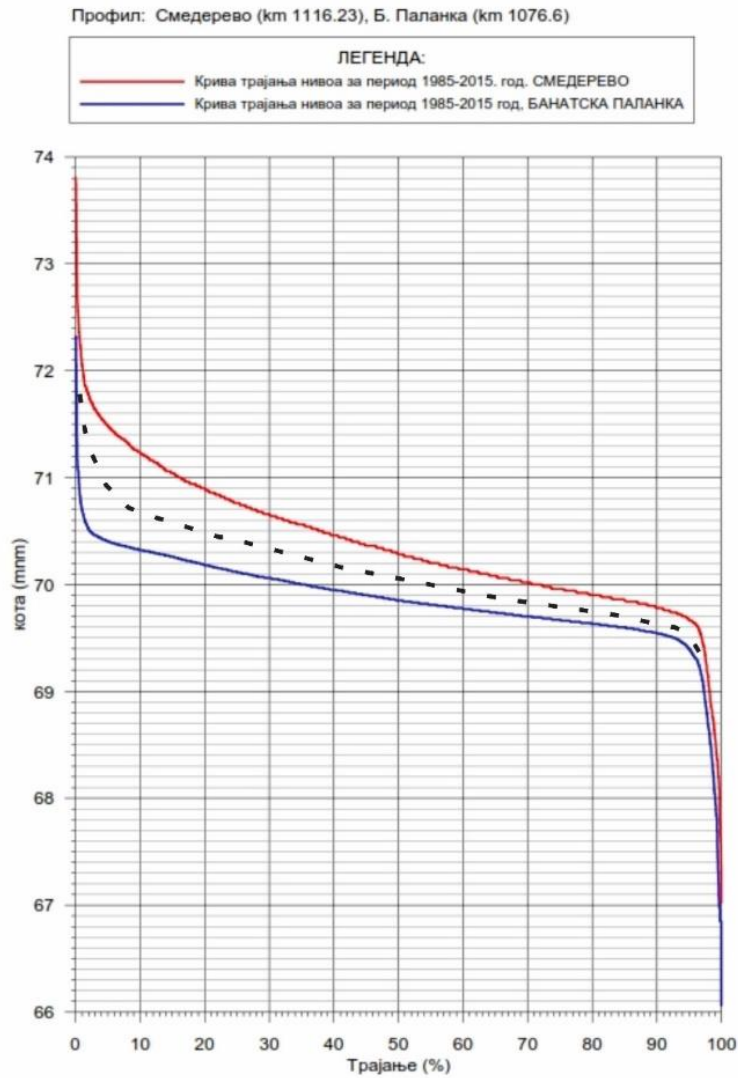
Živančev N. (2019). Analiza korelacije mehanizama rasprostriranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi. Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.

7 Prilozi

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

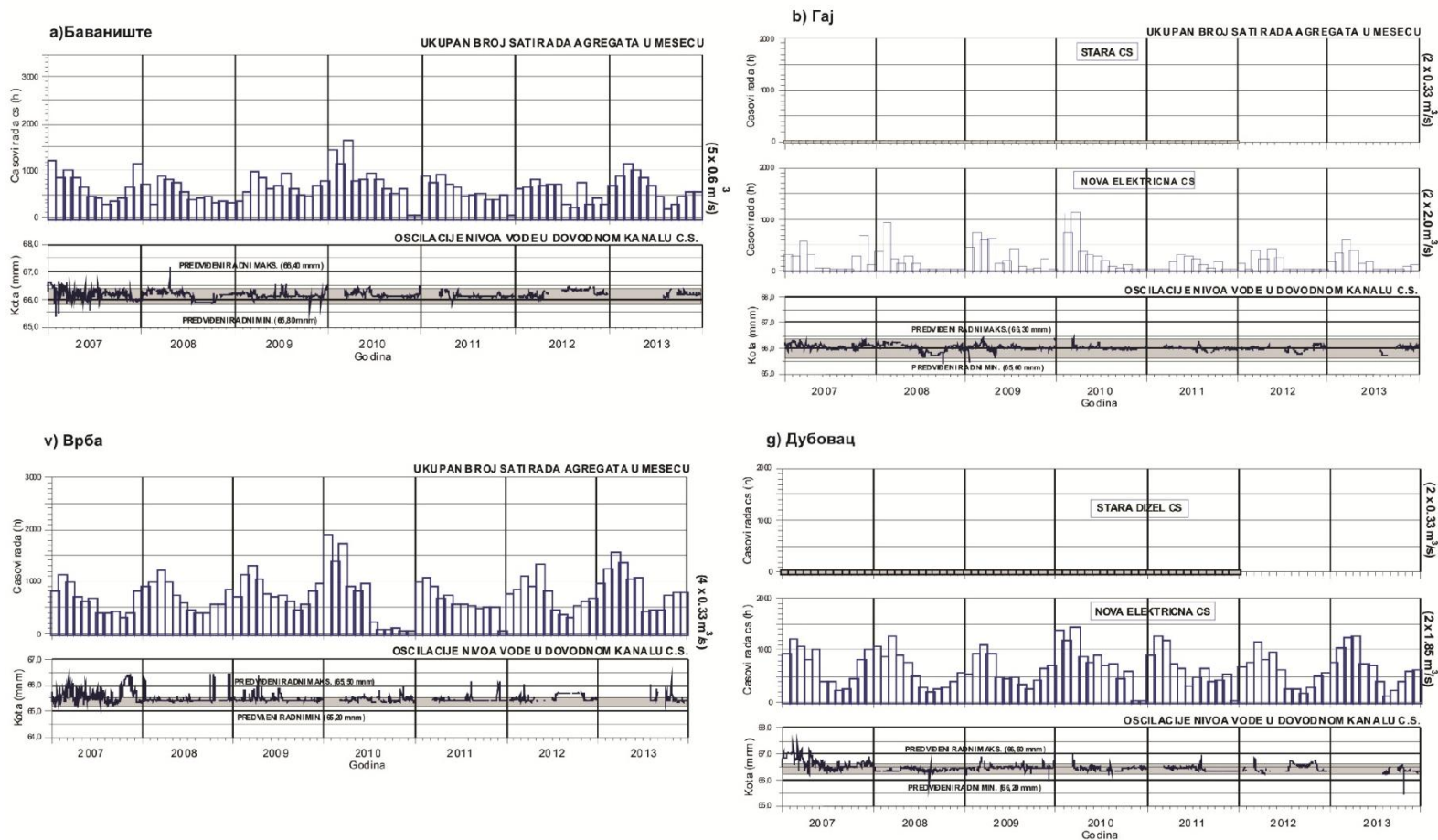
Prilog 1

Kriva trajanja Dunava (za period 1985-2015. god, crvena linija Smederevo-profil 116,23 km, plava linija Banatska Palanka-profil 1076,6 km)



Prilog 2

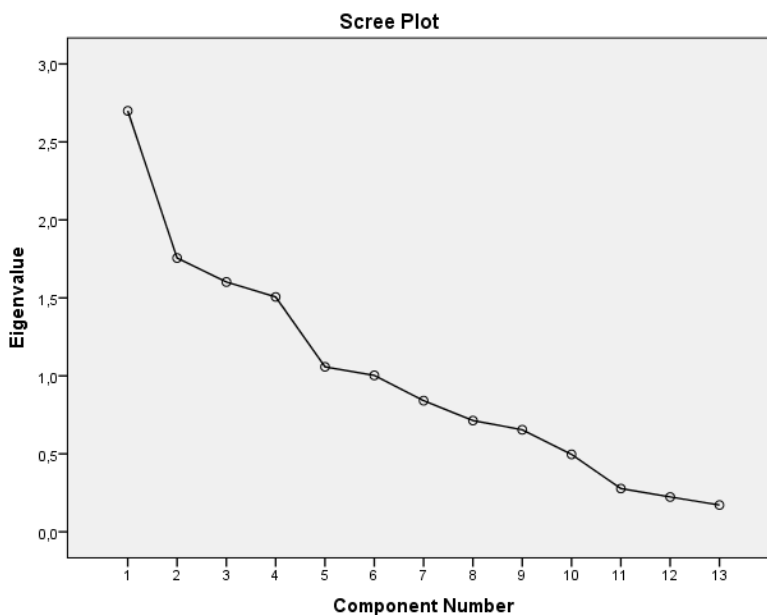
Rezultati rada crpnih stanica na drenažnom sistemu Kovin-Dubovac (IJC, 2013)



Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Prilog 3

Grafik prevojnih tačaka za odabrane parametre za reku Savu



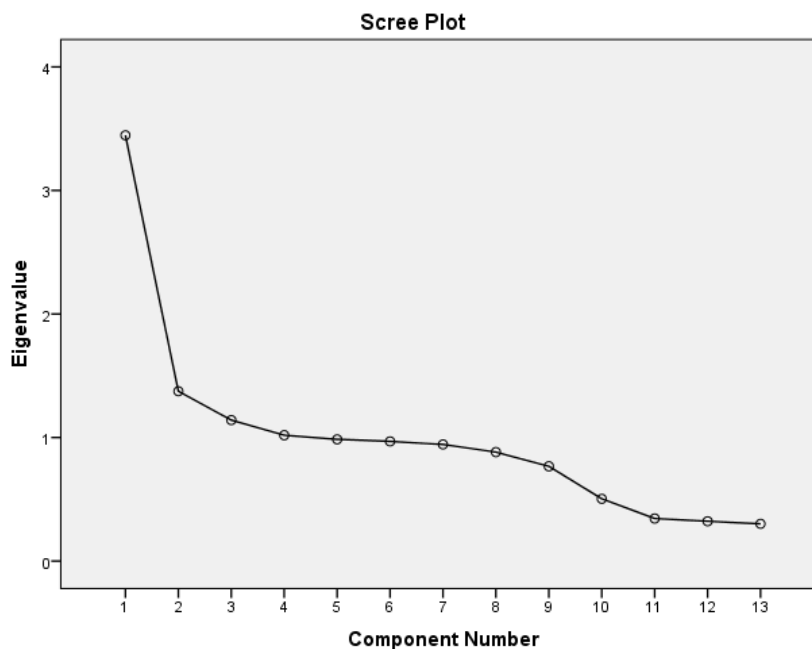
Matrica korelacije odabranih parametara za reku Savu za period 2010-2014. godine

	O ₂	pH	κ	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	ON	TN	Cl	SO ₄ ²⁻	Fe _{rast}	Mn _{rast}	TOC	
Korelacija	1,000													
	pH	0,161	1,000											
	κ	0,001	0,199	1,000										
	NH ₄ ⁺	-0,061	-0,027	0,018	1,000									
	NO ₂ ⁻	-0,043	-0,007	0,214	0,385	1,000								
	NO ₃ ⁻	-0,082	0,078	-0,265	-0,247	0,066	1,000							
	ON	0,066	0,020	-0,147	0,031	0,094	0,154	1,000						
	TN	0,310	-0,038	0,207	0,125	0,540	0,229	0,156	1,000					
	Cl	-0,119	0,114	0,770	-0,092	0,318	-0,071	-0,085	0,303	1,000				
	SO ₄ ²⁻	-0,019	0,030	0,538	0,068	0,118	0-,038	-0,069	0,143	0,563	1,000			
	Fe _{rast}	0,204	0,020	-0,202	0,076	0,061	-0,137	-0,073	-0,064	-0,274	-0,019	1,000		
	Mn _{rast}	-0,046	0,052	-0,063	0,160	0,035	-0,064	-0,089	-0,189	-0,092	-0,020	0,270	1,000	
	TOC	-0,266	-0,117	-0,136	0,197	0,125	0,020	0,137	-0,069	-0,188	-0,347	-0,029	-0,048	1,000

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Prilog 4

Grafik prevojnih tačaka za reku Dunav



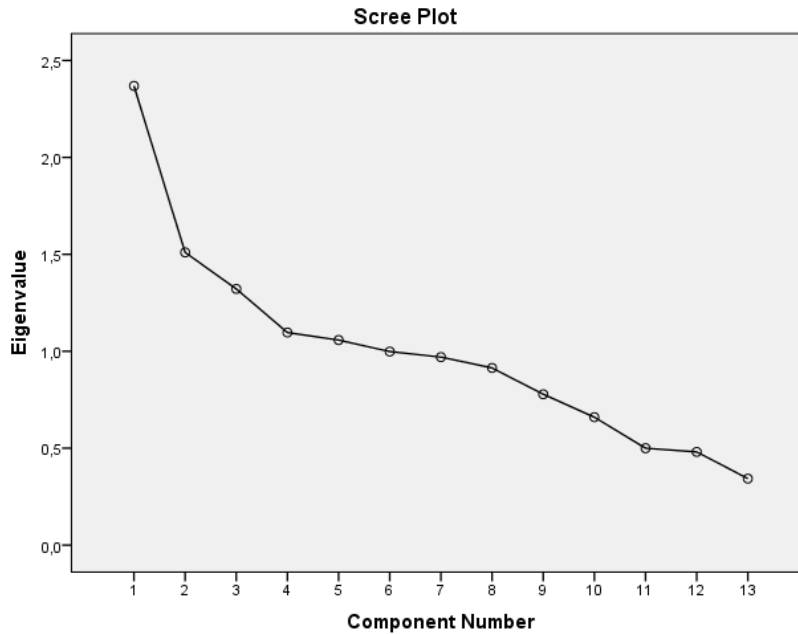
Matrica korelacije odabranih parametara za reku Dunav za period 2010-2014. godine

	O ₂	pH	κ	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	ON	TN	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe _{rast}	Mn _{rast}	TOC	
Korelacija	1,000													
	O ₂	1,000												
	pH	0,352	1,000											
	κ	0,526	0,126	1,000										
	NH ₄ ⁺	-0,040	-0,135	0,061	1,000									
	NO ₂ ⁻	-0,057	-0,161	0,001	0,034	1,000								
	NO ₃ ⁻	0,093	0,087	-0,008	-0,052	-0,022	1,000							
	ON	0,202	-0,035	0,214	0,096	0,004	-0,051	1,000						
	TN	0,555	0,121	0,546	0,020	0,019	0,052	0,523	1,000					
	Cl ⁻	0,524	0,129	0,674	0,012	0,023	0,030	0,207	0,548	1,000				
	SO ₄ ²⁻	0,432	0,160	0,625	0,022	-0,016	0,009	0,215	0,494	0,625	1,000			
	Fe ²⁺	0,036	0,012	0,000	-0,026	0,071	-0,008	0,015	-0,018	0,017	0,055	1,000		
	Mn ²⁺	0,028	-0,068	0,067	0,032	0,002	0,000	0,011	0,059	0,075	0,046	0,076	1,000	
	TOC	0,001	0,057	-0,029	0,026	-0,050	-0,007	0,042	-0,039	-0,053	0,057	-0,030	-0,027	1,000

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Prilog 5

Grafik prevojnih tačaka za reku Veliku Moravu



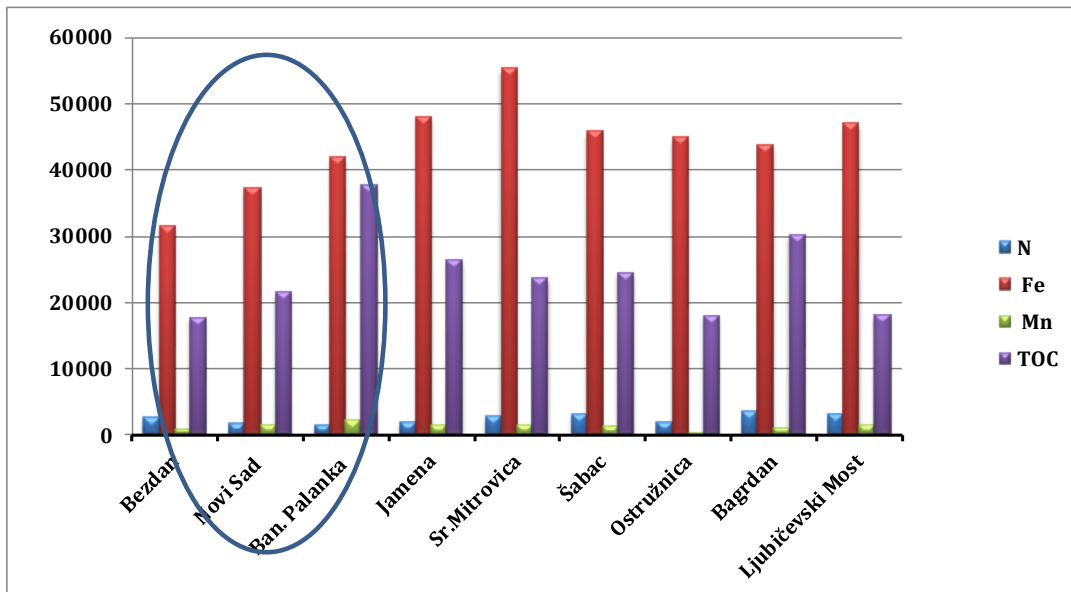
Matrica korelacije za odabrane parametre kvaliteta za reku Veliku Moravu za period 2010-2014. godine

	O ₂	pH	κ	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	ON	TN	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe _{rast}	Mn _{rast}	TOC	
Korelacija	1,000													
	pH	-0,040	1,000											
	κ	-0,023	0,050	1,000										
	NH ₄ ⁺	0,156	-0,035	0,144	1,000									
	NO ₂ ⁻	-0,003	-0,022	0,134	0,165	1,000								
	NO ₃ ⁻	0,158	0,009	-0,114	-0,028	0,092	1,000							
	ON	0,041	0,022	0,168	0,096	0,179	-0,486	1,000						
	TN	0,066	-0,006	-0,035	-0,009	-0,001	0,188	-0,051	1,000					
	Cl ⁻	-0,033	-0,204	0,264	0,175	0,045	-0,106	-0,016	-0,035	1,000				
	SO ₄ ²⁻	0,060	-0,052	0,323	0,393	0,227	-0,270	0,216	0,024	0,328	1,000			
	Fe ²⁺	0,119	-0,016	-0,097	-0,062	0,050	0,113	-0,062	-0,007	-0,188	-0,057	1,000		
	Mn ²⁺	0,010	-0,008	-0,027	-0,073	-0,046	0,077	-0,085	-0,010	-0,079	-0,029	-0,011	1,000	
	TOC	0,067	-0,068	-0,070	0,224	0,373	-0,037	0,240	0,014	0,108	0,286	-0,061	-0,127	1,000

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Prilog 6

Srednje vrednosti odabranih parametara kvaliteta sedimenta za Dunav (Bezdan, Novi Sad, Banatska Palanka), Savu (Jamena, Sremska Mitrovica, Šabac, Ostružnica) i Veliku Moravu (Bagrdan, Ljubičevski Most) za period 2010-2014. godine



Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

Prilog 7

Rezultati fizičko-hemijskih analiza uzoraka rastvora iz kolone i sadržaj amonijum jona u uzorku zemljišta iz kolone.

ID uzorka	Datum	Zapremina (ml)	pH	κ μS/cm	NO ₃ ⁻ -N mgN/l	NO ₂ ⁻ -N mgN/l	NH ₄ ⁺ -N mgN/l	NH ₄ X mg N у кол.	Promena NH ₄ X tokom ogleda mg N у кол.	SO ₄ ²⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	TOC mg/l	HCO ₃ ⁻ iz TIC mg/l	Fe ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Fe _{tot} mg/l	K ⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Mn _{tot} mg/l	Na ⁺ mg/l	P _{tot} mg/l	Si mg/l
O-II-1	12-09-17	970	7,78	1636	0,03	0,00	1,13			12,07	25,00	55,85	635,84		106,33	0,07	9,76	64,28	0,10	12,38	0,08	41,36
O-II-2	13-09-17	970	7,48	2410	0,03	0,00	3,41			6,01	30,00		1107,56		215,13	2,76	9,09	91,04	3,36	15,46	0,05	38,50
O-II-3	14-09-17	1490	7,35	2410	0,03	0,00	3,06			42,12	57,40	52,50	1029,89		221,87	1,43	8,24	89,62	1,92	16,70	0,09	36,83
O-II-4	17-10-17	820	7,67	1189	0,03	0,00	1,09			47,21	21,96		768,37		186,49	4,95	20,49	48,18	1,37	9,35	0,10	33,40
O-II-5	19-10-17	1458	7,76	908	0,03	0,00	1,26			19,06	7,63	72,00	639,87		153,39	3,91	5,29	36,13	1,60	7,85	0,64	36,58
O-II-6	25-10-17	720	8,12	665	0,03	0,00	0,82			16,66	21,46	67,65	471,68		118,54	5,47	4,08	28,54	1,78	7,34	0,94	31,95
O-II-7	30-10-17	1490	7,88	662	0,03	0,00	1,11			11,86	73,39	58,75	335,29		107,94	2,64	3,14	25,00	1,22	6,73	0,70	34,75
O-II-8	08-11-17	760	7,75	711	0,03	0,00	0,98			16,44	96,71	43,90	246,35		95,27	1,03	7,35	23,24	0,72	5,91	0,36	29,17
O-II-9	16-11-17	620	7,89	672	0,03	0,00	0,89			15,13	104,54	42,70	274,76		105,78	2,48	4,25	24,74	0,95	7,98	0,72	26,09
O-II-10	17-11-17	550	7,80	802	0,03	0,00	1,98			15,13	135,73	53,05	256,15	0,20	113,40	1,44	4,12	27,71	0,77	6,91	1,11	33,41
O-II-11	01-12-17	1010	7,34	760	0,03	0,00	0,65			14,91	122,50	27,30	214,28	0,24	96,02	0,42	5,97	25,37	0,61	5,74	0,40	30,56
O-II-12	01-12-17	940	7,31	787	0,03	0,00	1,33			11,64	134,73	27,80	181,22	0,21	93,79	1,70	3,46	24,61	1,36	5,11	1,10	30,79
O-II-13	08-12-17	690	7,79	769,5	0,03	0,00	1,33			19,00	142,00	22,70	244,82		118,97	4,76	4,88	25,06	1,15	6,75	2,70	32,30
O-II-14	08-12-17	350	7,33	528,3	0,03	0,00	1,00			13,00	98,00	14,50	129,08		72,92	1,75	2,08	16,02	0,64	3,28	1,26	21,03
O-II-15	12-12-17	1195	7,30	692,8	0,03	0,00	1,60			10,00	128,00				99,04	1,55	2,72	22,59	1,03	3,99	1,61	27,75
O-II-16	21-12-17	950		664,4	0,03	0,00	1,20			16,00	114,00	18,10	191,07		96,73	0,15	3,11	20,79	0,64	1,51	0,54	31,28
O-II-17	28-12-17	960	7,87	701	0,03	0,00	1,40			6,40	141,00				103,23	0,27	3,99	21,65	0,76	1,13	0,66	32,28
O-II-18	01-02-18	1260	7,33	748	0,03	0,00	1,70			2,04	136,00	19,20	210,05		105,40	1,66	4,94	21,85	1,06	3,23	0,97	29,00
O-II-19	08-02-18	1425	7,97	792	0,03	0,00	2,00				156,00	21,40	103,81		85,46	1,31	5,06	19,86	1,12	1,75	0,93	33,60

Procena uticaja i regionalne specifičnosti hidrogeohemijskih uslova na transformaciju azotnih jedinjenja u podzemnim vodama

ID uzorka	Datum	Zapremina (ml)	pH	κ μS/cm	NO ₃ ⁻ -N mgN/l	NO ₂ ⁻ -N mgN/l	NH ₄ ⁺ -N mgN/l	NH ₄ X mg N y kol.	Promena NH ₄ X tokom ogleda mg N y kol.	SO ₄ ²⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	TOC mg/l	HCO ₃ ⁻ iz TIC mg/l	Fe ²⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Fe _{tot} mg/l	K ⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Mn _{tot} mg/l	Na ⁺ mg/l	P _{tot} mg/l	Si mg/l	
O-II-20	09-02-18	1125	7,35	774	0,30	0,01	2,00			17,75	146,10				83,66	0,32	3,26	19,67	1,28	1,13	0,66	35,23	
O-II-21	14-02-18	1447	7,29	686	0,30	0,01	1,30			16,70	143,70				75,43	0,51	2,49	17,76	1,15	1,07	0,75	34,39	
O-II-22	21-02-18	682	7,63	722	0,40	0,14	2,00			15,80	137,30				77,46	1,56	2,72	18,00	1,22	0,69	1,50	33,00	
O-II-23	22-02-18	1192	7,77	763	1,45	0,50	2,50			26,90	140,40				84,16	1,06	2,22	19,62	1,46	0,84	1,21	31,86	
O-II-24	26-04-18	640	7,34	715	0,03	0,00	1,90			19,40	106,00	11,80	153,84		90,89	1,22	2,72	15,70	0,93	0,48	0,72	20,73	
O-II-25	27-04-18	750	7,52	950	0,10	0,01	3,20			11,80	125,00				121,68	1,39	2,86	21,58	1,28	0,09	0,87	27,40	
O-II-26	04-05-18	550	7,49	857	0,10	0,00	5,25			9,60	99,32				119,79	4,01	3,90	20,78	1,23	0,58	1,52	24,16	
O-II-27	16-05-18	940	7,58	949	0,20	0,01	3,35			4,60	89,30	18,00	369,48		129,19	5,45	2,94	25,30	1,76	1,90	2,16	30,09	
O-II-28	23-05-18	1142	7,67	745	0,10	0,03	2,10			4,90	57,50				97,86	0,24	0,63	19,51	1,08	0,86	0,92	41,99	
O-II-29	25-05-18	1010	7,49	536	0,50	0,10	1,35			3,00	21,09	25,80	268,46		76,32	0,32	0,52	15,18	0,99	0,53	1,61	42,34	
O-II-30	29-05-18	630	7,30	465	0,55	0,05	1,16			3,50	18,58	27,10	227,85		65,38	1,66	0,59	12,90	0,98	0,76	2,88	41,72	
O-II-31	31-05-18	620	7,27	393	0,50	0,03	1,62			3,10	11,55				56,43	1,70	0,55	11,13	0,83	0,60	3,60	41,29	
O-II-32	01-06-18	1035	7,51	361	0,80	0,03	1,31			3,20	7,59				57,16	1,86	0,52	11,20	0,86	0,74	3,96	42,11	
O-II-33	14-06-18	1020	7,41	362	0,65	0,02	1,20			3,12	8,00	20,20	263,83										
O-II-34	15-06-18	585	7,41	387	1,32	0,02	1,21			2,46	5,58				5,42	0,01	0,13	12,07	0,01	8,57		45,90	
O-II-0 z	29-08-17							19,7															
O-II-1 z	02-07-18							158,4	151,8														
O-II-2 z	02-07-18							127,0	120,5														
O-II-3 z	02-07-18							102,4	95,8														
Ukupno		31996																					
Ukupna masa					7,11	1,02	55,80		368,1														