



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA U
NOVOM SADU



Maja Brborić

**DISTRIBUCIJA LIPOFILNIH ORGANSKIH
POLUTANATA U HETEROGENOM
MULTIKOMPONENTNOM REČNOM
SISTEMU**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

dr Maja Turk Sekulić, vanr. prof.

Novi Sad, 2020.

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска документација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	Маја Брборић
Ментор, МН:	др Маја Турк Секулић, ванредни професор
Наслов рада, НР:	Дистрибуција липофилних органских полутаната у хетерогеном мултикомпонентном речном систему
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	Српски/Енглески
Земља публикација, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	Аутономна Покрајина Војводина
Година, ГО:	2020
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Трг Доситеја Обрадовића 6, 21000 Нови Сад
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/	15/250/285/37/87/-/4
Научна област, НО:	Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду
Научна дисциплина, НД:	Инжењерство заштите животне средине
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Лупофилни органски полутанти, седимент, пасивно узорковање, Дунав
УДК	
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука у Новом Саду
Важна напомена, ВН:	Нема
Извод, ИЗ:	У докторској дисертацији евалуирани су резултати квантификованих концентрационих нивоа липофилних перзистентних и емергентних органских полутаната у узорцима седимента колектованих са десет репрезентативних локалитета у средњем Подунављу. На основу спроведених лабораторијских и теренских истраживања дефинисан је просторни тренд једињења на испитиваном подручју. Применом мултиваријантних техника експериментални резултати су успешно моделовани статистичким методама које су издиференцирале изворе контаминације за укупан сет испитиваних полутаната. Приказана је процена утицаја контаминираних седимента на акватичне организме и хуману популацију према степену канцерогености једињења. Представљени су различити сценарији изложености ингестијом и дермалним контактом, у зависности од времена експозиције и изложене површине потенцијалних рецептора, различитог узраста и пола. По први пут у истраживаном подручју, имплементирана је <i>ex-situ</i> равнотежна методологија пасивног узорковања применом сорпционог медијума од силиконске гуме тестиране при различитим масеним односима полимер-узорак седимента. Примењеном методом успешно су добијене слободно растворене концентрације липофилних контаминаната у порној води седимента, као предиктора за одређивање биодоступности једињења.
Датум прихватања теме, ДП:	23.06.2016.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: др Мирјана Војиновић Милорадов, проф.емеритус
	Члан: др Јелена Радонић, редовни професор
	Члан: др Миљана Прица, редовни професор
	Члан: др Татјана Шолевић Кнудсен, виши научни сарадник
	Члан, ментор: др Маја Турк Секулић, ванредни професор
	Потпис ментора

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 :	Maja Brborić, M.Sc.											
Mentor, MN :	Associate professor Maja Turk Sekulić, PhD											
Title, TI :	Distribution of lipophilic organic pollutants in a river heterogeneous multicomponent system											
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 :	2020											
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)	15/250/285/37/87/-/4											
Scientific field, SF :	Environmental Engineering and Occupational Safety and Health											
Scientific discipline, SD :	Environmental Engineering											
Subject/Key words, S/KW :	lipophilic organic pollutants, sediment, passive sampling, Danube											
UC												
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad											
Note, N :												
Abstract, AB :	The doctoral dissertation evaluated the results of quantified concentration levels of lipophilic persistent and emergent organic pollutants in sediment samples collected from ten representative localities in the central Danube region. Based on the conducted laboratory and field research, the spatial distribution of compounds in the studied area was defined. Using multivariate techniques, the experimental results were successfully modeled by statistical methods that differentiated the sources of contamination for the total set of tested pollutants. A risk assessment of contaminated sediment on aquatic organisms and the human population according to carcinogenicity of the tested compounds is presented in thesis. Different exposure scenarios of ingestion and dermal contact, depending on the time exposure and exposed surface skin of potential receptors, of different ages and sex, are presented. For the first time in the study area, an ex-situ equilibrium passive sampling methodology was implemented using silicone rubber sorption medium tested at different polymer-sample sediment mass ratios. Using the method, the freely dissolved concentrations of lipophilic contaminants in pore water were successfully obtained as predictors for determining the bioavailability of the compounds.											
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	23.06.2016.											
Defended on, DE :												
Defended Board, DB :	<table border="1"> <tr> <td>President:</td> <td>Professor emeritus Mirjana Vojinović Miloradov, PhD</td> <td rowspan="5">Mentor's sign</td> </tr> <tr> <td>Member:</td> <td>Full professor Jelena Radonić, PhD</td> </tr> <tr> <td>Member:</td> <td>Full professor Miljana Prica, PhD</td> </tr> <tr> <td>Member:</td> <td>Research associate Tatjana Šolević Knudsen, PhD</td> </tr> <tr> <td>Member, Mentor:</td> <td>Associate professor Maja Turk Sekulić, PhD</td> </tr> </table>	President:	Professor emeritus Mirjana Vojinović Miloradov, PhD	Mentor's sign	Member:	Full professor Jelena Radonić, PhD	Member:	Full professor Miljana Prica, PhD	Member:	Research associate Tatjana Šolević Knudsen, PhD	Member, Mentor:	Associate professor Maja Turk Sekulić, PhD
President:	Professor emeritus Mirjana Vojinović Miloradov, PhD	Mentor's sign										
Member:	Full professor Jelena Radonić, PhD											
Member:	Full professor Miljana Prica, PhD											
Member:	Research associate Tatjana Šolević Knudsen, PhD											
Member, Mentor:	Associate professor Maja Turk Sekulić, PhD											

Zahvalnica

Ekperimentalni deo doktorske disertacije realizovan je u istraživačkom centru RECETOX, Masarik Univerzitet, Brno, Češka Republika.

Izuzetnu zahvalnost želim da izrazim svom mentoru, dr Maji Turk Sekulić, na strpljenju i ukazanom poverenju, kao i na svim iskrenim savetima i uloženom trudu da danas budem ponosna na svoju disertaciju. Bezuslovna podrška i pomoć, konstantno usmeravanje i optimizam tokom realizacije i pisanja teze za mene su bili neprocenjivi.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Mirjani Vojinović Miloradov, profesoru emeritusu, koja je u toku višegodišnje saradnje bila nepresušni izvor davanja. Prenoseći svoj neiscrpni entuzijazam, znanje i iskustvo, budila je samo prave vrednosti koje će zauvek ostati deo mog poslovnog i privatnog života.

Zahvaljujem se članovima komisije, dr Jeleni Radonić, dr Miljani Prici, dr Tatjani Šolević Knudsen, koji su svojim stručnim znanjem i korisnim sugestijama doprineli konačnoj formi doktorske disertacije.

Zahvalnost dugujem dragim kolegama sa Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, koji su mi pomogali i inspirisali me na profesionalnom planu. Posebnu zahvalnost osećam prema divnim kolegamicama, mojim prijateljicama, Svjetlani Vujović, Bojani Zoraji i Bojani Tot što su ulepšale svaki dan mog boravka na Fakultetu, nesebično mi pomagale i podsticale me da istrajem. Zahvaljujem se dr Borivoju Stepanovu na savetima i pomoći tokom statističke obrade eksperimentalno dobijenih podataka.

Najveću zahvalnost i ljubav dugujem svojim divnim i požrtvovanim roditeljima, Pavletu i Danici Stupavski, kao i bratu Milošu, koji su u svakom momentu verovali u mene, podržavali me i bili oslonac na svakom mom životnom putu.

Naravno, moja najveća inspiracija i izvor snage je moja porodica, suprug Jovan i ćerka Una. Beskrajno im hvala za pruženu ljubavi, razumevanje, pažnju i sve divne momente provedene zajedno. Učinili ste me najsrećnijom suprugom i majkom na svetu, zato vama posvećujem ovu disetraciju.

Zahvaljujem Bogu na svemu što imam...

Maja Brborić

SADRŽAJ

SPISAK SKRAĆENICA.....	8
SPISAK TABELA.....	10
SPISAK SLIKA	12
I UVOD	15
1.1. PREGLED STANJA U OBLASTI ISTRAŽIVANJA.....	18
1.2. CILJ DOKTORSKE DISERTACIJE I ZADACI	19
II LIPOFILNI ORGANSKI POLUTANTI	21
2.1. MEHANIZMI EMISIJE U KONTINENTALNE AKVATIČNE EKOSISTEME	25
2.2. AKUMULACIJA U BIOTSKOM I ABIOTSKOM MATRIKSU.....	25
2.3. OSNOVNE KARAKTERISTIKE ISPITIVANIH POLUTANATA	28
2.3.1. <i>Policiklični aromatični ugljovodonici.....</i>	<i>30</i>
2.3.2. <i>Polihlorovani bifenili</i>	<i>33</i>
2.3.3. <i>Organohlorni pesticidi</i>	<i>35</i>
2.3.4. <i>Polihlorovani dibenzo-p-dioksini i dibenzofurani.....</i>	<i>39</i>
2.3.5. <i>Bromovani usporivači gorenja</i>	<i>41</i>
2.3.6. <i>Organofosforni usporivači gorenja.....</i>	<i>43</i>
2.3.7. <i>Policiklički aromatični mošusi.....</i>	<i>44</i>
2.4. UTICAJ LIPOFILNIH ORGANSKIH POLUTANATA NA BIOTSKE I ABIOTSKE MATRIKSE.....	45
2.4.1. <i>Efekti lipofilnih organskih polutanata na akvatične ekosisteme.....</i>	<i>45</i>
2.4.2. <i>Efekti lipofilnih organskih polutanata na humanu populaciju.....</i>	<i>47</i>
2.5. ZAKONODAVNI OKVIRI VEZANI ZA UPRAVLJANJE LIPOFILNIM ORGANSKIM POLUTANTIMA.....	49
2.5.1. <i>Međunarodni zakonodavni okviri.....</i>	<i>49</i>
2.5.2. <i>Zakonodavni okvir Republike Srbije</i>	<i>51</i>
III SEDIMENT KAO SEKUNDARNI IZVOR EMISIJE POLUTANATA	54
3.1. SASTAV I KLASIFIKACIJA SEDIMENTA.....	56
3.2. AKVATIČNI SEDIMENT KAO STANIŠTE	57

3.3. KONTAMINACIJA AKVATIČNOG SEDIMENTA.....	58
IV RAVNOTEŽNI PROCESI U REALNOM HETEROGENOM SISTEMU VODA-SEDIMENT	60
V ALTERNATIVNA METODOLOGIJA MONITORINGA MEDIJUMA ŽIVOTNE SREDINE ...	65
5.1 PASIVNA METODOLOGIJA UZORKOVANJA SEDIMENTA	68
5.1.1. <i>Ravnotežni režim pasivne metodologije uzorkovanja (MR-EPS metoda)</i>	68
VI MATERIJAL I METOD	72
6.1. LOKALITETI UZORKOVANJA.....	74
6.2. PRIKUPLJANJE UZORAKA SEDIMENTA.....	93
6.3. PRIPREMA UZORAKA SEDIMENTA I HEMIJSKA ANALIZA.....	94
6.4. STEPEN POUZDANOSTI I KONTROLA KVALITETA	100
6.5. STATISTIČKE METODE OBRADA PODATAKA.....	101
6.5.1. <i>Metoda dijagnostičkih odnosa</i>	101
6.5.2. <i>Analiza glavnih komponenti</i>	102
6.5.3. <i>Klaster analiza</i>	104
6.5.4. <i>Kohonenove samoorganizujuće mape</i>	105
6.6. PROCENA RIZIKA	106
6.6.1. <i>Procena ekološkog rizika</i>	107
6.6.2. <i>Procena rizika po humanu populaciju</i>	111
VII PROSTORNA DISTRIBUCIJA LIPOFILNIH ORGANSKIH POLUTANATA U SEDIMENTU REKE DUNAV	116
7.1. POLIAROMATIČNI UGLJOVODONICI	117
7.2. POLIHLOROVANI BIFENILI	121
7.3. ORGANOHLORNI PESTICIDI.....	126
7.4. POLIHLOROVANI DIBENZO-P-DIOKSINI I DIBENZO FURANI	131
7.5. POLIBROMOVANI DIFENIL ETRI.....	135
7.6. SADRŽAJ TOC U UZORCIMA SEDIMENTA REKE DUNAV	138
VIII IDENTIFIKACIJA IZVORA EMISIJE	141
8.1. DIJAGNOSTIČKI ODNOSI	142
8.2. EVALUACIJA REZULTATA ANALIZE GLAVNIH KOMPONENTI I HIJERARHIJSKE KLAS- TER ANALIZE..	145
8.3. KOHONENOVE SAMOORGANIZUJUĆE MAPE	161

IX PROCENA RIZIKA LIPOFILNIH ORGANSKIH POLUTANATA DETEKTOVANIH U SEDIMENTU REKE DUNAV	164
9.1. EKOLOŠKA PROCENA RIZIKA	165
9.1.1. <i>Potencijalni rizik od toksičnosti</i>	165
9.1.2. <i>Biološki efekti LP&EoP</i>	168
9.2. PROCENA RIZIKA PO HUMANU POPULACIJU	172
9.3. <i>Procena rizika usled ingestije</i>	173
9.4. <i>Procena rizika usled dermalnog kontakta</i>	177
X DETEKCIJA KONCENTRACIONIH NIVOVA ORGANSKIH POLUTANATA U SEDIMENTU REKE DUNAV PRIMENOM RAVNOTEŽNIH PASIVNIH UZORKIVAČA	182
10.1. PROCENA DISTRIBUCIJE REFERENTNIH JEDINJENJA	185
10.2. PRORAČUN MR-EPS PARAMETARA.....	185
10.3. KONCENTRACIJE U PORNOJ VODI SEDIMENTA.....	187
10.4. DOSTUPNE KONCENTRACIJE LIPOFILNIH ORGANSKIH POLUTANATA U SEDIMENTU	188
10.5. PROSTORNE VARIJACIJE	189
10.6. KOMPARACIJA KONCENTRACIJA DETEKTOVANIH U POVRŠINSKOJ I PORNOJ VODI.....	191
XI PRAVCI BUDUĆIH ISTRAŽIVANJA	193
XII ZAKLJUČNA RAZMATRANJA	197
XIII LITERATURA.....	201
PRILOG 1.....	225
PRILOG 2.....	227
PRILOG 3.....	233
PRILOG 4.....	238

SPISAK SKRAĆENICA

USEPA- Američka agencija za zaštitu životne sredine
WFD- Okvirna direktiva o vodama
WHO- Svetska zdravstvena organizacija
UNEP- Program Ujedinjenih nacija za životnu sredinu
POPs- Perzistentni organski polutanti
PBTs- Perzistentne bioakumulativne toksične supstance
LP&EoP- Lipofilni perzistentni i emergentni organski polutanati
LOP- Lipofilni organski polutanati
EmS- Emergentne supstance
PAHs- Poliaromatični ugljovodonici
PCBs- Polihlorovani bifenili
OCPs- Organohlorni pesticidi
DDT- Dihlor-difenil-trihloretran
HCHs- Heksahlorcikloheksani
PeCB- Pentahlorbenzen
HCB- Heksahlorbenzen
PCDDs- Polihlorovani dibenzo-p-dioksini
TCDD- 2,3,7,8-tetrahlrodibenzo-p-dioksin
PCDFs- Polihlorovani dibenzo-p-furani
dl-C - Supstance slične dioksinima
BFRs- Bromovani usporivači gorenja
PBDEs- Polibromovani difenil etri
OPFRs- Fosforni usporivači gorenja
PAMs- Policiklični aromatični mošusi
LRAT- Transport polutanata na izuzetno velike udaljenosti
IUPAC- Međunarodna unija za čistu i primijenjenu hemiju
NORMAN- Mreža referentnih laboratorija, istraživačkih centara i srodnih institucija za monitoring emergentnih polutanata
IARC- Međunarodna agencija za istraživanje kancera
PAS- Pasivni uzorkivač
PSM- Pasivna metoda uzorkovanja
SR- Silikonska guma
d.w. - Suve mase
GC-MS - Gasna hromatografija- masena spektrometrija
HRGC/HRMS - Gasna hromatografija visoke rezolucije-masena spektrometrija visoke rezolucije
RIS- Interni "recovery" standardi
PCA- Analiza glavnih komponenti
HCA- Hijerarhijska klaster analiza
ANN- Veštačke neuronske mreže
KSOM- Kohonenova samoorganizujuća mapa

HHRA- Procena rizika po zdravlje humane populacije

ERA- Procena ekološkog rizika

TEF- Faktor ekvivalentne toksičnosti

TEQ- Ukupni toksični ekvivalent

SQGs- Smernice za kvalitet sedimenta

ERL- Raspon niskog efekata

ERM- Raspona srednjeg efekata

TEL- Nivo praga efekta

PEL- Nivo verovatnog efekta

SPIŠAK TABELA

TABELA 2.1. Odabrana fizičko-hemijska svojstva ispitivanih lipofilnih analita na 25 °C	28
TABELA 2.2. Molekulske i strukturne formule selektovanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika	32
TABELA 2.3. Molekulske i strukturne formule selektovanih polihlorovanih bifenila	35
TABELA 2.4. Molekulske i strukturne formule selektovanih organohlornih pesticida.....	36
TABELA 2.5. Strukturne formule ispitivanih fosforinih usporivača gorenja	44
TABELA 2.6. Struktura i fizičko-hemijski parametri ispitivanih policikličkih aromatičnih mošusa ..	45
TABELA 2.7. Granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta	52
TABELA 2.8. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka.....	53
TABELA 2.9. Kriterijumi za ocenu kvaliteta sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom	53
TABELA 3.1. Wentworth-ova skala veličine čestica sedimenta	56
TABELA 6.1. Oznake i gps koordinate lokaliteta uzorkovanja.....	76
TABELA 6.2. Meteorološki podaci tokom kampanje uzorkovanja.....	77
TABELA 6.3. Različiti dijagnostički odnosi korišćeni kao indikatori izvora emisije PAHs u sedimentu	102
TABELA 6.4. Opis generičkih scenarija izloženosti potencijalno kontaminiranom sedimentu.....	112
TABELA 6.5. Vrednosti za kontaktne površine, telesnu težinu i stopu inhalacije za humane indikatore u scenarijima izloženosti sedimentu.....	113
TABELA 6.6. Procenjene stope ingestije sedimenata	114
TABELA 7.1. Koncentracioni nivoi PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$) u sedimentu reke Dunav, Srbija	118
TABELA 7.2. Prikaz registrovanih koncentracionih nivoa PAHs u sedimentima na različitim lokalitetima	120
TABELA 7.3. Koncentracioni nivoi PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$) u sedimentu reke Dunav, Srbija	121
TABELA 7.4. Prikaz registrovanih koncentracionih nivoa PCBs u sedimentima na različitim lokalitetima	125
TABELA 7.5. Koncentracioni nivoi OCPs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$) u sedimentu reke Dunav, Srbija.....	126
TABELA 7.6. Prikaz registrovanih koncentracionih nivoa OCPs u sedimentima na različitim lokalitetima	130
TABELA 7.7. Koncentracioni nivoi PCDD/Fs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$) u sedimentu reke Dunav, Srbija.....	131
TABELA 7.8. Diferencijacija ukupnih koncentracija PCDD/Fs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$) U sedimentima ispitivanim na različitim lokalitetima u svetu	134
TABELA 7.9. Koncentracioni nivoi PBDEs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$) u sedimentu reke Dunav, Srbija.....	135
TABELA 7.10. Diferencijacija ukupnih koncentracija PBDEs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$) u sedimentima ispitivanim na različitim lokalitetima u svetu.....	137
TABELA 7.11. Frakcije organskog ugljenika u uzorkovanim sedimentima	138
TABELA 8.1. Dijagnostički odnosi i određivanje izvora PAHs u sedimentu na ispitivanim lokalitetima Republike Srbije	142
TABELA 9.1. Vrednosti faktora ekvivalentne toksičnosti propisane 2005. godine od strane WHO	167

TABELA 9.2. Odgovarajuće SQG vrednosti i poređenje sa koncentracionim nivoima LP&EoP detektovanih u uzorcima sedimenta prikupljenih sa deset lokaliteta duž toka Dunava ..	169
TABELA 9.3. Humani indikatori korišćeni tokom procene rizika humane populacije usled ingestije LP&EOP iz sedimenta	173
TABELA 9.4. Humani indikatori korišćeni tokom procene rizika humane populacije usled dermalnog kontakta sa sedimentom kontaminiranim LP&EOP	173
TABELA 9.5. Kumulativni rizik po zdravlje ljudi ($\text{mg}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{d}$) za ispitivane polutante usled ingestije- scenario 1, 2 i 3	174
TABELA 9.6. Kumulativni rizik po zdravlje ljudi ($\text{mg}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{d}$) za ispitivane polutante usled dermalnog kontakta- scenario 1 i 2.....	177
TABELA 9.7. Verovatnoća rizika od kancera za ljudsku populaciju usled prisustva kancerogenih LP&EOP	180
TABELA 10.1. Limit kvantifikacije selektovanih jedinjenja tokom analize pasivnog uzorkivača.....	188
TABELA 11.1 komparacija detektovanih koncentracija u pornoj vodi i bioti sa EU AA-EQS.....	195

SPISAK SLIKA

SLIKA 2.1. Klasifikacija perzistentnih organskih polutanata prema njihovom mestu nastanka.....	23
SLIKA 2.2 Izvori emisije emergentnih supstanci u životnu sredinu.....	24
SLIKA 2.3. Biodostupnost u sedimentu	26
SLIKA 2.4. Orto, meta i para položaji atoma hlora.....	33
SLIKA 2.5. Strukturna formula PCDDs i PCDFs	40
SLIKA 2.6. Strukturne formule PBDEs, PBBs, HBCDDs, TBBPAs, DPDPEs i BTBPEs.....	41
SLIKA 2.7. Opšta struktura organofosfornih usporivača gorenja.....	43
SLIKA 4.1. Konceptualni prikaz kretanja kontaminacije u sedimentu	61
SLIKA 5.1. Direktiva 2013/39/EU o pasivnom uzorkovanju	66
SLIKA 6.1. Dijagram toka istraživačkog postupka	74
SLIKA 6.2. Lokaliteti uzorkovanja.....	75
SLIKA 6.3. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji opštine Apatin.....	77
SLIKA 6.4. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na teritoriji opštine Apatin.....	79
SLIKA 6.5. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji Labudnjače	80
SLIKA 6.6. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Labudnjača.....	80
SLIKA 6.7. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji Neština	81
SLIKA 6.8. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Neštinski rukavac.....	82
SLIKA 6.9. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji Begeča	83
SLIKA 6.10. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Begeč.....	84
SLIKA 6.11. Lokacije uzorkovanja sedimenta na teritoriji grada novog sada (Ratno Ostrvo i Šangaj)	85
SLIKA 6.12. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Ratno Ostrvo (a) i Šangaj (b)	86
SLIKA 6.13. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji naselja Knićanin	87
SLIKA 6.14. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Knićanin.....	87
SLIKA 6.15. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji naselja Belegiš.....	88
SLIKA 6.16. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Belegiš	89
SLIKA 6.17. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji naselja Ritopek.....	89
SLIKA 6.18. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Ritopek.....	90
SLIKA 6.19. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji naselja Dubravica.....	91
SLIKA 6.20. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Dubravica.....	91
SLIKA 6.21. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji grada Zlin	92
SLIKA 6.22. Uzorkovanje sedimenta reke Morave na lokalitetu Zlin (Češka Republika)	93
SLIKA 6.23. Prosejavanje uzoraka sedimenta	95
SLIKA 6.24. Uređaj za sušenje uzoraka zamrzavanjem	95
SLIKA 6.25. Automatska Soxhlet ubrzana ekstrakcija sa vrućim rastvaračem – sistem Büchi b-811	96
SLIKA 6.26. Priprema sorpcionih medijuma pasivnih uzorkivača sedimenta.....	99
SLIKA 6.27. Dijagram toka za PCA proces	103
SLIKA 6.28. Šematski prikaz procesnog elementa Kohonenovih mapa.....	105
SLIKA 6.29. Koncept ekološke procene rizika	108

SLIKA 6.30. Dijagrama toka modela konceptualne izloženosti	111
SLIKA 7.1. Ukupni koncentracioni nivoi PAHs u uzorcima sedimenta reke Dunav	118
SLIKA 7.2. Distribucija PAHs u sedimentu Dunava prema broju benzenovih prstenova	119
SLIKA 7.3. Ukupni koncentracioni nivoi PCBs u uzorcima sedimenta reke Dunav	122
SLIKA 7.4. Distribucija PCB kongenera u sedimentu Dunava prema broju supstituisanih atoma hlora	123
SLIKA 7.5. Koncentracioni nivoi non-orto, mono-orto i di-orto supstituisanih polihlorovanih bifenila u sedimentima reke Dunav	124
SLIKA 7.6. Ukupni koncentracioni nivoi OCPs u uzorcima sedimenta reke Dunav	127
SLIKA 7.7. Distribucija OCPs u sedimentu Dunava	127
SLIKA 7.8. Ukupni koncentracioni nivoi PCDD/Fs u uzorcima sedimenta reke Dunav	132
SLIKA 7.9. Distribucija PCDDs u uzorcima sedimenta Dunava prema broju supstituisanih atoma hlora	133
SLIKA 7.10. Distribucija PCDFs u uzorcima sedimenta Dunava prema broju supstituisanih atoma hlora	133
SLIKA 7.11. Ukupni koncentracioni nivoi PBDEs u uzorcima sedimenta reke Dunav	136
SLIKA 7.12. Distribucija PBDEs u sedimentu Dunava prema broju supstituisanih atoma broma ..	136
SLIKA 7.13. Sadržaj TOC u uzorcima sedimenta Dunava, izražen u %	138
SLIKA 8.1. LMW/HMW odnos za 29 PAHs detektovanih u sediment Dunava	143
SLIKA 8.2. Plot dijagram vrednosti odnosa Phe/Ant upoređen sa vrednostima odnosa Flu/Pyr ...	143
SLIKA 8.3. PCA dobijena varimaks rotacijom za 29 PAHs u sedimentu uzorkovanom na odabranim lokalitetima reke Dunav	147
SLIKA 8.4. PCA prikaz rezultata za: (a) profile PAHs na istraživanim lokalitetima i (b) koncentracije 29 PAHs (normalizovani podaci)	148
SLIKA slika 8.5. Klaster dendogrami 29 PAHs identifikovanih u deset ispitivanih uzoraka sedimenta reke Dunav korelisani sa prethodno definisanim a) PC1, b) PC2 i c) PC3	150
SLIKA 8.6. PCA dobijena Varimaks rotacijom za PCBs _{ind} i OCPs u sedimentu uzorkovanom na odabranim lokalitetima reke Dunav	152
SLIKA 8.7. Klaster dendogrami PCBs _{ind} i OCPs identifikovanih u deset ispitivanih uzoraka sedimenta reke Dunav korelisani sa prethodno definisanim a) PC1, b) PC2 i c) PC3	154
SLIKA 8.8. PCA dobijena Varimaks rotacijom za PCDD/Fs i dl-PCBs u sedimentu uzorkovanom na odabranim lokalitetima reke Dunav	156
SLIKA 8.9. Klaster dendogrami PCDD/Fs i dl-PCBs identifikovanih u deset ispitivanih uzoraka sedimenta reke Dunav korelisani sa prethodno definisanim a) PC1, b) PC2 i c) PC3	158
SLIKA 8.10. PCA dobijena Varimaks rotacijom za PBDEs u sedimentu uzorkovanom na odabranim lokalitetima reke Dunav	159
SLIKA 8.11. Klaster dendogrami pbdes identifikovanih u deset ispitivanih uzoraka sedimenta reke Dunav korelisani sa prethodno definisanim a) PC1, b) PC2 i c) PC3	160
SLIKA 8.12. Komponentni paneli i <i>k-means</i> algoritam za PAHs dobijeni pomoću Kohonen-ovih samoorganizujućih mapa	162
SLIKA 8.13. Komponentni paneli i <i>k-means</i> algoritam za PCBs i ocps dobijeni pomoću Kohonen-ovih samoorganizujućih mapa	162

SLIKA 8.14. Komponentni paneli i <i>k-means</i> algoritam za PCDD/Fs i dl-PCBs dobijeni pomoću Kohonen-ovih samoorganizujućih mapa	163
SLIKA 8.15. Komponentni paneli i <i>k-means</i> algoritam za PBDEs dobijeni pomoću Kohonen-ovih samoorganizujućih mapa	163
SLIKA 9.1. Ukupni TEQ ^{carc} u ispitivanim uzorcima dunavskog sedimenta	166
SLIKA 9.2. TEQ vrednosti za PCDD/Fs i dl-PCBs u ispitivanim uzorcima dunavskog sedimenta	167
SLIKA 9.3. Srednji ERM koeficijent (mERMq) za svaki ispitivani lokalitet.....	170
SLIKA 9.4. RQ koeficijent za PBDE kongenere u reci Dunav izračunat na osnovu kanadskih smernica	171
SLIKA 9.5. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene PAHs kontaminaciji dunavskog sedimenta	175
SLIKA 9.6. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene PCBs kontaminaciji dunavskog sedimenta	175
SLIKA 9.7. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene OCPs kontaminaciji dunavskog sedimenta	176
SLIKA 9.8. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene PCDD/Fs i dl-pcbs kontaminaciji dunavskog sedimenta.....	176
SLIKA 9.9. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene PBDEs kontaminaciji dunavskog sedimenta	176
SLIKA 9.10. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa PAHs kontaminiranim dunavskim sedimentom.....	178
SLIKA 9.11. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa PCBs kontaminiranim dunavskim sedimentom.....	179
SLIKA 9.12. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa OCPs kontaminiranim dunavskim sedimentom.....	179
SLIKA 9.13. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa PCDD/Fs i dl-PCBs kontaminiranim dunavskim sedimentom.....	179
SLIKA 9.14. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa PBDEs kontaminiranim dunavskim sedimentom.....	180
SLIKA 9.15. Verovatnoća rizika od kancera za ljudsku populaciju na odabranim lokalitetima	181
SLIKA 10.1. Izoterme desorpcije (PCB 118 i PCB 153).....	186
SLIKA 10.2. Profili slobodno rastvorenih koncentracija u pornoj vodi i AOC koncentracija u reci Dunav.....	190
SLIKA 10.3. Poređenje koncentracija u površinskoj i pornoj vodi.....	192
SLIKA 11.1. Koncentracije PCBs izmerene u ribama, izvedene na osnovu pasivnog uzorkovanja sedimenata	196

I

UVOD

Velike reke predstavljaju izuzetno kontaminirane delove ukupnog akvatičnog sistema Zemlje, što postaje sve značajniji problem dekadama unazad. Istraživanje u okviru doktorske disertacije realizovano je u regionu srednjeg Podunavlja koji je ekonomsko središte Srbije i Jugoistočne Evrope. Presecaju ga reka Dunav i evropski autoput sever-jug, i iz tog razloga ova regija u saobraćajnom smislu ima centralni položaj. U regionu se nalaze dva najveća grada u Srbiji, Beograd i Novi Sad i ostvaruju skoro 80% ukupnog prosperiteta države, predstavljajući komercijalno i politički stratešku poziciju. Reka Dunav označava se kao Koridor VII u okviru Trans-Evropske mreže i svojom povezanošću sa rekom Rajnom preko kanala Rajna-Majna-Dunav, predstavlja stratešku vezu između Crnog i Severnog mora (Evropska komisija, 2013). Posmatrani region obuhvata skoro 40% ukupne nacionalne teritorije Republike Srbije u kome živi više od polovine ukupnog stanovništva naše države, te uspeh ovog regiona i status medijuma životne sredine koji ga čine imaju značajan uticaj na sveukupni ekonomski rast i razvoj države.

Komunalna infrastruktura srednjeg Podunavlja je generalno veoma zastarela i zahteva modernizaciju, posebno u oblasti vodosnabdevanja. U velikoj meri i dalje ne postoji adekvatno upravljanje otpadnim vodama (prema podatku iz 2017. godine, samo 8 % otpadnih voda u Srbiji se prečišćava pre ispuštanja u recipijent (Ministarstvo zaštite životne sredine R. Srbije, 2017)). Kvalitet voda u vodotocima je problematičan do mere da je u određenim oblastima kvalitet vode suviše nizak i za navodnjavanje. Zagađene industrijske lokacije, oticanje voda iz poljoprivrede i nepostojanje postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda i dalje u velikoj meri doprinose problemima vezanim za zagađenje.

Kao i u svim naseljenim oblastima, neorganski i organski polutanti formirani antropogenim aktivnostima, u akvatične sisteme Regiona dospevaju spiranjem i procednim vodama sa poljoprivrednog zemljišta, direktnim ispuštanjem otpadnih voda, atmosferskom depozicijom i rečnim saobraćajem (Rusina i sar., 2019). Usled nekontrolisane ljudske upotrebe, vode Dunava danas akumuliraju neprečišćene komunalne otpadne vode naselja, hemikalije iz poljoprivrede, netretirane industrijske otpadne vode, goriva plovni vozila i produkte sagorevanja pogonskih motora vozila rečnog saobraćaja (Brborić i sar., 2019). Deo zagađenja konstantno se deponuje na obalama reke i u sedimentu, narušavajući prirodnu ravnotežu ekosistema (Vrana i sar., 2014). Problem zagađenja Dunava, naročito u region srednjeg Podunavlja, je fokus istraživanja i delovanja iz oblasti zaštite životne sredine (Liska i sar, 2015). Nažalost, problem je uočen relativno kasno (krajem osamdesetih godina dvadesetog veka), nakon što su zagađujuće materije u vodi izazvale nestanak dela vodenog života, naročito riba (Janković i sar., 2011).

Kvalitet površinskih voda, a samim tim i kvalitet rečnog sedimenta na teritoriji Republike Srbije pretežno je uslovljen antropogenim uticajem. U regionu srednjeg Podunavlja, samo na teritoriji Vojvodine registrovano je 503 zagađivača voda. Njihova struktura po delatnosti je sledeća: industrija (326), poljoprivreda (stočarstvo-farme) (113), naselja (44) i ostalo (20). U poslednju grupu spadaju medicinske ustanove (banje), korisnici termalnih voda, radionice za remont saobraćajnih sredstava, itd. (SEPA, 2019).

Kvalitet sedimenta izuzetno je važan kako za formiranje kvaliteta voda tako i za različite dinamičke procese u akvatičnim ekosistemima, te je radi sveobuhvatne slike o statusu akvatičnog sistema neophodno poznavanje i praćenje kvaliteta navedenog medijuma životne sredine. Sediment predstavlja stanište brojnim organizmima, važan je izvor nutrijenata, takođe, njegova dinamika (erozija, sedimentacija i gradijent) stvara povoljne uslove za raznolikost sredine (biodiverzitet). Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. *United States Environmental Protection Agency*, USEPA) definiše sediment kao esencijalnu, dinamičku komponentu svih akvatičnih sistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja može biti rezervoar akumuliranih, toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i dominantno antropogenog porekla. Brz tehnološki razvoj, povećana emisija polutanata u životnu sredinu i intenzivna eksploatacija površinskih voda usloveli su degradaciju vodnih resursa, a samim tim i degradaciju kvaliteta sedimenta utičući na kvalitet celokupnog ekosistema.

U Srbiji granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta propisane su Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. Glasnik RS, 50/2012). U Srbiji je zanemarljiv broj sprovođenja kontinualnog institucionalizovanog monitoringa sedimenata. Trenutno stanje je neophodno promeniti, usled savremenog pravca zemalja članica Evropske unije definisanog Okvirnom direktivom o vodama (eng. *Water Framework Directive*, WFD), koja predstavlja jedan od najznačajnijih zakonskih instrumenata u oblasti upravljanja vodama i menja pristup u oblasti upravljanja akvatičnim ekosistemima sa implikacijama u pogledu praćenja kvaliteta sedimenata kao integralnih delova akvatičnih ekosistema.

Decenijama unazad, veliki broj različitih lipofilnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata (LP&EoP) komercijalno se proizvode i svakodnevno ispuštaju u životno okruženje. U akvatičnim sistemima, LP&EoP se dominantno akumuliraju u sedimentu, sorbuju na suspendovane čestice i rastvoreni organski ugljenik (Vrana i sar., 2014; Tombesi i sar., 2017). Usled hidrofobne prirode ispoljavaju jaku asocijaciju sa svim lipidnim depoima živih organizama. Dijagnosticiranje i inhibicija toksičnih efekata koje iniciraju, kao i tokovi depozicije, izuzetno su kompleksni procesi. Perzistentne organske polutante (eng. *persistent organic pollutants*, POPs) prisutne u vodi karakteriše slaba, dok u lipidima dobra rastvorljivost, te na taj način postižu naglašenu bioakumulaciju u masnom tkivu i biomagnifikaciju kroz lance ishrane. Iako su slobodne rastvorene koncentracije lipofilnih organskih polutanata u vodenoj fazi ekstremno niske i teško se kvantifikuju, kontrolišu bio-koncentracije i toksične efekte više od ukupnih koncentracija koje obuhvataju slobodne i vezane forme. Slobodne rastvorene koncentracije su proporcionalne hemijskom potencijalu komponente i usled toga mnogo relevantnije za procenu rizika. Biodostupnost organskih jedinjenja uslovljena je vrstom i intenzitetom interakcija u sistemu sediment-voda. Sorpcija na organskoj materiji sedimenata je najznačajnija interakcija. Kontaminacija sedimenata rezultira različitim ekološkim efektima na živi svet koji je svojim načinom života vezan za sam sediment (makrofite, bentos, demersal ribe) (Braune i sar., 2005; Solé i sar., 2013), ali i na organizme na višim trofičkim nivoima (pelagične ribe, ptice) (Hong i sar., 2014), a na kraju i na čoveka (Kelly i sar., 2004). Podaci o nivoima kontaminacije sedimenta srednjeg Podunavlja u Srbiji lipofilnim perzistentnim i emergentnim organskim polutantima su skromni i malobrojni.

Koncentracije slobodno rastvorenih polutanata u pornoj vodi sedimenta i dostupna/potencijalno oslobodiva koncentracija lipofilnih organskih polutanata u sedimentu su dva komplementarna parametra biorasploživosti i oba su veoma relevantna za procenu rizika (Reichenberg i Mayer, 2006). Slobodna rastvorena koncentracija je proporcionalna hemijskoj aktivnosti (Jahnke i sar., 2014). Dostupna/potencijalno oslobodiva predstavlja kapacitet sedimenata u puferisanju koncentracije lipofilnih organskih polutanata u vodi unutar pora. Dostupna koncentracija u sedimentima može biti jednaka ukupnoj koncentraciji, ali i znatno niža, kada sedimenti sadrže čađ i druge oblike crnog ugljenika, koji teško ili veoma sporo oslobađaju LP&EoP u vodenu fazu (Mayer i sar., 2013).

Poslednjih godina, savremena istraživanja alternativnih i naprednih metodologija monitoringa sedimenta, potvrdila su da se vrednosti slobodnih koncentracija polutanata u pornoj vodi mogu uspešno proceniti primenom pasivne metodologije uzorkovanja (Miege i sar., 2015; Mayer i sar., 2013; Rusina i sar., 2017; Vrana i sar., 2018). Kao pasivni uzorkivači do sada su primenjeni različiti jednofazni polimerni materijali: polietilen male gustine (LDPE), polioksimetilen (POM) i silikonski polimeri (Smedes, i sar., 2013). Uspostavljanje ravnoteže između pasivnih uzorkivača i sedimenta, pri različitim uzorkivač-sediment masenim odnosima, omogućava konstrukciju de(sorbicione) izoterme i proračun koncentracija slobodno rastvorenih polutanata u pornoj vodi. Na opisan način, u okviru doktorske disertacije dizajnirana je inovirana i pouzdanija metoda za donošenje značajnih odluka baziranih na proceni rizika u domenu monitoringa kontaminiranim sedimentom, s obzirom na to da je moguće direktno kvantifikovati biodostupnost polutanata u sedimentu.

1.1. Pregled stanja u oblasti istraživanja

Proteklih decenija veliki broj naučnih istraživanja sproveden je u cilju detekcije i praćenja uticaja perzistentnih i emergentnih lipofilnih organskih polutanata u sistemima sediment-voda (Hloušková i sar., 2014, Chen i sar., 2015; Giuliani i sar., 2015; Edokpayi i sar., 2016).

Joint Danube Survey 1 (JDS1) bila je prva ekspedicija koja je u domenu perzistentnih i emergentnih polutanata analizirala celokupnu dužinu reke Dunav i generisala uporedive, kvantitativne rezultate. Uočena je biološka raznolikost i prisustvo pojedinih retkih vrsta u regionu Podunavlja. Sa druge strane, na osnovu dobijenih rezultata detektovana su područja sa značajnim organskim i mikro- biološkim zagađenjem, prisustvom povišenih koncentracionih nivoa rezidua teških metala, ulja sa brodova, pesticida i hemikalija (Sawai i sar., 2002). Navedene opservacije su po prvi put sistematično ukazale na realan statusa reke Dunav i potrebu za kontrolom i redukcijom zagađenja. Druga ekspedicija (JDS2) pokrenuta je avgusta 2007. godine. Ukupna dužina od 2600 km reke Dunav, ispitana je od Kelheim, Nemačka do delte Dunava u Rumuniji i Ukrajini. Kampanja uzorkovanja obuhvatala je uzorke površinske vode, sedimenta i biote. U regionu srednjeg Podunavlja u Srbiji, u okviru JDS2 ekspedicije, registrovana su ozbiljna organska zagađenja nizvodno od Pančeva, u blizini Iloka i Grocke (Liska i sar., 2008; Loos i sar., 2010). Monitoring kampanja nastavljena je 2013. godine (JDS3), uključujući četiri različita matriksa: površinske vode, sediment, suspendovane čestice i biotu (Liska i sar., 2015; Loos i sar., 2015; Ginebreda i

sar., 2018). Četvrta kampanja istog tipa, JDS4, započeta je sredinom 2019. godine na lokalitetima 13 zemalja basena reke Dunav.

Istraživanja iz predmetne oblasti realizovana su u okviru još dva međunarodna evropska projekata: NATO (*Drinking Water Quality Risk Assessment and Prevention in Novi Sad municipality – Project number ESP.EAP.SFP 984087*) i EU FP 6 – EMCO (*Reduction of environmental risks, posed by emerging contaminants, through advanced treatment of municipal and industrial wastes*), gde je akcenat dominantno bio na grupi emergentnih supstanci. U okviru NATO projekta, tokom dve kampanje realizovane 2012. godine, analizirano je 11 uzoraka kolektovanih na reprezentativnim lokalitetima okoline grada Novog Sada, u cilju detekcije i kvantifikacije prisustva i uticaja prioriternih i emergentnih polutanata na površinske, otpadne i vode za piće (Miloradov i sar., 2014a i 2014b; Milić i sar., 2014). Projektom EMCO ispitan je kvalitativni i kvantitativni sastav otpadnih voda u zemljama Zapadnog Balkana, sa ciljem determinacije prisustva i kvantifikovanja koncentracionih nivoa farmaceutika, surfaktanata, mirisa, usporavača gorenja i pesticida.

1.2. Cilj doktorske disertacije i zadaci

Cilj istražnog monitoringa realizovanog u okviru doktorske disertacije bio je da se prikupe podaci o prisustvu i koncentracionim nivoima perzistentnih i emergentnih supstanci u sistemu voda-sediment odabranih rečnih profila reke Dunav na teritoriji R. Srbije, kako bi se izvršila procena rizika na živi svet i humanu populaciju usled prisustva toksičnih polutanata. Monitoringom su se dobili jedinstveni podaci i o koncentracijama bromovanih usporivača gorenja, emergentnih kontaminanata u sedimentu reke Dunav. Po prvi put dobijeni kvantitativni podaci o depoziciji LP&EoP u sedimentu reke Dunav na teritoriji naše zemlje dali su osnovu za razvoj strategije savremenog monitoringa perzistentnih i emergentnih organskih polutanata u akvatičnim sistemima.

Osnovni cilj istraživanja doktorske disertacije je bio struktuiran kroz tri segmenta. Tokom prvog segmenta realizovana je monitoring studija u cilju utvrđivanja koncentracionih nivoa i prostorne distribucije odabrane grupe lipofilnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata u složenom sistemu akvatičnog sedimenata reke Dunav na lokalitetima sa značajnim antropogenim uticajem u Srbiji (10 reprezentativnih lokaliteta srednjeg Podunavlja). Kao reprezentativan lokalitet za komparaciju dobijenih rezultata izabrana je tačka na reci Morava, okrug Zlin, Češka Republika. Za ispitivani lokalitet postojali su obimni setovi rezultata prethodnih istraživanja (Prokeš i sar., 2012; Hloušková i sar., 2014). Rezultati target analiza poslužili su za karakterizaciju uticaja varijabilnosti parametara životnog okruženja, kao što su temperatura, protok i karakteristike sedimenta, na distribuciju i transport LP&EoP u dinamičnom akvatičnom sistemu. Za istraživanje u okviru disertacije odabrane su sledeće grupe perzistentnih i emergentnih lipofilnih organskih polutanata: polihlorovani bifenili (eng. *polychlorinated biphenyls*, PCBs; EPA i *dioxin-like* kongeneri, dl-PCBs), poliaromatični ugljovodonici, (eng. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAHs), organohlorni pesticidi (eng. *organochlorine pesticides*, OCPs), dioksini (eng. *polyhydric dibenzodioxins*, PCDDs), furani (eng. *polychlorinated dibenzofurans*, PCDFs), bromovani usporivači gorenja (eng. *brominated flame retardants*, BFRs), fosforni usporivači

gorenja (eng. *phosphorous flame retardants*, OPFRs) i policiklični aromatični mošusi (eng. *polyaromatic musks*, PAMs).

Zadatak drugog segmenta istraživanja doktorske disertacije bio je fokusiran na analizu koncentracionih odnosa karakterističnih supstanci u cilju procene dominantnih izvora emisije, kao i određivanja obima i strukture, koji posredno ili neposredno definišu sudbinu ispitivanih polutanata u medijumima životne sredine, predstavljajući potencijalnu opasnost kako po humanu populaciju tako i po sav živi svet. Prevažadni cilj istražnog monitoringa bio je da se prikupe podaci o prisustvu i koncentracionim nivoima lipofilnih perzistentnih i emergentnih supstanci u sistemu sediment-voda odabranih rečnih profila reke Dunav na teritoriji Srbije, kako bi se izvršila procena rizika.

Treći segment istraživanja predstavljao je analizu primene alternativne metodologije uzorkovanja sedimenta u cilju determinisanja biodostupnih koncentracija LP&EoP u ispitivanom regionu srednjeg Podunavlja. Primenjena je pasivna metoda ravnotežnog tipa uzorkovanja sa sorpcionim medijumom izrađenim od silikonske gume, uz varijaciju više eksperimentalnih promenljivih. Metodologija je razvijena sa ciljem da doprinese unapređenju ispitivanja kontaminiranih sedimenata na taj način što će novim pristupom prevazići ozbiljne barijere koje stoje pred tradicionalnim analitičkim metodama karakterizacije mobilnosti i biodostupnosti polutanata u kompleksnom matriksu kao što je sediment.

Specifični ciljevi doktorske disertacije su bili:

- Doprinos optimizaciji metoda za skrining LP&EoP u uzorcima rečnog sedimenta
- Modifikacija pristupa proceni potencijalnih ekotoksikoloških efekata LP&EoP na biotski matriks sedimenta
- Primena receptorskih modela kako bi se identifikovali izvori i procenilo stanje kvaliteta vode u pogledu hemijskih parametara
- Obezbeđivanje donosiocima odluka, javnosti i međunarodnim organizacijama informacije o prisustvu lipofilnih prioriternih i emergentnih hemikalija u sedimentu reke Dunav, kao i potencijelnom toksičnom efektu na biotu i čoveka kroz adekvatan monitoring.
- Evaluacija korelacije koncentracionih nivoa LP&EoP detektovanih u sintetizovanim sorpcionim medijumima za uzorkovanje biotskih i abiotskih matriksa.

Istraživanja u okviru doktorske teze deo je projekta MONET CEECs koji Departman za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad realizuje zajedno sa istraživačkim centrom RECETOX, Masarik Univerzitet, Brno, Češka Republika od 2009. godine.

II

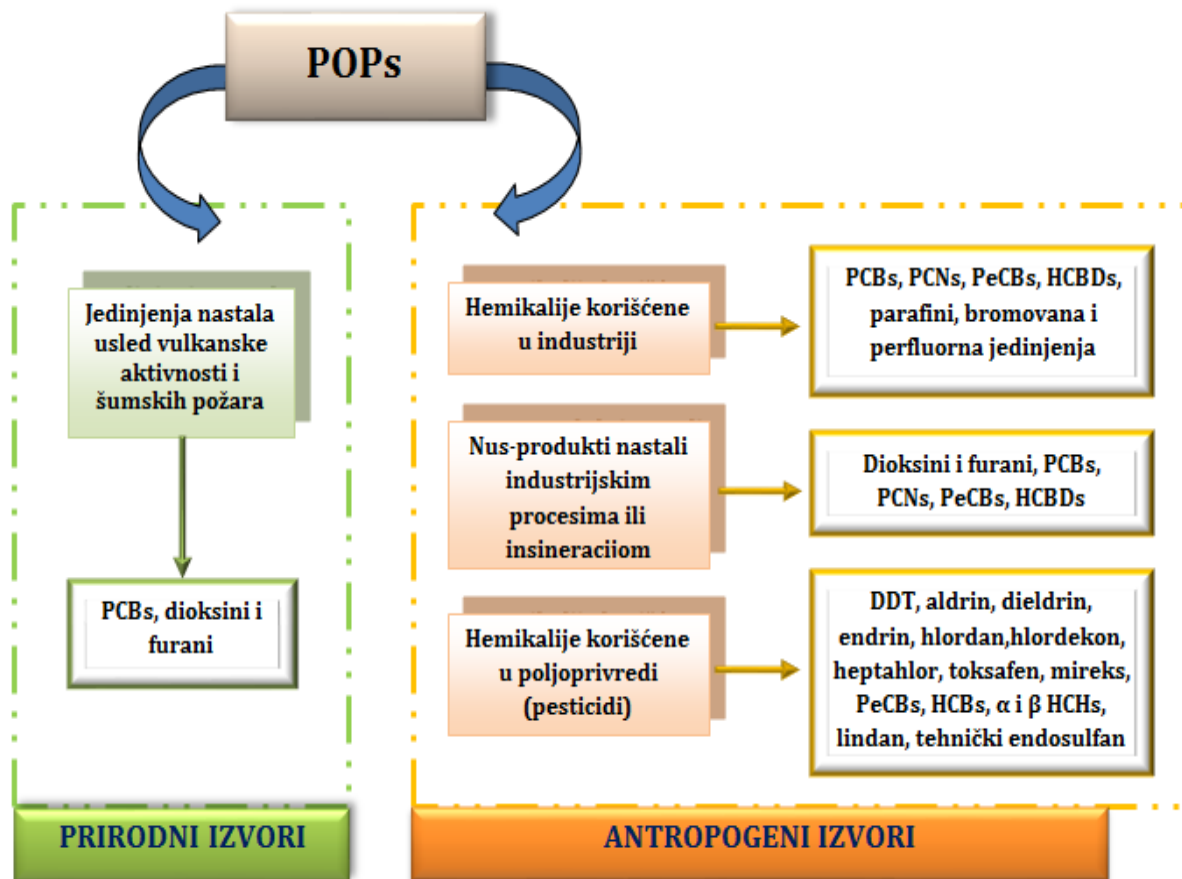
LIPOFILNI ORGANSKI POLUTANTI

Lipofilni organski polutanti (LOP) su grupa široko rasprostranjenih jedinjenja prisutnih u svim kompartmentima životne sredine, biotskom i abiotskom matriksu. Odlikuje ih termička stabilnost i hemijska rezistencija, stope degradacije su spore, pa samim tim je i vreme poluraspada u okruženju veoma dugo. Toksikološki notabilitet targetnih lipofilnih organskih jedinjenja u sistemu voda-sediment ogleda se u tome da putem lanaca ishrane lako dospevaju u žive organizme i izrazito su bioakumulativni (Tombesi i sar., 2017). Karakteriše ih veoma slaba rastvorljivost u vodenom matriksu, a veoma dobra u lipidima pa imaju sposobnost da lako prolaze kroz fosfolipidne strukture bioloških membrana, nakon čega se deponuju u masnim tkivima živih organizama na višem trofičkom nivou (ribe, ptice grabljivice, sisari i ljudi) u koncentraciji mnogo višoj od dozvoljene (Millow i sar., 2015).

Strukturne i funkcionalne specifičnosti kontinentalnog akvatičnog ekosistema čine ga ranjivim na zagađenje organskim hemijskim specijama iz kategorije perzistentnih i emergentnih zagađujućih materija. Distribucija i koncentracija LP&EoP u različitim segmentima vodenog ekosistema (sediment, voda, biota) uslovljeni su fizičko-hemijskim karakteristikama pojedine klase polutanata (rastvorljivost u vodi, napon pare, Henrijeva konstanta, koeficijent raspodele i sl.), hidrodinamičkim faktorima, tipom sedimenta i procesom sedimentacije, zamućenjem vode i biološkim faktorima (struktura biodiverziteta, lanac ishrane, lipidni sadržaj u organizmu itd.). Lipofilni organski polutanti obuhvaćeni istraživanjem u okviru doktorske disertacije klasifikuju se u grupu perzistentnih organskih polutanata i emergentnih supstanci.

Perzistentni organski polutanti (eng. *Persistent organic pollutants*, POPs), definisani i kao perzistentne bioakumulativne toksične supstance (eng. *Persistent, bioaccumulative and toxic substances*, PBTs), su grupa hazardnih hemijskih jedinjenja različitog porekla sa sličnim fizičko-hemijskim karakteristikama koja su, sa izraženim afinitetom ka atmosferskom transportu, prisutna u životnom okruženju. Perzistentnost navedenih jedinjenja uslovljena je otpornošću na fotolitičku, biološku i hemijsku degradaciju, zbog čega se u nepromenjenom obliku putem vazduha i vode, procesima isparavanja i kondenzacije, prenose na izuzetno velike udaljenosti (eng. *long-range atmospheric transport*, LRAT). Detektovani su u svim medijumima životne sredine, čak i u udaljenim regionima kao što su otvoreni okeani i polarne oblasti, u kojima POPs nikada nisu proizvedeni ili upotrebljeni (Turk Sekulić, 2009; Radonić, 2009). Iz tog razloga se u svetu ubrzano razvija globalni sistem kontrole i upravljanja navedenim toksičnim supstancama.

POPs se generišu prirodnim ili antropogenim procesima (Slika 2.1), a nakon dospevanja u životnu sredinu, ne podležu procesima degradacije, već nasuprot tome, započinju procese kruženja i particije između osnovnih medijuma životne sredine, predstavljajući ozbiljnu pretnju primarnim fiziološkim funkcijama živih organizama, uključujući i čoveka. Već pri niskim koncentracionim nivoima, perzistentni organski polutanti toksično deluju na ljudsku populaciju i životinjski svet, sa suspektnim dejstvima na kancerogenezu, imunološke disfunkcije, neurološka oboljenja, reproduktivne i endokrine poremećaje.



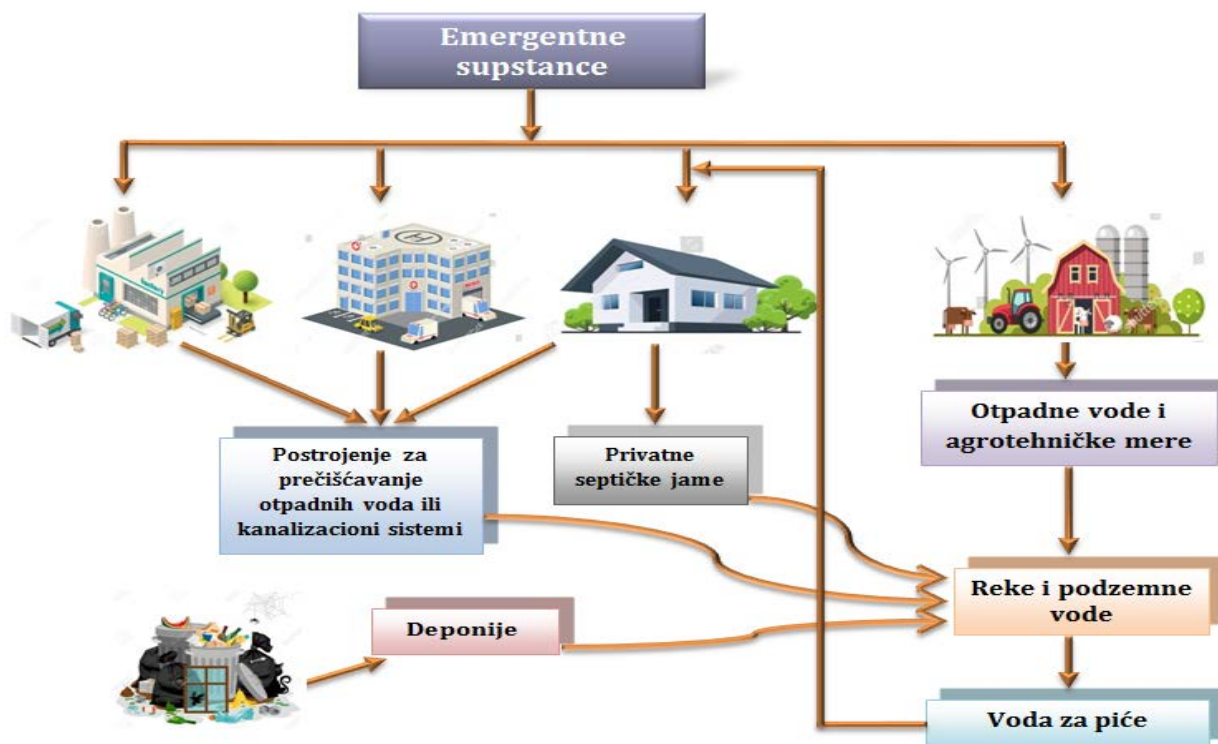
Slika 2.1. Klasifikacija perzistentnih organskih polutanata prema njihovom mestu nastanka (Curtean-Bănăduc i sar. 2016)

Najrasprostranjeniju grupaciju perzistentnih organskih polutanata čine organohlorne supstance u koje se ubrajaju polihlorovani bifenili, polihlorovani naftaleni, dioksini, furani, pesticidi (pentahlorbenzen, heksahlorbenzen, hlordan, lindan, heptahlor, dieldrin, aldrin, toksafen, mireks, DDT i njegovi metaboliti DDE i DDD). Porast stepena hlorinacije kod navedenih polutanata dovodi do povećanja stabilnost prema degradaciji usled prisustva snažne ugljenik-hlor veze (Turk Sekulić, 2009).

Emergentne supstance (eng. *Emerging substances*, EmS) su specifična grupa industrijskih sintetizovanih jedinjenja prepoznatih kao zagađujuće materije, koje se dominantno generišu sintezom u okviru različitih industrijskih grana kao što su hemijska, petrohemijska, metalna i farmaceutska industrija. Veliki broj hemijskih specija, dominantno organskog i, u manjoj meri, neorganskog porekla, pripada grupi industrijskih emergentnih supstanci koje „poboljšavaju“ kvalitet svakodnevnog života, ali i doprinose konstantnoj kontaminaciji vode, vazduha, zemljišta, sedimenta, biosistema i čoveka (Miloradov i sar., 2014a). Iako primarno detektovane u površinskim vodama velikih rečnih slivova (Miloradov i sar., 2014b), rezidue EmS su kasnije kvalitativno i kvantitativno registrovane i u zemljištu, vazduhu, sedimentu i drugim abiotskim, ali i biotskim matriksima (Pico i sar., 2017; Tombesi i sar., 2017). Kao aktivne supstance brojnih

industrijskih i komercijalnih proizvoda, različiti farmaceutici, dezinfekciona sredstva, proizvodi za ličnu i kućnu higijenu, deterdženti, usporivači gorenja, nanomaterijali, pesticidi, sredstva za zaštitu drvenih površina i drugi, EmS su duži niz godina prisutne u svakodnevnom životu. Međutim, tek početkom 21. veka, razvojem visoko sofisticiranih analitičkih instrumenata i integralnih metodologija uzorkovanja detektovane su niske, ali kontinualne koncentracije (reda veličine ppb, ppt i niže) u različitim medijumima životnog okruženja. Na taj način navedene supstance su po prvi put prepoznate kao potencijalno hazardne i vrlo toksične komponente sa mogućim kancerogenim, mutagenim i teratogenim efektima (Miloradov i sar., 2014b).

Dozvoljeni koncentracioni nivoi i rutinski monitoring EmS nije propisan postojećim zakonskim regulativama na nivou Evropske unije, dok su sudbina, transport i ekotoksičnost EmS za sada nepoznate i u fazi su istraživanja. Dugi niz godina EmS su prisutne u prirodnim recipijentima koji kolektuju industrijske i komunalne otpadne vode i različitim fizičko-hemijskim fenomenima difuzije i raspodele transportuju se i akumuluju u svim matriksima životne sredine (Miloradov i sar., 2014b). EmS pronalaze put u životnu sredinu višestrukim transportnim mehanizmima iz različitih tradicionalnih i savremenih društveno-ekonomskih segmenata tehnološkog razvoja, što je dijagramski prikazano na Slici 2.2. EmS se često detektuju na postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda pri čemu ih konvencionalne tehnologije i tretmani sa vrlo niskim stepenom efikasnosti ne mogu u potpunosti separisati. (Rivera-Utrilla i sar., 2013). Prisustvo u površinskim vodama i migracija u sediment i podzemne vode, kao i mogućnost dospevanja u izvorišta pijaće vode, mogući su načini unosa EmS i u organizam čoveka.



Slika 2.2 Izvori emisije emergentnih supstanci u životnu sredinu

Za razvoj legislative, regulatornih instrumenata monitoringa i kontrole zagađenja u oblasti upravljanja ispitivanom grupom ksenobiotika neophodni su sistematični podaci o prisutnim koncentracionim nivoima polutanata, razvoj metoda adekvatnog monitoringa, poznavanje sudbine i štetnih efekata koje lipofilna jedinjenja imaju na živi svet i humanu populaciju.

2.1. Mehanizmi emisije u kontinentalne akvatične ekosisteme

Lipofilni organski polutanti dospevaju u kontinentalne akvatične ekosisteme direktno ispuštanjem otpadnih tokova (poljoprivredni kompleksi, deponije, fabrički krugovi, atmosferske padavine) ili indirektno, spiranjem kontaminiranog zemljišta i drugih površina (Rusina i sar. 2019). Isparljivi i poluisparljivi lipofilni organski polutanti se mogu sorbovati na česticama u vazduhu i na taj način se transportovati na velike udaljenosti od primarnog izvora emisije. Transportovani polutanti mogu se deponovati suvom ili vlažnom depozicijom.

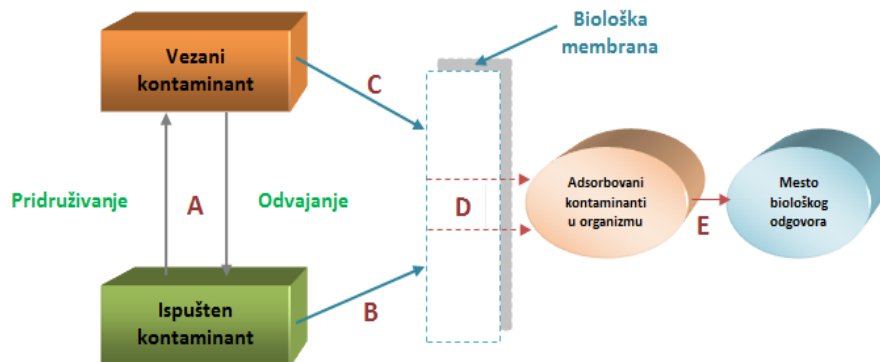
Rečni sediment ima ulogu ključnog medijuma životnog okruženja. Predstavlja i kolektor i rezervoar različitih zagađujućih materija životnog okruženja u različitim akumulacionim i depozicionim područjima akvatičnih sistema. Kroz mnoge naučne i stručne studije sediment je prepoznat kao akumulacioni medijum različitih perzistentnih i toksičnih jedinjenja, kao i krajnja tačka depozicije lipofilnih organskih polutanata u akvatične ekosisteme (Vale i sar., 2015; Rusina i sar., 2017).

2.2. Akumulacija u biotskom i abiotskom matriksu

Za nivo hazarda izazvanog prisustvom lipofilnih organskih polutanata u sedimentu od krucijalnog značaja je biološka raspoloživost (biodostupnost) određene grupe jedinjenja koja direktno utiče na stepen toksičnosti, tendenciju akumulacije u bioti i modalitet transfera u lancu ishrane. Biodostupnost LP&EoP zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika jedinjenja, vrste i tipa organizama, karakteristika sedimenta, kao i od vremenskog trajanja kontakta sa izloženim organizmom (Aleksander, 2000). Istraživanja su pokazala da dominantan uticaj na sorpciju organskih polutanata i njihovu biodostupnost ima udeo i tip organske materije prisutne u ispitivanom abiotskom medijumu. Ostali parametri od značaja za navedeni proces su: veličine čestica, dimenzije, oblik i broj pora, struktura sedimenta, pH vrednost, sadržaj vlage i temperatura.

Procesi biodostupnosti (Slika 2.3.) mogu se definisati kao individualne fizičke, hemijske i biološke interakcije koje određuju stepen ekspozicije organizama supstancama koje se nalaze u zemljištu i/ili sedimentu. U oba slučaja, tj. i zemljištu i sedimentu, procesi koji definišu izloženost organizama kontaminaciji uključuju oslobađanje kontaminanta (A) vezanog za čvrstu fazu i njegov transport (B), transport kontaminanta (C), usvajanje kontaminanta duž fiziološke membrane (D) i inkorporaciju u živi sistem (E) (National

Research Council 2003). Proces „A“ na Slici 2.3., koji predstavlja vezivanje i oslobađanje kontaminanata, odnosi se na fizičke i (bio)hemijske pojave koje vezuju, oslobađaju, izlažu ili solubilizuju kontaminante adsorbovane na sediment. Važan aspekt koji utiče na interakcije kontaminanta i čvrste faze je vreme. Tokom dužeg vremenskog perioda kontaminanti podležu transformaciji ili se inkorporiraju u stabilniju fazu koja može dovesti do smanjenja biorasplošivosti zagađenja. Biološki indukovano otpuštanje u vodenu fazu uobičajeno je u prirodnim ekosistemima, uključujući desorpciju posredovanu digestivnim procesima, mikroorganizmima, biljkama i beskičmenjacima. Proces „B“ na prikazanoj slici predstavlja kretanje desorbovanog polutanta kroz biološke membrane akvatičnih organizma, dok „C“ je kretanje polutanata koji su još uvek sorbovani za čvrstu fazu. Kontaminanti rastvoreni u vodenoj fazi podležu transportnim procesima difuzije, disperzije i advekcije. Navedeni procesi takođe mogu transportovati lipofilne organske polutante koji su još uvek vezani za sitne čvrste čestice (koloide) do neposredne blizine potencijalnih receptora. Tokom transporta, kontaminanti mogu „podleći“ transformacijskim reakcijama (uključujući oksido-redukcijske reakcije, hidrolizu, reakcije kiselina-baza i fotolizu) koje mogu u velikoj meri uticati na biorasplošivost i toksičnost zagađujućih materija. Postupak biorasplošivosti prikazan kao „D“ uključuje transport iz akvatičnog okruženja kroz fiziološku membranu u živi sistem. Zbog ogromne raznolikosti organizama i njihovih fiziologija, stvarni proces unosa polutanata u ćeliju zavisi od vrste receptora. Zajednički faktor među svim organizmima je prisutnost ćelijske membrane koja citoplazmu (unutrašnjost ćelije) odvaja od akvatičnog okruženja. Većina kontaminanata mora proći kroz membranu (pasivnom difuzijom, pospešenom (facilitarnom) difuzijom ili aktivnim transportom). Proces „E“ na slici odnosi se na puteve polutanata koji su usledili nakon sorpcije kroz biološku membranu. Magnituda i priroda efekta mogu se odrediti procenom koncentracionih nivoa polutanata na receptornom mestu. Ukoliko su detektovane koncentracije polutanata u biološkim organizmima preniske ili su polutanati „prešli“ u oblik koji više ne deluje na ciljni organizam, neće se primetiti negativni efekti. Sa druge strane, ekspozicija toksičnim polutantima može dovesti do koncentracija koje su mnogo više i bile bi letalne po akvatični organizam. Između navedenih krajnosti postoji potencijal za ne-smrtonosne, a opet štetne efekte poput smanjene metaboličke aktivnosti, oslabljene reprodukcije i povećane osetljivosti na fizičke ili hemijske stresove.



Slika 2.3. Biodostupnost u sedimentu (National Research Council 2003)

Uočene korelacije između kvantitativnog sadržaja organske materije i biodostupnosti organskih polutanata u istom medijumu ukazuju na mogućnost primene prikazane korelacije za ekstrapolaciju biodostupnosti u različitim vrstama i strukturama sedimenta. Određene naučne studije pokazale su da zavisnost odnosa između količine organske materije u sedimentu/zemljištu i biodostupnosti polutanata i kapaciteta adsorpcije nije linearana (Cuypers i sar., 2002). Dominantne karakteristike koje utiču na intenzitet sorpcije organskih materija prisutnih u sedimentu pretežno definišu polarnost, aromatičnost i stepen humifikacije jedinjenja i veličine čestica organske frakcije (Vlčková i Hofman, 2012). Pored toga, utvrđeno je da sadržaj gline, sadržaj vlage, prisustvo metala u sedimentu utiču na ponašanje organskih zagađujućih materija u sedimentu (Hofman i sar., 2008). Organski polutanti mogu da interaguju sa izvornim mikroorganizmima prisutnim u prirodnim akvatičnim sedimentima, izazivajući poremećaje u metaboličkim procesima organizama (Macleod i Semple, 2003).

Bioakumulacija je proces koji se dešava unutar trofičkog nivoa i predstavlja povećanje koncentracije supstance u tkivima jednog organizma usled apsorpcije te supstance iz hrane i životne sredine (transport preko respiratorne površine, dermalna apsorpcija, inhalacija). Pojavljuje se kao potencijalni hazard dugotrajnog ili usporenog efekta na jedinke koje su izložene akumulaciji. Toksikant može dostići kritično telesno opterećenje u organ-metama kada je organizam izložen u dužim periodima niskim koncentracijama jedinjenja.

Koncentracija polutanata u akvatičnim organizmima može se izračunati korišćenjem dva različita faktora; faktora biokoncentracije (BCF) i faktora bioakumulacije (BAF). Navedeni faktori ilustruju particionisanje polutanata između vode i akvatičnih organizama pri ravnotežnim uslovima. Izračunavanjem BCF određuju se samo koncentracioni nivoi u akvatičnim organizmima usled apsorpcije polutanata iz okolnog medijuma, dok BAF uključuje apsorpciju prilikom unosa hrane. BCF kod akvatičnih organizama se može odrediti samo u laboratorijskim uslovima, gde je apsorpcija iz hrane kontrolisana, dok su koncentracione vrednosti određene u akvatičnom ekosistemu od izuzetne važnosti pri određivanju BAF (Karlsson i sar., 2002).

Bioakumulacioni faktor (BAF) predstavlja odnos koncentracije polutanta u ispitivanom organizmu (C_B [g/kg]) i koncentracije u okolnom medijumu, kao što su voda, sediment ili zemljište (C_w [g/kg ili mg/L]) (jednačina 2.1):

$$BAF = C_B / C_w \quad (2.1)$$

Biomagnifikacija = bioamplifikacija

Predstavlja ekološki koncept pri kome dolazi do povećanja koncentracionih nivoa hemijskih specija kroz lanac ishrane kao posledica postojanosti (nerastvorljivosti u akvatičnoj sredini) ispitivane supstance i slabe metaboličke degradacije i ekskrecije iz živih bića.

Biomagnifikacija se najviše odnosi na teške metale, pesticide, herbicide i druge lipofilne polutante, odnosno sve toksične supstance koje preko otpadnih voda dospevaju u reke, jezera i mora, gde bivaju apsorbirane od strane organizama koje su u osnovi trofičkih piramida, a zatim preko lanaca ishrane dolazi do koncentrovanja toksičnih supstanci u masnim tkivima organizama koji su na višim trofičkim nivoima.

Faktor biomagnifikacije (BMF) je odnos koncentracije polutanta u organizmu (C_B [mg/kg]) i koncentracije sadržane u ishrani koju koristi organizam (C_D [mg/kg]) (jednačina 2.2):

$$BMF = C_B / C_D \quad (2.2)$$

2.3. Osnovne karakteristike ispitivanih polutanata

Funkcionalne veze i bliska interkorelacija između fizičko-hemijskih parametara i koncentracionih nivoa LP&EoP značajni su parametri pri sprovođenju nadzornih, operativnih, ali i istraživačkih monitoringa akvatičnih sistema. Toksični lipofilni polutanti, kao što su POPs u akvatičnim sistemima predstavljaju ozbiljan rizik po humanu populaciju i životnu sredinu uopšte, pozicionirajući se kao jedan od krucijalnih problema savremenog društva.

U Tabeli 2.1. prikazane su osnovne fizičko-hemijske karakteristike za određene lipofilne organske polutante koji su bile predmet doktorske disertacije (Mackay i sar., 2006; Prokeš i sar., 2014).

Tabela 2.1. Odabrana fizičko-hemijska svojstva ispitivanih lipofilnih analita na 25 °C

Supstanca	Molekulska masa (g/mol)	Rastvorljivost na 25°C [mg/L]	Napon pare na 25°C [Pa]	log K_{ow}
PAHs				
Naftalen	128,2	31	10	3,37
Acenaftilen	154,2	16,1	$9 \cdot 10^{-1}$	3,92
Acenaften	152,2	3,8	$3 \cdot 10^{-1}$	4,00
Fluoren	166,2	1,9	$5 \cdot 10^{-1}$	4,18
Antracen	178,2	1,1	$8 \cdot 10^{-2}$	4,54
Fenantren	178,2	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	4,57
Fluoranten	202,3	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	5,18
Piren	202,3	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	5,22
Benz(a)antracen	252,3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	5,90
Krizen	228,3	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	5,86

Benzo(b)fluoranten	228,3	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	5,91
Benzo(k)fluoranten	252,3	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	5,90
Benzo(a)piren	252,3	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$	6,04
Indeno(1,2,3-cd)piren	276,6	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-9}$	6,50
Benzo(g,h,i)perilen	276,3	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8}$	6,50
Dibenz(a,h)antracen	278,4	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8}$	6,75
PCBs				
PCB28	257,6	$1,5 \cdot 10^{-7}$ - $3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	5,67
PCB52	292,0	$1,8 \cdot 10^{-7}$ - $8,9 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	5,84
PCB101	326,4	$1,4 \cdot 10^{-8}$ - $3,5 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	6,38
PCB138	326,4	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	6,83
PCB153	360,9	$1,9 \cdot 10^{-9}$ - $6,9 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	6,92
PCB180	360,9	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	7,36
OCPs				
DDT/metaboliti				
<i>p,p'</i> -DDE	318,0	0,12	$6 \cdot 10^{-6}$	6,51
<i>p,p'</i> -DDD	320,1	0,09	$1,35 \cdot 10^{-6}$	4,70
<i>p,p'</i> -DDT	354,5	0,025	$1,60 \cdot 10^{-7}$	6,91
HCHs				
α -HCH	290,8	$10 \cdot 10^{-3}$	2,95 -8,03	3,70
β -HCH	290,8	$5 \cdot 10^{-3}$	2,54 - $3,27 \cdot 10^{-2}$	3,80
γ -HCH	290,8	$7,3 \cdot 10^{-3}$ - $17 \cdot 10^{-3}$	$1,30$ - $9,93 \cdot 10^{-2}$	3,80
δ -HCH	290,8	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	4,10
PeCB	250,34	6,80	0,02	5,11
HCB	284,8	$4 \cdot 10^{-3}$ - $6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	5,50
PBDE				
BDE 28	406,9	0,07	$9,07 \cdot 10^{-4}$	6,31
BDE 47	485,8	0,001-0,002	$5,52 \cdot 10^{-5}$	6,68
BDE66	485,8	$18 \cdot 10^{-3}$	$9,15 \cdot 10^{-7}$	7,47
BDE85	564,7	$6 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-8}$	8,02
BDE 99	564,7	0,009	$3,85 \cdot 10^{-6}$	7,31
BDE 100	564,7	0,04	$5,50 \cdot 10^{-6}$	8,03
BDE 153	643,6	0,001	$5,80 \cdot 10^{-6}$	7,93
BDE 154	643,6	0,001	$2,64 \cdot 10^{-7}$	8,83
BDE 183	722,5	0,002	$4,68 \cdot 10^{-7}$	9,49
BDE 209	959,17	<0,001	$9,28 \cdot 10^{-9}$	12,10
PCDD/Fs		7,9--317	$2,17 \cdot 10^{-5}$ - $9,8 \cdot 10^{-8}$	6,64-7,02
OPFRs				
TCPP	327,6	1,200	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,68
TDCPP	430,9	0,029	$5,6 \cdot 10^{-6}$	3,69
TIBP	266,31	0,260	0,2	4,00
TnBP	266,31	0,027	0,15	3,82
TPP	326,3	0,003	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,59
TehP	434,6	0,6	279,92	8,76
Mošusi				
Galaxolide (HHCb)	258,40	1,65-1,99	0,072	5,02
Tonalide (AHTN)	258,40	1,25	0,068	5,32
Cashmeran (DPMI)	206,33	$49,1 \cdot 10^{-3}$	1,242	3,71

2.3.1. Policiklični aromatični ugljovodonici

Fizičke karakteristike policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAHs) variraju u zavisnosti od strukture i molekulske mase. Čisti PAHs su obično obojene, čvrste nepolarne supstance koje na sobnoj temperaturi imaju izrazito visoke tačke ključanja i topljenja (Spasojević, 2015). Sa porastom molekulske mase PAHs, odnosno sa porastom broja kondezovanih aromatičnih prstenova raste liposolubilnost jedinjenja, dok napon pare znatno opada. Policiklični aromatični ugljovodonici sa dva ili tri prstena odlikuju se srednjim naponom pare i relativno su volatilni, dok PAHs sa četiri ili više aromatičnih prstenova imaju veoma nizak napon pare, te su delimično isparljivi, što im omogućava da se u atmosferi nalaze kako u gasovitom stanju, tako i sorbovani na aerosoli. Vreme poluraspada ($t_{1/2}$) za PAHs u sedimentu znatno je duže nego za vodu. Na primer, u plitkim sedimentima (150 m), vreme poluraspada pirena je 9 godina (3270 dana), dok je u vodi na istoj dubini, njegovo vreme poluraspada 0,3 godine (101 dan) (32 puta duže nego u vodi). Vreme poluraspada PAHs u sedimentima takođe se znatno povećava sa dubinom, tako da za piren vreme poluraspada u dubokim sedimentima (preko 1500 m) iznosi više od 16 godina (5944 dana) (Tansel i sar., 2011). Iako PAHs ne predstavljaju tipične POPs, jer imaju veću reaktivnost i niži bioakumulacioni potencijal, oni su zbog visoke toksičnosti i pseudo-perzistentnosti u životnoj sredini često istovremeno ispitivani u naučnim istraživanjima.

Policiklične aromatične ugljovodonike odlikuje relativno visok koeficijent raspodele oktanol-voda (K_{ow}), što implicira relativno visok potencijal adsorpcije na sedimentu i čvrstim suspendovanim česticama u vodi i vazduhu, kao i na mogućnost njihove biokoncentracije u živim organizmima (Jafarabadi i sar., 2018). Stepenn adsorpcije PAHs na čestičnoj suspendovanoj materiji kondicioniran je naponom pare konkretnog predstavnika, temperaturom, hemijskim karakteristikama i osobinama površine čestične materije, kao i koncentracionim nivoima u ispitivanom medijumu životne sredine. Adsorpcija na čestičnoj materiji, poliarene čini veoma termo- i foto-senzitivnim. PAHs se neretko degradiraju ukoliko su izloženi visokim temperaturama (50 °C) ili izlaganju zračenja talasnih dužina koje pripadaju UV ili VIS oblasti elektromagnetnog spektra (Spasojević, 2015).

U različitim medijumima životne sredine PAHs se najčešće detektuju kao kompleksne smeše koje potiču iz različitih izvora, tako da se mogu razlikovati PAHs prirodnog (biogenog) i antropogenog porekla. U prirodi, PAHs se mogu formirati na različite načine:

- pirolizom organske materije na visokim temperaturama (prilikom sagorevanja dolazi do raspadanja kompleksnih organskih molekula do slobodnih radikala manje molekulske mase),
- dijagenezom sedimentne organske materije na niskim ili srednjim temperaturama (100-150 °C), što vodi formiranju fosilnih goriva (ugalj i sirova nafta) i
- direktnom biosintezi od strane mikroorganizama ili biljaka.

Najveći doprinos povećanju sadržaja PAHs u atmosferi imaju šumski požari, spaljivanje otpada sa poljoprivrednih površina i generalno sve vrste požara. PAHs koji vode poreklo od požara imaju tendenciju da se sorbuju na suspendovanu čestičnu materiju prisutnu u atmosferi i na taj način da se postepeno sedimentuju u terestičnim i akvatičnim

ekosistemima (Spasojević, 2015). Budući da PAHs u atmosferi mogu podleći fotolitičkim i hemijskim transformacijama i da je za njih karakteristično da se sporo degradiraju u atmosferi, mogu se zadržati tokom dužeg vremenskog perioda u neizmenjenom obliku i transportovati na velike udaljenosti.

Najčešći izvor PAHs antropogenog porekla predstavlja nepotpuno sagorevanje organske materije. Antropogeni izvori mogu da se podele u dve osnovne grupe (Spasojević, 2015; Radonić, 2009):

- sagorevanje različitih vrsta materijala u cilju produkcije energije i
- spaljivanje otpadnih materijala u cilju minimizacije količine nastalog otpada (insineracija otpada).

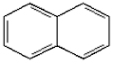
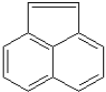


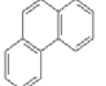

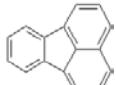

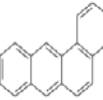
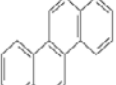
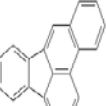
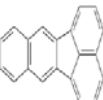
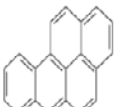
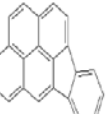
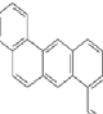
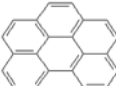
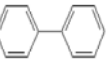

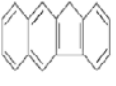
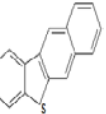
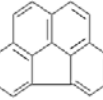
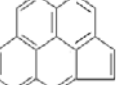
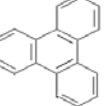
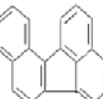
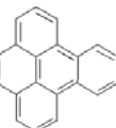
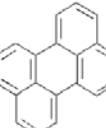
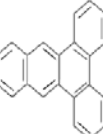
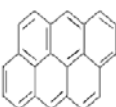
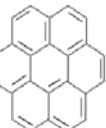
Prva grupa antropogenih izvora PAHs može se podeliti na:

- stacionarne izvore koji uključuju različite industrijske procese, proizvodnju energije, zagrevanje domaćinstava i
- mobilne izvore koji se uglavnom odnose na različite oblike saobraćaja (drumski, vodeni itd.).

Spaljivanje biomase je najčešći način uklanjanja ostataka useva u pripremi zemljišta, ali i izvor emisije značajne količine PAHs, sa najvećim sadržajem fenantrena. Iako je emisiju PAHs iz poljoprivrednih izvora teško kvantifikovati, istaknut je doprinos sagorevanja biomase koncentracionim nivoima polutanata na određenim lokacijama (Radonić, 2009).

PAHs su prisutni u atmosferi i usled emisija benzinskih i dizel motora, komunalnih i komercijalnih sagorevanja, sisteme za grejanje u stambenim zgradama koje sagorevaju goriva kao što su ugalj, drvo, gas i nafta. Smeše PAHs koji nastaju sagorevanjem nafte, kao i tokom sagorevanja fosilnih goriva na nižim temperaturama, sadrže relativno visoke koncentracije PAHs sa malom molekulskom masom (*eng. low molecular weight, LMW*), PAHs sa 2 i 3 benzenova prstena (npr. naftalen, bifenil, acenaftilen, acenaften, fluoren, antracen), što ukazuje na njihovo petrogeno poreklo i u vazduhu se dominantno nalaze kao slobodne gasne molekule pa lako podležu atmosferskom transportu na velike udaljenosti (Lammel i sar. 2010). PAHs sa velikom molekulskom masom (*eng. high molecular weight, HMW*), PAHs sa 4-6 benzenova prstena, se najčešće oslobađaju tokom sagorevanja na veoma visokim temperaturama (pirogeni/pirolizni procesi) i najčešće se javljaju kao sorbovani polutanti na česticama čađi, prašine i pepela. Povećanje molekulske mase PAHs uslovljava povećanje karcinogenost jedinjenja, dok se akutna toksičnost smanjuje. Iako policiklični aromatični ugljovodonici prema Stokholmskoj konvenciji nisu svrstani u grupu POPs, uključeni su u Konvenciju o prekograničnom zagađenju vazduha peizistentnim organskim polutantima na velike udaljenosti (*eng. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution Protocol on Persistent Organic Pollutants*) (UNEP, 2009). U Tabeli 2.2 prikazane su strukturne formule PAHs. PAHs sa oznakom "*" preporučeni su za monitoring od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine.

Tabela 2.2. Molekulske i strukturne formule selektovanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika (Radonić, 2009)

	Naziv jedinjenja	Molek. formula	Strukturna formula	Naziv jedinjenja	Molek. formula	Strukturna formula	Naziv jedinjenja	Molek. formula	Strukturna formula		
1	Naftalen* Nap	C ₁₀ H ₈		2	Acenaftilen* Acy	C ₁₂ H ₈		3	Acenaften* Ace	C ₁₂ H ₁₀	
4	Fluoren* Fl	C ₁₃ H ₁₀		5	Fenantren* Phe	C ₁₄ H ₁₀		6	Antracen* Ant	C ₁₄ H ₁₀	
7	Fluoranten* Flu	C ₁₆ H ₁₀		8	Piren* Pyr	C ₁₆ H ₁₀		9	Benz[a] antracen* B[a]A	C ₁₈ H ₁₂	
10	Krizen* Chr	C ₁₈ H ₁₂		11	Benzo[b] fluoranten* B[b]Flu	C ₂₀ H ₁₂		12	Benzo[k] fluoranten* B[k]Flu	C ₂₀ H ₁₂	
13	Benzo[a] piren* B[a]P	C ₂₀ H ₁₂		14	Indeno[1,2- 3-cd]piren* IP	C ₂₂ H ₁₂		15	Dibenzo [ah] antracen* DB[ah]A	C ₂₂ H ₁₄	
16	Benzo[ghi] perilen* B[ghi]P	C ₂₂ H ₁₂		17	Bifenil Bip	C ₁₂ H ₁₀		18	Reten Ret	C ₁₈ H ₁₈	
19	Benzo[b] fluoren B[b]Fl	C ₁₇ H ₁₂		20	Benzo [b] napto [2,3d]thiofen Bnt	C ₁₆ H ₁₀ S		21	Benzo[ghi] fluoranten B[ghi]Flu	C ₁₈ H ₁₀	
22	Ciklopenta [cd]piren Cp[cd]P	C ₁₈ H ₁₀		23	Trifenilen Tph	C ₁₈ H ₁₂		24	Benzo[j] fluoranten B[j]Flu	C ₂₀ H ₁₂	
25	Benzo[e] piren B[e]P	C ₂₀ H ₁₂		26	Perilen Per	C ₂₀ H ₁₂		27	Dibenzo[ac] antracen DB[ac]Ant	C ₂₂ H ₁₄	
28	Antantren Anth	C ₂₂ H ₁₂		29	Korone Cor	C ₂₄ H ₁₂					

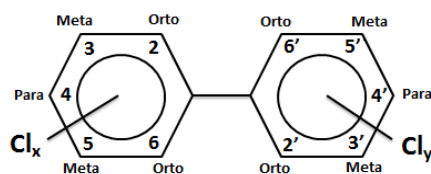
2.3.2. Polihlorovani bifenili

Polihlorovani bifenili (PCBs) po hemijskoj strukturi su aromatična organska jedinjenja, opšte empirijske formule $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, karakteristične bifenilne strukture, supstituisani atomima hlora (Turk Sekulić, 2009). U zavisnosti od broja atoma hlora vezanih za bifenilno jezgro kao i od položaja koji u njemu zauzimaju registrovano je 209 različitih PCB, poznatih pod nazivom kongeneri. Kongeneri sa istim brojem atoma hlora, ali na različitim pozicijama bifenilnog jezgra čine grupe homologa, dok homolozi međusobno predstavljaju izomerna jedinjenja. Postoji 10 različitih homolognih grupa (mono- do deka-CB).

Nomenklatura PCBs zasniva se na označavanju položaja atoma hlora, koji je određen brojem ugljenikovog atoma za koje su vezani halogeni na prstenovima, pri čemu dodeljivanje brojeva započinje od C - atoma koji čine bifenilnu vezu. PCBs se načešće označavaju brojevima, po nomenklaturi Međunarodne unije za čistu i primijenjenu hemiju (eng., *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC), PCB 1 do PCB 209. Jedinjenja sa pet ili više atoma hlora u molekulu se nazivaju više hlorovani bifenili i relativno su perzistentniji u prirodi nego niže hlorovani bifenili, koji imaju četiri ili manje atoma hlora (Turk Sekulić, 2009).

Prema geometriji i strukturi molekula, kongeneri polihlorovanih bifenila se sistematizuju u dve osnovne grupe:

- Planarni (koplanarni, non-orto) – molekuli hlora nalaze se u meta ili/i para položaju (položaji atoma hlora na 3, 3', 4, 4', 5 ili 5') i
- Orto-supstituisani (non-planarni, non-koplanarni) – molekuli hlora obavezno se nalaze i u orto položaju (položaj atoma hlora na 2, 2', 6 ili 6' (Slika 2.4)).



Slika 2.4. Orto, meta i para položaji atoma hlora

Postoje određeni PCB kongeneri kod kojih specifičan raspored atoma hlora ograničava rotaciju aromatičnih prstenova oko zajedničke C-C veze tako da prstenovi leže u istoj ravni. Ovi kongeneri spadaju u tzv. koplanarne PCBs i njihova „ravna“ konfiguracije im omogućuje lako penetriranje kroz ćelijski zid živih organizama što ih čini veoma toksičnim. PCBs se lako rastvaraju u organskim rastvaračima, uljima i mastima, ali je u vodi njihova rastvorljivost mala. Sa porastom broja atoma hlora u strukturi bifenila drastično opada rastvorljivost PCB u vodi. Stepenn toksičnosti i mehanizmi delovanja su karakteristike koje, pored strukture, diferenciraju dve grupacije kongenera. Eksperimentalnim istraživanjima strukture velikog broja PCB kongenera utvrđeno je da je bioakumulacija polihlorovanih bifenila u živim organizmima uslovljena i smanjena sledećim strukturnim osobinama (Turk Sekulić, 2009):

- Prisustvom 3 ili 4 atoma hlora u orto položaju u odnosu na bifenilnu vezu,
- Prisustvom 3 ili 4 atoma hlora u jednom fenilnom ostatku,
- Atomima hlora na položajima 3 i 5.

Polihlorovani bifenili predstavljaju i smeše sintetizovanih organskih jedinjenja, koje tridesetih godina prošlog veka počinju masovno da se primenjuju u industriji. Ova grupa aromatičnih ugljovodonika prvi put proizvedena je 1929. godine u Monsanto hemijskoj industriji SAD pod komercijalnim nazivom Askarel.

Primenjivali su se kao dielektrični fluidi u kondenzatorima i transformatorima kao lubrikanti, ali i kao usporivači gorenja, rastvarači ili plastifikatori. Implementacija PCBs u različite oblasti tehnike i tehnologije bila je inicirana dominantnim fizičko-hemijskim karakteristikama kao što su izražena hemijska inertnost, vatrootpornost, termička otpornost, nizak napon pare, visoka dielektrična konstanta (Tombesi i sar., 2017).

Pored niza tehničkih benefita upotrebe PCBs jedinjenja u različitim tehnološkim procesima, proizvodnja i upotreba se 1977. god. zabranjuje*, usled toksičnosti i potencijalne kancerogenosti. Zemlje potpisnice Stokholmske konvencije (2001. god.) obavezuju se na potpuno povlačenje iz upotrebe i iz zatvorenih sistema, zaključno sa 2007. godinom, mada se većina opreme koja sadrži PCBs još uvek koristi ili je odložena na deponijama komunalnog otpada.

PCBs mogu biti emitovani u životnu sredinu usled nekontrolisanog sagorevanja i spaljivanja uglja, biomase i goriva sa sadržajem hlora što dovodi do povišenih koncentracionih nivoa u biotskom i abiotskom medijumu. Analize ukazuju da su PCBs široko rasprostranjeni u prirodi, ubikvitarni, pokazuju negativne biohemijske, a posebno toksične efekte prema ljudskoj populaciji direktno i indirektno izloženoj PCBs i predstavljaju veliki rizik po zdravlje čoveka i životnu sredinu. Smatraju se imunotoksičnim i štetno utiču na reprodukciju, gastrointestinalni trakt i štitnu žlezdu. Iako su antropogeni izvori ovih jedinjenja znatno redukovani poslednjih decenija, akumulacija u zemljištu i sedimentu, isparljivost, atmosferski transport i lanci ishrane, još uvek predstavljaju značajne intermedijere njihovog dospeća u organizam čoveka. PCBs koji su jednom emitovani u životnu sredinu karakteriše dugo vreme poluraspada ($t_{1/2}$ iznosi do 38 godina za PCB 180 u sedimentu (Sinkkonen S. i Paasivirta J., 2000)), izražena toksičnost, perzistentnost i lipofilnost, visoka termička i foto stabilnost, kao i visok stepen rezistencije na degradacione procese u medijumima životne sredine (Klanova i sar. 2009). Manipulacija ovom grupom polutanata, difuzija kroz različite heterogene sisteme i transport na velike udaljenosti od mesta emisije, bioakumulacija i biomagnifikacija dobijaju dimenziju globalnog problema (Turk Sekulić, 2009).

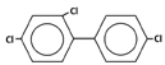
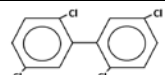
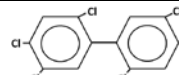
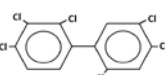
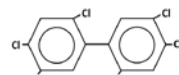
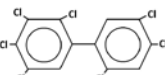
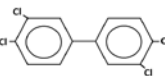
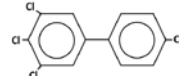
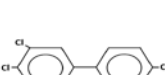
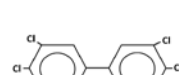
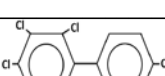
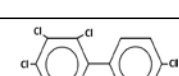



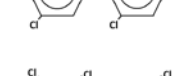
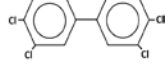
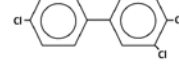
Prema klasifikaciji organohlornih zagađujućih jedinjenja po kancerogenosti (IARC), PCBs su svrstani u grupa 2A predstavljajući verovatne uzročnike kancera kod čoveka (Škrbić i Filipčev, 2006).

Na osnovu fizičko-hemijskih, toksikoloških i transportnih karakteristika, kao i udela koje imaju u ukupnoj masi emitovanih polihlorovanih bifenila, za istraživanje su izabrani kongeneri prikazani u Tabeli 2.3. gde su prikazane molekulske i strukture formule šest

* Zakon o kontroli toksičnih supstanci - TSCA, *Toxic Substances Control Act.*, EPA, USA

indikatorskih i dvanaest polihlorovanih bifenila koje imaju karakteristike slične dioksinima (dl-PCBs).

Tabela 2.3. Molekulske i strukturne formule selektovanih polihlorovanih bifenila

Oznaka PCBs po IUPAC-u	Naziv jedinjenja	Molekulska formula	Strukturna formula	Oznaka PCBs po IUPAC-u	Naziv jedinjenja	Molekulska formula	Strukturna formula	
6 PCB								
<i>Orto-</i>	PCB 28	2,4,4'-trihlorobifenil	C ₁₂ H ₇ Cl ₃					
	PCB 52	2,2',5,5'-tetrahlorobifenil	292 C ₁₂ H ₆ Cl ₄ O		PCB 101	2,2',4,5,5'-pentahlorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	
<i>Di-orto</i>	PCB 138	2,2',3,4,4',5'-heksahlorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆		PCB 153	2,2',4,4',5,5'-heksahlorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	
	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptahlorobifenil	C ₁₂ H ₃ Cl ₇					
12 dl- PCB								
<i>Non-orto</i>	PCB 77	3,3',4,4'-tetrahlorobifenil	C ₁₂ H ₆ Cl ₄		PCB 81	3,4,4',5'-tetrahlorobifenil	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	
	PCB 126	3,3',4,4',5'-pentahlorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅		PCB 169	3,3',4,4',5,5'-heksahlorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	
<i>Orto-</i>	PCB 105	2,3,3',4,4'-pentahlorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅		PCB 114	2,3,4,4',5'-pentahlorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	
	PCB 118	2,3',4,4',5'-pentahlorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅		PCB 123	2',3,4,4',5'-pentahlorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	
	PCB 156	2,3,3',4,4',5'-heksahlorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆		PCB 157	2,3,3',4,4',5'-heksahlorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	
	PCB 167	2,3',4,4',5,5'-heksahlorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆		PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'-heptahlorobifenil	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	

2.3.3. Organohlorni pesticidi

Organohlorni pesticidi (OCPs) su proizvodi hemijskog porekla, koji se najčešće primenjuju u poljoprivrednoj proizvodnji, šumarstvu i urbanim sredinama da bi se sprečili ili ograničili negativni efekti bioloških agenasa, kao što su insekti, glodari, prouzrokovajući biljnih bolesti, nepoželjne biljne vrste (korovi) i dr.

Organohlorni pesticidi obuhvataju raznolike grupe hemikalija koje među sobom poseduju slične karakteristike i strukturalne formacije. OCPs imaju alifatičnu ili aromatičnu cikličnu strukturu supstituisanu atomima hlora. Većina OCPs je umereno rastvorljiva i

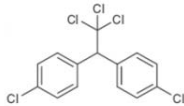
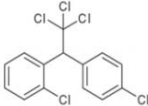
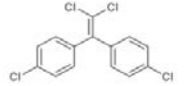
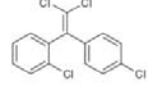
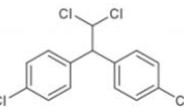
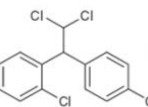
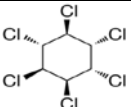
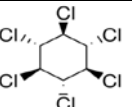
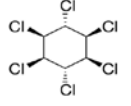
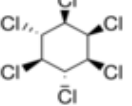
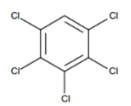
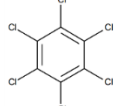
poluisparljiva. Zbog visoke stabilnosti, OCPs mogu da ostanu nepromenjeni u životnoj sredini tokom veoma dugih vremenskih perioda. Brojna ispitivanja OCPs pokazala su njihovu sveprisutnost širom sveta. Zbog duge perzistencije i bioakumulativnih svojstava, fazna distribucija i procesi transporta igraju veliku ulogu u kontroli sudbine OCPs u životnoj sredini (Lammel i sar., 2009).

Toksičnosti i sposobnosti akumulacije u životnoj sredini koje se javljaju pri upotrebi OCPs, proizvodnja i visoka upotreba jedinjenja iz grupe OCPs je zabranjena sedamdesetih godina prošlog veka u većini zemalja. Uprkos ograničenjima upotrebe, rezidue OCPs i dalje se detektuju u različitim matriksima životne sredine na globalnom nivou, izazivajući niz poremećaja humane populacije i biote (Conis i sar., 2010; Veljanoska-Sarafiloska i sar., 2013). OCPs predstavljaju veoma heterogenu i brojnu grupu jedinjenja, među kojima su najznačajniji DDT, HCHs, PeCB, HCB.

Prema klasifikaciji organohlornih zagađujućih jedinjenja po kancerogenosti (IARC) navedeni organohlorni pesticidi su svrstani u grupu 2B predstavljajući moguće uzročnike kancera kod čoveka (Škrbić i Filipčev, 2006).

U Tabeli 2.4 prikazane su strukturne formule OCPs koji su obuhvaćeni u okviru teze.

Tabela 2.4. Molekulske i strukturne formule selektovanih organohlornih pesticida

Naziv jedinjenja	Strukturna formula	Naziv jedinjenja	Strukturna formula
DDT/metaboliti			
p,p'-DDT		o,p'-DDT	
p,p'-DDE		o,p'-DDE	
p,p'-DDD		o,p'-DDD	
Heksahlorcikloheksan, strukturni izomeri			
α-HCH		β-HCH	
γ-HCH		δ-HCH	
Pentahlorbenzen i heksahlorbenzen			
PeCB		HCB	

Dihlor-difenil-trihloretan (DDT) i metaboliti (DDE, DDD)

Dihlor-difenil-trihloretan (eng., *Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane*, DDT) se javlja u dva oblika, kao bezbojna kristalna supstanca ili kao beli prah. Ima blagi aromatični miris koji je posledica prisustva dva benzenova prstena. Tačka topljenja je od 108,5 do 109,0 °C. Zbog svoje nepolarosti ne rastvara se u vodi, ali se rastvara u svim mastima i uljima, kao i u većini organskih rastvarača (aceton, etri, benzol i kerozin).

DDT je pesticid koji je prvi put sintetizovan 1874., međutim insekticidne osobine su otkrivene tek tokom 1930-ih. DDT se široko koristio tokom Drugog svetskog rata radi zaštite vojnika i civila od malarije, tifusa i drugih bolesti koje su se širile usled kontakta sa insektima (Soko i sar., 2015). Nakon rata, upotreba DDT je nastavljena u cilju prevencije bolesti i zaštite poljoprivrednih useva. Proizvodnja DDT u SAD dostigla je svoj maksimum 1963. godine, produkcijom od 81154 t godišnje (Shen i sar., 2005). Nakon dokazane perzistencije, toksičnosti, bioakumulacije, potencijala za transport na velike udaljenosti i negativnih efekata na životnu sredinu i ljudsko zdravlje, upotreba je zabranjena 1970. godine u Švedskoj, 1972. godine u SAD, a kasnije i u drugim zemljama. 2001. godine DDT je svrstan u Aneks B Stokholmske konvencije (obuhvata hemikalije sa ograničenom upotrebom) i zabranjen je sa izuzetkom zemalja u kojima se koristi za prevenciju bolesti (Wania i Wania, 2005). Iako je upotreba zabranjena u većini zemalja, rezidue DDT mogu se i dalje detektovati u svim kompartmentima životne sredine (Lammel i sar., 2009). Studija sprovedena u Severnoj Americi 2005. godine prikazuje DDT kao supstancu sa najvišim izmerenim koncentracijama između svih merenih OCPs (Shen i sar., 2005).

Tehnički proizveden DDT je smeša od četrnaest orto, meta i para položajnih izomera, a specifično aktivna komponenta je p,p'- DDT sa udelom od 80 do 85 %, dok o,p'-DDT učestvuje sa 15–20 % (Shen i sar., 2005). U životnom okruženju, DDT se degradira na DDE (dihlor-difenil-dihloretilen) i DDD (dihlor-difenildihloretan). DDT i njegovi metaboliti su visoko lipofilna jedinjenja koja zbog svoje poluisparljivosti (odgovarajućih vrednosti napona pare prikazanih u Tabeli 2.1) imaju sposobnost da se u atmosferi uglavnom sorbuju na suspendovane čvrste čestice. Nisu podložni fotooksidaciji, ali ispoljavaju afinitet ka bioakumulaciji i perzistenciji u abiotskom i biotskom materijalu. Vrednost koeficijenta raspodele oktanol-voda ($K_{ow}>6$) pokazuje slabu rastvorljivost u vodi i dobru rastvorljivost u većini organskih rastvarača. Vrednosti koeficijenta raspodele oktanol-organski ugljenik za DDT i metabolite (Koc za p,p'- DDT, p,p'- DDE i p,p'- DDD iznosi 5,18, 4,70 i 5,18, respektivno (Wania i Wania, 2005)), ukazuje na snažnu sorpciju na čestice zemljišta i akvatičnog sedimenata. Fizičko-hemijske osobine DDT ukazuju na visoku perzistenciju ($t_{1/2}>21$ godina za sediment, a 8 godina ukoliko se akumulira u masnom tkivu ljudi (Fisher i sar., 2005)) i visok stepen otpornosti prema degradaciji.

Heksahlorcikloheksan

Heksahlorcikloheksani (eng. *Hexachlorocyclohexanes*, HCHs) su široko rasprostranjeni insekticidi za tretman semena, zemljišta, drveta i protiv ektoparazita u veterinarskoj i ljudskoj praksi.

HCHs su grupa organskih jedinjenja koja ima šest izomera od kojih se α , β , γ , δ i ϵ izomeri koriste u komercijalne svrhe. Tehnički heksahlorcikloheksan sadrži šest izomera

koji se međusobno razlikuju samo po prostornoj orijentaciji atoma hlora (aksijalna ili ekvatorijalna orijentacija) oko cikloheksanskog prstena. Smeša tehničkog HCHs sadrži: 53%-70% α -HCH, 3%- 14% β -HCH, 11%-18% γ -HCH i oko 10% ostalih izomera i komponenti. Od navedenih izomera, jedino α -, β - i γ -HCH predstavljaju izražene prioritete organske zagađujuće supstance, od kojih je lindan najznačajniji.

Komercijalni preparat lindan sadrži više od 90% γ -HCH koji predstavlja osnovnu visoko toksični HCH izomer. Pri normalnim uslovima, lindan je bela čvrsta supstanca, bezbojnih isparenja blagog mirisa na zemlju. Nije samozapaljiva ili goriva materija, veoma se slabo rastvara u vodi (0,0073 g/L), ali i u organskim rastvaračima (od 6,40 g/100 g etanola do 28,9 g/100 g benzena) (Grgić, 2019). Gama stereohemija lindana fituje se u osetljive prostorne nanostrukturne kapilarne prostore enzimskih sistema remeteći normalnu funkcionalnost i izazivajući visoku toksičnost u biljnim i insekticidnim sistemima, pa i u čoveku (Zhang i sar., 2017). Degradacija lindana je spor proces. Po istraživanjima Agencije za zaštitu životne sredine vreme poluraspada lindana je 11 godina u morskoj vodi, 42 godine u slatkoj vodi i 110 godina u arktičkim vodama.

U periodu od 1950. do 2000. godine potrošnja lindana je bila oko 600 000 tona. Količina od 450 000 tona iskorišćena je za poljoprivredne aktivnosti, a 290 000 tona na teritoriji Evrope (Grgić, 2019). Od 2007 je zabranjen u SAD, od 2009. na teritoriji Evropske unije (Lee i sar., 2010), dok se u sastavu preparata za uklanjanje vaši, kao obligatnih parazita sisara, još uvek koristi u Srbiji. S obzirom na njihovu široku primenu, HCHs imaju sposobnost da lako dospevaju u atmosferu proizvodnim procesima, upotrebom, skladištenjem i transportom gde perzistiraju kao slobodne gasne molekule ili sorbovani na čvrste čestice. Transportnim mehanizmima HCHs izomeri lako dospevaju u akvatični sistem gde zbog svoje perzistentnosti i bioakumulativnosti predstavljaju veliku opasnost po biotu, a samim tim i humanu populaciju.

Pentahlorobenzen

Pentahlorobenzen (eng. *pentachlorobenzene*, PeCB) se u industriji koristio kao intermedijer u proizvodnji pesticida (dodatak fungicidu kvintozinu), kao dodatak polihlorovanim bifenilima u cilju redukcije njihove viskoznosti (toplotni retardant), ali i kao usporivač gorenja. Može se naći i kao produkt degradacije heksahlorobenzena.

PeCB je kristalno, belo ili bezbojno organsko jedinjenje sa izraženom slabom rastvorljivošću u vodi (oko 6,80 mg/L) dok se u organskim rastvaračima dobro rastvara (nerastvoran u etanolu, rastvoran u etrima, benzenu i hloroformu) (Grgić i sar., 2019). Prisustvo PeCB u životnoj sredini posledica je namenske sinteze prilikom industrijskih procesa kao i prilikom sagorevanja otpada iako je komercijalna proizvodnja i primena u poljoprivredi zabranjena (Grgić i sar., 2019). Pentahlorobenzen se smatra veoma toksičnim po akvatične organizme. PeCB je perzistentan u životnoj sredini, bioakumulativan, ali je i sklon biodegradaciji koja se najčešće odvija u anaerobnim uslovima. Brahushi i sar. 2004 dokazali su biološku dehlorinaciju PeCB, ističući da je veoma spor proces i da PeCB može u nepromenjenom obliku da se zadrži u zemljištu i sedimentu nekoliko godina. Iako je proizvodnja i korišćenje PeCB jedinjenja zabranjena 2010. godine, značajne količine su i dalje prisutne u starim elektronskim i električnim uređajima koji su glavni izvor emisija

PeCB, uz emitovanje nus-proizvoda u mnogim hemijskim i metalurškim procesima. Velike količine su već prisutne u životnoj sredini s obzirom na to da je PeCB bio jedna od komponenti u smeši hlороesticida (Grgić i sar., 2019).

Heksahlorbenzen

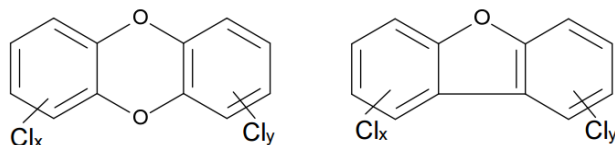
Heksahlorbenzen (eng. *hexachlorobenzene*, HCB) je hlorni derivat benzena koji antropogenim aktivnostima nastaje kao nusprodukt različitih hemijskih sinteza. HCB je pesticid i industrijski sporedni proizvod u proizvodnji plastike. Zbog svojih antifungalnih efekata HCB je korišćen 1940-ih godina u SAD i Kanadi kao dodatak semenskim fungicidima u cilju prevencije gljivičnih oboljenja žitarica. Globalna proizvodnja ovog jedinjenja je sredinom 1970-ih dostigla 2000 tona godišnje, dok je vrhunac proizvodnje postignut ranih 1980-ih kada je proizvodnja iznosila 10 000 tona godišnje (Barber, 2005).

HCB je na sobnoj temperaturi bela kristalna materija potpuno nerastvorna u vodi, ali rastvorna u etru, benzenu i hlороformu. Fizičko-hemijske karakteristike HCB, kao što su rastvorljivost, napon pare i Henrijeva konstanta ukazuju na visoku lipofilnost, isparljivost i mogućnost transporta na velike udaljenosti od izvora emisije i primene. Usled izrazito visoke lipofilnosti ispoljava visoki bioakumulacioni potencijal u akvatičnim sistemima. U vazduhu se sporo degradira procesima fotodegradacije, a u zemljištu i sedimentu mikrobiološkom degradacijom (Barber 2005). Najčešće se akumulira u zemljištu i sedimentu koje je bogato organskim ugljenikom. Iako je izrazito perzistentan, vremenom se ipak sporo degradira u životnoj sredini što su potvrdila prva detaljna istraživanja degradacije heksahlorbenzena u sedimentu reke Rajne. Prema Beurskens i sar. (1993) vreme poluraspada heksahlorbenzena u sedimentu bilo je sedam godina, a HCB je transformisan u manje toksična, a više mobilna jedinjenja kao što su 1,3,5-trihlorbenzen, 1,2-dihlorbenzen i 1,3-dihlorbenzen. Dalja istraživanja anaerobne degradacije HCB u sedimentu sprovedli su Zhao i sar. (2003) i došli su do značajnih zaključaka da će se brzina degradacije od 0,035/mesec (vreme poluraspada 1,7 godina) smanjiti na 0,088/mesec (vreme poluraspada 0,7 godina) ukoliko je u ispitivan sediment dodat organski ugljenik.

Prema Programu Ujedinjenih nacija za zaštitu životne sredine i Stokholmske konvencije, heksahlorbenzen deklariše se kao prioritarna supstanca. Takođe, nalazi se na Listi I direktive Evropske unije 76/46/EEC, na Aneks 1A listi Treće konferencije zemalja Severnog mora i na HELCOM prioritetoj listi (eng. *Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki Commission, HELCOM*), a po EEC Direktivi 76/769 zabranjena je supstanca. Po Okvirnoj Direktivi Evropske unije za vodu, HCB je označen kao jedna od 11 prioritarnih štetnih supstanci (Grgić i sar., 2019).

2.3.4. Polihlorovani dibenzo-p-dioksini i dibenzofurani

Polihlorovani dibenzo-p-dioksini i dibenzofurani (PCDD/Fs) su grupe organskih jedinjenja koja se sastoje od dva benzenova prstena međusobno povezana atoma kiseonika (Slika 2.5.). Broj supstituisanih atoma hlora x i y može da bude od 0 do 4. Ukupan mogući broj homologa, na osnovu broja atoma hlora koje sadrže, za obe grupe jedinjenja je 8, od monohloro- do oktahloro-derivata. Sintetisano je 75 supstanci koje pripadaju grupi dioksina i 135 iz grupe furana.



Slika 2.5. Strukturna formula PCDDs i PCDFs (Wang i sar., 2016)

Osim po sadržaju hlora, pojedini homolozi i kongeneri PCDD/Fs se po fizičkim i hemijskim osobinama mnogo ne razlikuju i karakteristična svojstva su nizak napon pare (reda veličine 10^{-5} - 10^{-8} Pa), slaba rastvorljivost u vodi, niska isparljivost i snažna adsorpcija na čestičnu čvrstu fazu. PCDDs i PCDFs su perzistentna, poluisparljiva i toksikološki značajna organska jedinjenja, te se mogu detektovati u tragovima u skoro svim delovima globalnog ekosistema iako nikada namenski nisu bili proizvedeni već se formiraju kao neželjeni nus-proizvodi industrijskih procesa i procesa sagorevanja (Gao i sar., 2017). Naučna istraživanja ukazuju da se dioksini generišu iz prirodnih izvora kao što su šumski požari i vulkanske erupcije (Prange i sar., 2003).

Internacionalna agencija za proučavanje kancera je 1997. godine klasifikovala 2,3,7,8-tetrahlorodibenzo-p-dioksin (eng. *2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin*, TCDD) kao najizrazitijeg predstavnika grupe dioksina i kao dokazano kancerogenu supstancu. TCDD zbog svoje hemijske, fizičke i biološke stabilnosti izuzetno je stabilan u životnoj sredini (Bjurlid i sar., 2018), sa vremenom polu raspada od 8 do 15 godina za površinski i periodom od 25 do 100 godina za duboki sediment (Wang i sar., 2016) uz tendenciju bioakumulacije u biološkim tkivima, uključujući humana tkiva. Tetrahlorodibenzo-p-dioksin se formira kao sporedni produkt nepotpunog sagorevanja. Oslobađa se u okolinu tokom sagorevanja fosilnih goriva i drveta i tokom insineracije industrijskog otpada.

Među supstancama sličnim dioksinima (eng. *dioxin like*, dl), koje svoju toksičnost ispoljavaju preko indikatora ugljovodoničnog receptora, su koplanarni polihlorovani bifenili, supstituisani u para i najmanje dva meta položaja, sa izuzimanjem u orto poziciji. Navedeni kogeneri su strukturalno slični TCDD. Uvođenje jednog atoma hlora u orto poziciju rezultuje smanjenjem toksičnosti, tako da PCBs sa više od jednog atoma hlora u orto poziciji imaju slabije efekte nego ne-orto ili mono-orto PCBs i pokazuju drugačije toksične efekte.

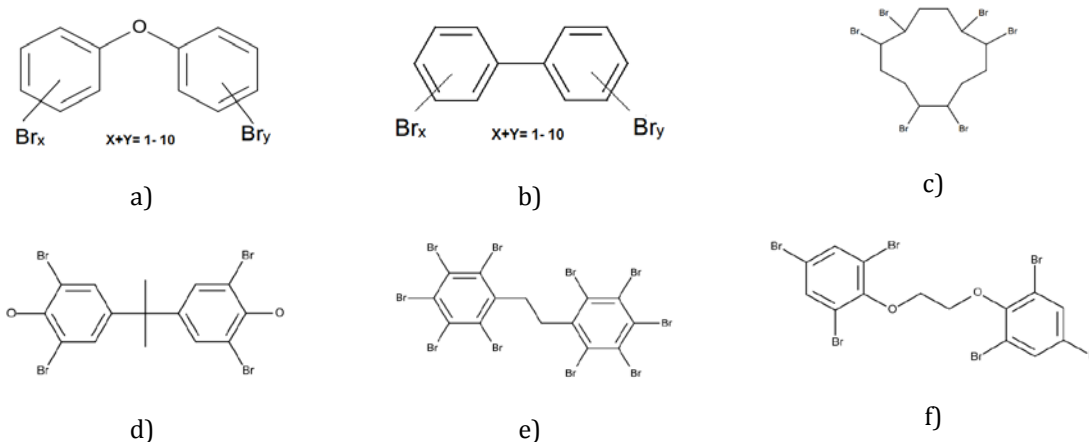
PCDD/Fs se transportuju kroz atmosferu i deponuju na površinama zemljišta, zgrada i trotoara, voda i na lišću biljaka, mada su poslednjih godina povišene koncentracije detektovane u sedimentima i hrani (Wang i sar., 2016; Bjurlid i sar., 2018). Zabeležene su i povišene koncentracije u nastalom pepelu tokom sagorevanja otpada na telu deponije (Wang i sar., 2006). Značajni procesi koji doprinose prisustvu dioksina/furana u rekama i jezerima su erozija okolnog zemljišta i oticanje kišnica iz urbanih područja. Emisije poreklom iz industrije takođe mogu znatno povećati koncentracione nivoe ukoliko su stacionirane u blizini rečnog toka. Iako su se koncentracioni nivoi dioksina/furana u životnoj sredini počeli snižavati tokom ranih sedamdesetih godina i predmet su niza zaštitnih regulativa, usled povećane kontaminacije akvatičnih sistema u industrijskim oblastima, intoksikacije akvatičnih organizama, kao i negativnog impakta na humanu populaciju i PCDD/Fs su i dalje predmet naučnih interesovanja.

2.3.5. Bromovani usporivači gorenja

Usporivači gorenja koji sadrže atome broma u svom molekulu (BFRs), su grupa bromovanih, organskih jedinjenja različite strukture. Imaju široku primenu kao supstance koje se dodaju potencijalno zapaljivim materijalima (plastika, tekstil, premazi, građevinski materijal, električni uređaji i instalacije, prevozna sredstva i slično), da bi smanjile rizik od paljenja i izbijanja požara i eksplozije, kao i usporile već započeti proces gorenja. BFRs omogućavaju bezbedniju primenu savremenih materijala time što redukuju verovatnoću nastanka požara, usporavaju proces gorenja i smanjuju emisiju čvrstih partikula, čađi (gar) i formiranje dima prilikom požara. Međutim, usled zagrevanja materijala koji sadrže BFRs i lakog transporta kroz atmosferu primećen je kontinualan porast prisustva usporivača gorenja i kontaminacija svih segmenata životne sredine (D'Silva i sar., 2004; Lavandier i sar., 2013; Olutona i sar., 2017).

Određeni bromovani usporivači gorenja, koji se od 2009. god. nalaze na POPs listi, pridruženi su i NORMAN listi (eng. *Network Of Reference Laboratories For Monitoring Of Emerging Environmental Pollutants*) kao emergentne supstance koje izazivaju posebnu pažnju (NORMAN, 2017) i smatra se da su od velikog značaja za praćenje stanja sistema voda-sediment upravo zbog svoje hemijske stabilnosti, inertnosti, perzistentnosti, bioakumulacije i biomagnifikacije (Tombesi i sar., 2017). U grupu veoma toksičnih EmS ubrajaju se bromovani usporivači gorenja od kojih su najznačajniji derivati (Slika 2.6.) :

1. polibromovani difenil etri (eng. *polybrominated diphenyl ethers*, PBDEs)
2. polibromovani bifeniili (eng. *polybrominated biphenyls*, PBBs)
3. heksabromociklododekan (eng. *hexabromocyclododecane*, HBCDDs)
4. tetrabromo bisfenol – A (eng. *tetrabromobisphenol – A*, TBBPAs)
5. dekabromodifeniletan (eng. *decabromodiphenylethane*, DBDPES)
6. 1,2-bis (2,4,6-tribromofenoksi) etan (eng. *1,2-bis (2,4,6-tribromophenoxy) ethane*, BTBPEs).



Slika 2.6. Strukturne formule a) PBDEs, b) PBBs, c) HBCDDs, d) TBBPAs, e) DPDPES i f) BTBPEs (D'Silva i sar., 2004)

Polibromovani difenil etri (Slika 2.6a) su grupa najzastupljenijih bromovanih usporivača gorenja. PBDEs se dobijaju bromovanjem difenil-etra u prisustvu Friedel-Craftovog katalizatora (AlCl_3) u rastvaraču kao što je dibrom-metan. Molekul difenil-etra sadrži 10 H-atoma i svaki od njih može biti supstituisan bromom, što rezultuje postojanjem 209 mogućih kongenera. PBDEs su slabo isparljiva organska jedinjenja sa Henrijevom konstantom od $10^{-4} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ili nižom. Iako slabo isparljivi, pozicija broma u odnosu na etarsku vezu utiče na napon pare tako što prisustvo atoma broma u orto položaju povećava napon pare (Stojić, 2006). PBDEs su otporni na kiseline, baze, toplotu, svetlost, redukciju i oksidaciju. PBDE su stabilni (perzistentni), imaju nisku rastvorljivost u vodi, visoki afinitet vezivanja za čestice i tendenciju da se akumuliraju u sedimentima. Veće vrednosti za $\log(K_{oa})$ (vrednosti particionog koeficijenta oktanol-vazduh veće od 10,00) doprineće većoj sklonosti atmosferskih PBDEs da se sorbuju na organskim komponentama zemljišta i vegetacije (Stojić, 2006).

Najčešće komercijalno korišćeni su penta-BDE, okta-BDE i deka-BDE. Penta-BDE je viskozna tečnost koja sadrži 70 % Br. Sastav penta-BDE čine 41-42 % tetra-BDEs (uglavnom BDE 47), 44-45 % penta-BDEs (dominantno BDE 99 i u niskom stepenu BDE-100) i 6-7 % heksa-BDEs (BDE-153 i -154) (Alagić i Urošević, 2010). Penta-BDE se uglavnom koristio u poliuretanskoj peni i tekstilu (Zheng i sar., 2017). Penta-BDE sa tri dominantna kongenera: BDE 47, -99 i -100, detektovan je u biološkim matriksima, uključujući i ljudska tkiva (Lu i sar., 2018). Najviše se koristio u Severnoj Americi, te je koncentracija ovih jedinjenja kod živih organizama i u humanom mleku, u stalnom porastu. Okta-BDE je beli puder sa 79% sadržaja Br; stepen brominacije je kontrolisan stehiometrijski ili kinetikom reakcije, tako da kompozicija produkta može znatno da varira od slučaja do slučaja. Okta-BDE je BFRs sa najmanjom proizvodnjom i uglavnom se koristio u smolama koje su prisutne u manjim predmetima za kućnu i kancelarijsku upotrebu (Alagić i Urošević, 2010). Prisustvo Okta-BDE je detektovano u sedimentima, a BDE 183 je detektovan u humanom krvnom serumu (De Wit, 2002). Dekab-BDE je beli puder sa 83% sadržaja Br. Struktura deka-BDE je 97-98 % kongenera BDE 209, sa malim procentom nona-BDE: 0,3-3 % (Alagić i Urošević, 2010). Dekab-BDE je usporivač gorenja koji je korišćen u svim tipovima polimera: polikarbonati, poliesterske smole, poliolefini, poliamidi, polivinil hlorid i guma, te ima glavnu primenu u električnoj i elektronskoj industriji, ali se koristio i u tekstilnoj industriji kao pozadinska prevlaka vlakna. Dekab-BDE kombinovan sa antimion-oksidom, se koristi u procesima koji zahtevaju povišenu temperaturu, kao kod polistirena koji se koriste za izradu kućišta TV i kompjuterskih monitora. Vreme poluraspada BDE 209 u životnoj sredini iznosi 317,5 dana u vazduhu, 150 dana u površinskim vodama, 600 dana u sedimentu i 150 dana u zemljištu (Stojić, 2016). Degradacija BDE 209 prisutnog u akvatičnom sedimentu je istraživana od naučnika Ahn i sar. (2006). Rezultati pokazuju da se BDE 209 degradira pod uticajem sunčeve svetlosti i toplote na niže PBDE kongenere, uključujući one koje se nalaze u komercijalnim okta- i penta-BDE smešama. Među produktima degradacije u najvećoj meri su prisutni BDE 47, 49, 99 i 100 (najtoksičnije forme). Debrominacija koja nastaje fotolizom BDE 209 kongenera je značajan proces zbog sve većeg prisustva tri, tetra i penta kongenera u životnoj sredini. Dobijeni produkti – niži BDE kongeneri su toksičniji i perzistentniji nego što je sam BDE 209 (Stojić, 2016). Takođe, ispitivana je i potvrđena i mikrobiološka degradacija BDE 209 na niže kongenere pod uticajem anaerobnih bakterija (He i sar., 2006). Iako do danas nisu sa

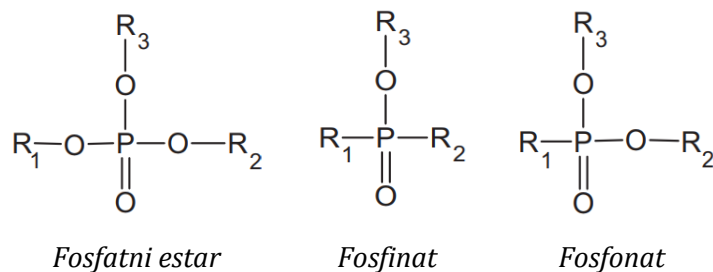
potpunom izvesnošću ustanovljeni svi negativni efekti deka-BDE, Evropski parlament dugo godina bio je u dilemi oko zabrane deka- BDE, ali je ipak aprila 2008. godine stavljen na listu materijala zabranjenih za upotrebu (Alagić i Urošević, 2010). S obzirom na činjenicu da se deka-BDE više ne upotrebljava u većini zemalja širom sveta, nastavak ekspozicije BDE 209, kao i drugih PBDEs, uslovljen je daljom upotrebom, reciklažom i odlaganjem proizvoda koji sadrže BDE. U velikoj meri deka-BDE nastavlja da se upotrebljava u Aziji, dok je u Evropi njihova upotreba ograničena.

Međunarodna agencija za istraživanje kancera ne klasifikuje PBDEs kao kancerogene za ljude, dok Američka agencija za zaštitu životne sredine klasifikuje samo deka-BDE kao moguć kancerogen za humanu populaciju. U većini zemalja, trenutno se koriste druga zamenska jedinjenja, među kojima i dekabromodifeniletan (DBDPE, strukturno veoma sličan deka-BDE), 1,2-bis (2,4,6-tribromofenoksi) etan (BTBPE, veoma sličan heksa-BDE), kao i mnogi drugi BFRs, koji se često nazivaju „novim BFR”. U našoj zemlji PBDEs nisu inkorporirani u nacionalnu regulativu, nema potpunih podataka o nivou zagađenja životne sredine, o sadržaju ovih jedinjenja u radnom okruženju i ekspoziciji opšte populacije, stoga bi saznanja u ovoj oblasti doprinela procesu evaluacije i karakterizacije rizika, ali i dala smernice za upravljanje rizikom PBDE kongenerima u Srbiji.

2.3.6. Organofosforni usporivači gorenja

Budući da je upotreba pojedinih BFRs zabranjena, organofosforni usporivači gorenja (OPFRs), koji su bili odgovorni za 20% potrošnje usporivača gorenja u Evropi, često se predlažu kao alternativa. Organofosforni usporivači gorenja su nezapaljive, neeksplozivne i supstance bez mirisa. Metafosforna kiselina koja nastaje sagorevanjem usporivača gorenja može da formira stabilne multimere koji prekrivaju površinu kompozitnog materijala za izolaciju kiseonika i zapaljivih materija, a efekat usporavanja plamena je bolji od efekta bromida. Da bi se postigao isti efekat usporavanja gorenja, količina bromida je 4-7 puta veća od fosfida. OPFRs se široko koriste kao primese u proizvodnje epoksi-smole, fenolne smole, poliestara, polikarbonata, poliuretana, polivinil hlorida, polietilena, polipropilena itd.

OPFRs se mogu podeliti u tri glavne grupe, neorganske, organske (organofosfatni estri, fosfonati i fosfinati (Slika 2.7.) i halogene (EFRA, 2006). Najčešće OPFRs su aditivni usporivači gorenja, mada pojedini OPFRs su reaktivni, tj. hemijski vezani za polimer.

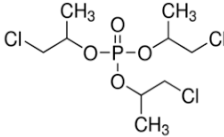
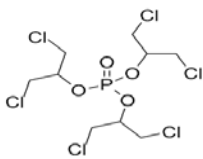
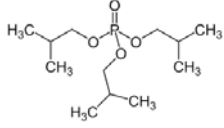
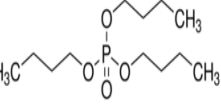
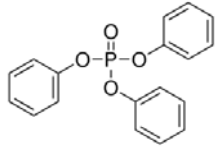
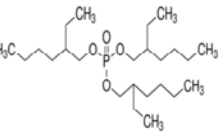


Slika 2.7. Opšta struktura organofosfornih usporivača gorenja (EFRA, 2006).

Na osnovu svetske proizvodnje i upotrebe OPFRs, kao i negativnih zdravstvenim efekata koje mogu izazvati, u okviru disertacije ispitivano je prisustvo šest OPFRs, od kojih su TCPP, TDCPP, TnBP i TPP, prema NORMAN listi, klasifikovani kao emergentni kontaminanti. OPFRs se uglavnom nalaze u tečnom agregatnom stanju (osim trifenilfosfata koji je u čvrstom stanju) pri temperaturi od 25 °C. Selektovani OPFRs imaju umerene vrednosti Henrijeve konstante ($1,22 \cdot 10^{-6}$ - $0,323 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$) i napon pare od $5,6 \cdot 10^{-6}$ do 279,9 Pa. Mogu postojati u parnoj fazi ili kao čestice (Mihajlović, 2012).

Osnovne strukturne i molekulske formule OPFRs ispitivanih u okviru disertacije prikazane su u Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Strukturne formule ispitivanih fosfornih usporivača gorenja

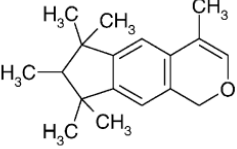
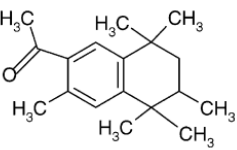
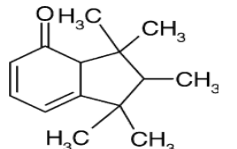
Naziv jedinjenja	Molek. formula	Strukturna formula	Naziv jedinjenja	Molek. formula	Strukturna formula
Tris (1-hloro-2-propil) - fosfat TCPP	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$		Tris (1,3-dihloro-2-propil) fosfat TDCPP	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{O}_4\text{P}$	
Triisobutil fosfat TIBP	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$		Tri-n-butil fosfat TnBP	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	
Trifenil fosfat TPP	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$		Tri (2-etilheksil) - fosfat TehP	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}$	

2.3.7. Policiklički aromatični mošusi

Policiklički aromatični mošusi (PAMs) predstavljaju, pored nitro mošusa, jednu od najznačajnijih klasa sintetičkih mošusa. Strukturna karakteristika svih policikličkih mošusa je indanski ili tetralinski skelet koji je visoko supstituisan uglavnom metil grupama (Tabela 2.6.). PAMs su poluisparljiva jedinjenja, sa vrednostima $\log K_{ow}$ od 5,4–6,3.

PAMs su komercijalno počeli sa upotrebom tokom 1950-ih, a trenutno u svetu proizvodnja dostiže više od 5000 tona sintetičkih mošusa godišnje (Ricking i sar., 2003). PAMs su široko korišćeni u proizvodnji mirisa za kozmetičke proizvode, kao i drugih sredstva za ličnu higijenu i domaćinstvo. Policiklički mošusi i nitrociklički mošusi su biološki nerazgradljive i toksične supstance. Nakon primene, većina PAMs se generiše kao otpad iz domaćinstva koji se ispušta u kanalizaciju te je moguća detekcija pomenutih jedinjenja u sistemima za prečišćavanje otpadnih voda (Ricking i sar., 2003), neprečišćenim otpadnim vodama, mulju iz otpadnih voda (Ramos i sar., 2019), ali i u bioti (Tumová i sar., 2019).

Tabela 2.6. Struktura i fizičko-hemijski parametri ispitivanih policikličkih aromatičnih mošusa

Naziv	Skraćeni naziv	Bruto formula	Strukturna formula
Galaksolid 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-[g-2-benzopyran]	HHCB	C ₁₈ H ₂₆ O	
Tonalid 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthenyl)-ethanone	AHTN	C ₁₈ H ₂₆ O	
Kašmeran 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4H-inden-4-one	DPMI	C ₁₄ H ₂₂ O	

2.4. Uticaj lipofilnih organskih polutanata na biotske i abiotske matrikse

Perzistentni i emergentni lipofilni organski polutanti ispoljavaju efekte hronične intoksikacije kao što su razvojni, reproduktivni, kancerogeni i imunotoksični poremećaji, destabilizacija rada endokrinog sistema i neurotoksične smetnje kod čoveka i životinja. Utvrđeno je da ispoljavaju karakteristične efekte i kod akutne intoksikacije što ukazuje da je neophodno voditi računa o ekspoziciji čoveka i živih organizama pomenutim jedinjenjima.

2.4.1. Efekti lipofilnih organskih polutanata na akvatične ekosisteme

Literaturnim pregledom studija zasnovanih na ispitivanju različitih akvatičnih sistema potvrđena je snažna akumulacija u tkivima i toksikološki hronični efekti LP&EoP na akvatične organizme (Jurgens i sar., 2015). Vrste koje pripadaju višem trofičkom nivou u lancima ishrane imaju više nivoe toksičnih materija u tkivima nego akvatične vrste koje su pozicionirane u nižim nivoima lanca ishrane (fitoplankton, detritus, dekapodni rakovi, ribe) (Silva Barni i sar., 2016). Pored položaja u lancu ishrane, bioakumulacija je uslovljena načinom hranjenja - vrste riba koje se hrane bentosnim beskičmenjacima akumuliraju veće količine nepolarnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata nego vrste koje se hrane plivajućim beskičmenjacima (zooplanktonom) (Wang i sar., 2016, Silva Barni i sar.,

2016). Akumulirani nivoi organskih polutanata se razlikuju srazmerno količini lipida u tkivu pa, za istu vrstu, nivoi organskih polutanata akumulirani u jetri ili polnim žlezdama (gonadama) su veći od onih koji se akumuliraju u mišićima (Yao i sar., 2013; Jurgens i sar., 2015).

Iako se lanac ishrane smatra glavnim putem kontaminacije, akvatični organizmi (prvenstveno ribe) mogu bioakumulirati LP&EoP kroz gastrointestinalne membrane tokom ishrane ili mogu sorbovati polutante direktno iz vode, difuzijom, kroz škrge i kožu. Akumulacija LP&EoP u tkivima riba na određenom nivou stvara poremećaje endokrinog sistema, promene biohemijskih i fizioloških parametara sa efektima na histološkom i morfološkom nivou (Silva Barni i sar., 2016), izazivajući disfunkciju imunih, reproduktivnih i nervnih sistema (Chakraborty i sar., 2011).

Policiklični aromatični ugljovodonici su široko rasprostranjeni u svim kompartmentima životnog okruženja i jedni su od prvih polutanata koji su identifikovani kao polutanti sa izuzetno negativnim efektima po biotu, izazivajući pojavu i rast tumora i kancera na slatkovodnim invertabratama, ribama i vodozemcima u vodenim sistemima (Cheung i dr, 2007; Mermillod-Blondin i sar., 2013). Ranije studije ukazuju da PAHs mogu inhibirati rast diatoma (silikatnih algi) i uticati na globalni ciklus ugljenika (Lammel i sar., 2009; Lammel i sar., 2010).

Akumulacija organohlornih jedinjenja, kao što su OCPs i PCBs, u akvatičnim organizmima zavisi od različitih faktora, pre svega od kontaminacije životne sredine, od bioloških faktora, kao što su vrsta ribe, starost, veličina, fiziološko stanje, kao i od pozicije vodenog organizma u lancu ishrane i sadržaja lipida u adipoznom tkivu. Organohlorna jedinjenja akumulirana u organizmu riba utiču na gubitak plodnosti, degradaciju semena, anomalije gonada, pad brzine izlučivanja i stopu preživljavanja alevina (riblje mladi) (Geeraerts i Belpaire 2010; Chakraborty i sar., 2011; Giari i sar., 2015). Histopatološke promene tkiva škrge, bubrega i jetre kao osnovnih vitalnih organa usled negativnih efekata pesticida u akvatičnim sistemima mogu uticati na biološku aktivnost, osmoregulaciju i stopu preživljavanja (Jurgens i sar., 2015; Silva Barni i sar., 2016; Khoshnood 2017). Studije koje su se sprovodile na više vrsta ribe naglašavaju činjenicu da izloženost heksahlorocikloheksanu i heksahlorbenzenu određuje poremećaj seksualnih steroidnih hormona (estradiol i testosteron) (Chakraborty i sar., 2011) sa negativnim efektima na reprodukciji. Akumulacije LP&EoP (PCBs, PCDD/Fs i OCPs) u tkivu evropske jegulje povezane su sa negativnim efektima na razvoj mozga i nervnog sistema (Blanchet-Letrouve i sar., 2014), koja takođe, izaziva incidenciju parazitoze ribe koja ima za posledicu oštećenje imunog sistema, ometajući hormonsku aktivnost (Corsolini i sar., 2011). Histološke studije pokazuju da OCPs, PCBs i BFRs izazivaju lezije tkiva jetre u ribama sa uticajem na hepatične funkcije (Geeraerts i Belpaire 2010; Silva Barni i sar., 2016). U laboratorijama za ispitivanje životinja i vodenih organizama zabeleženi toksični efekti HCHs bili su: imunotoksičnost, reproduktivni i razvojni efekti (Kovačika i sar., 2018).

Kvantifikovani OPFRs koncentracioni nivoi, u sprovedenim naučnim studijama, često su veći od koncentracija PBDEs (Fisk i sar, 2003), a smatra se da su mnogi predstavnici OPFRs toksični i direktno povezani sa zdravstvenim problemima; tako na primer, za TPP i TnBP se pretpostavlja da su neurotoksični, dok za TDCP i TCPP smatra se da su kancerogeni za biotu (Van der Veen i Boe 2012).

Negativne efekte (endokrine i reproduktivne disfunkcije) LP&EoP ispoljavaju na ptice i sisare zavisne od vodenih staništa slatke vode i/ili onih kojih u svojoj ishrani imaju ribu (Herzke i sar., 2016). Kontaminacija rečnih sistema sa LP&EoP ima srednjoročne i dugoročne negativne efekte na stabilnost riblje populacije i, uzastopno, na strukturu ihtiocenoza¹.

2.4.2. Efekti lipofilnih organskih polutanata na humanu populaciju

Lipofilni organski polutanati su sveprisutni u matriksima životne sredine i predstavljaju kontaminanate koji su identifikovani kao suspektno i visoko kancerogeni, toksični i mutageni, indukujući stabilne genetske alteracije sa sposobnošću kontrole ireverzibilne ćelijske deobe, što rezultuje pojavom i rastom tumora i kancera (Radonić, 2009). Pojedini LP&EoP imaju i dokazane kancerogene i/ili mutagene karakteristike, tako da je njihovo prisustvo i ponašanje u urbanim i industrijskim oblastima, kao i izloženost i potencijalna opasnost koju predstavljaju po receptore (mikroorganizme, kopnene biljake i životinje, biotu), a samim tim i po humanu populaciju putem lanca ishrane, postalo neophodan i imperativan predmet istraživanja. Glavni put izloženosti humane populacije LP&EoP sadržanim u sedimentu je kroz konzumaciju akvatičnih organizama koji čine sastavni deo ljudske ishrane. LP&EoP sadržane u sedimentima i pornoj vodi akumuliraju bentosni organizmi kao što su jastozi, rakovi i školjke koje ili direktno konzumiraju ljudi ili ih konzumiraju viši predatori koji su takođe deo ljudske ishrane, kao što su lignje i ribe (Yuan i sar., 2017). Svojstvo određenih LP&EoP kongenera da se akumuliraju u masnom tkivu izloženih životinja i ljudi, kao i sama ekspozicija se smatraju odgovornim za široki opseg zdravstvenih problema (Singh i ManChan, 2018).

Pojedini PAHs, takođe imaju naučno dokazane kancerogene i mutagene karakteristike, od kojih je benzo[a]piren, izolovan iz ugljenog katrana početkom XX veka, prepoznat kao prvi hemijski kancerogen. Naredna istraživanja zasnovana na eksperimentalnim podacima dobijenim na životinjama su pokazala da je preko 30 nesupstituisanih PAHs i nekoliko stotina derivata pokazalo kancerogene efekte, što čini PAHs najvećom grupom poznatih potencijalnih kancerogena (Radonić, 2009). Dokazano je da izloženost PAHs u životnoj sredini izaziva niz akutnih (iritacija očiju, mučnina, povraćanje i dijareja) i hroničnih efekata (katarakta, oštećenje bubrega i jetre, karcinogenost i genotoksičnost) (Bortey-Sam i sar., 2017). Izloženost humane populacije PAHs je široko povezana sa povišenim nivoima DNK adukta, mutacijama i sa reproduktivnim defektima. Glavna zabrinutost javlja se usled činjenice da pojedini PAHs ispoljavaju karcinogene osobine koje su povezane sa veličinom molekula, kao i usled njihove metaboličke transformacija u reaktivne dihidrodiol epokside.

Prisutni u svim matriksima životne sredine, dokazano je da PCBs štetno deluju na humanu populaciju (Turk, 2009). U organizam čoveka PCBs dospevaju preko hrane ili udisanjem vazduha, dok je preko kože i putem vode za piće praktično beznačajan.

¹ Ihtiocenoza- zastupljenost pojedinih vrsta na određenim delovima rečnog toka

Istraživanja pokazuju da je akutna toksičnost polihlorovanih bifenila mala, ali usled efekta bioakumulacije, dugotrajno izlaganje pomenutim polutantima ima značajan toksičan efekat. Hronični efekti pri izloženosti niskim PCB koncentracijama uključuju oštećenje jetre, reproduktivnih i razvojnih ciklusa i vrlo verovatno kancer (Yao i sar., 2017). Kod trudnica izloženih polihlorovani bifenilima dolazilo je do učestalih pobačaja i smrtnosti novorođenčadi što je znak da polihlorovani bifenili prolaze hemoplacentarnu barijeru i deluju teratoksično (Caspersen i sar., 2013). Prisustvo polihlorovanih bifenila u organizmu može se utvrditi ispitivanjem uzoraka krvi, masnog tkiva i mleka (kod dojilja) (Caspersen i sar., 2013). Ovo nisu rutinski testovi, ali su dovoljno osetljivi da dokažu izloženost PCBs u životnoj i radnoj sredini.

Toksični efekti OCPs ispoljavaju se negativno na populaciju ptica (stanjivanje ljuske jaja ptica, naročito ptica grabljivica) (Matache i sar., 2016) što je dovelo do zabrane u mnogim zemljama tokom 1970-ih godina, mada rezidue su i dalje prisutne u životnom okruženju. DDT predstavlja jedan od najčešće detektovanih organohlorinih pesticida u svim medijumima životne sredine. Najčešći put izloženosti DDT ljudima jeste preko digestivnog trakta – unosom kontaminirane hrane. DDT i metaboliti, DDE i DDD, predstavljaju potencijalno kancerogene supstance koje izazivaju poremećaj rada endokrinih žlezda i utiču na funkciju reproduktivnog i imunog sistema. Velika rastvorljivost u mastima i mala rastvorljivost u vodi dovode do kumulacije u masnom tkivu ljudi. Otkriveno je da je metabolit p,p'-DDE najzastupljeniji metabolit DDT detektovan u humanom mleku (Radonić, 2009). Kratkoročni akutni toksični efekti DDT po humanu populaciju su ograničeni, ali dugotrajna izloženost navedenim pesticidima povezana je sa hroničnim zdravstvenim efektima (Beard, 2006; Zhang i sar., 2017). DDT može da oslabi funkciju hormona, deluje kao endokrini disruptor utičući na rast i razvoj (Bornman i sar., 2018). Toksičnost lindana se ispoljava na imunološki i nervni sistem. Pored toga što utiče na smanjenje broja limfocita, leukopeniju, euzinofiliju i iniciranje onkogeneze, u slučaju akutnog trovanja izaziva mučninu, glavobolju i gubitak svesti. U koncentracijama od 7 µg/ml u krvi lindan se ponaša kao inicijator epileptičnog napada (Croom i sar., 2015). Heksahlorbenzen smatra se toksičnom supstancom, kako po životnu sredinu tako i za ljude i predstavlja kancerogenu susptancu (Grgić, 2019). Prvo veliko trovanje heksahlorbenzenom se desilo u Turskoj između 1955 i 1959 godine gde je preko 500 ljudi umrlo od porfirije (*porphyria cutanea tarda*) a preko 4000 ljudi se razbolelo. Oboleli i umrli ljudi su konzumirali hleb napravljen od brašna koji je imao povišenu koncentraciju HCB. Uneta doza je bila između 0,70 i 2,90 mg/kg/dan (Cam i Nigogosyan, 1963). Pored toga, heksahlorbenzen najviše utiče na jetru gde izaziva simptome centrilobularne bazofilne hromatogeneze i nefroze i pelioze, uz povećanje hepatičnih limfocita i fibrozu (Grgić, 2019). Takođe, izloženost HCB može da izazove razne toksične efekte, uključujući svetlosne kožne lezije, kolike i debilaciju (Salihovic i sar., 2016). Pentahlorbenzen je visokotoksičan za pankreas i srednje toksičan za imunološki sistem (Grgić, 2019). U visokim dozama, HCB je smrtonosna za pojedine životinje, dok unešen u organizam u manjim koncentracijama može negativno da utiče na reproduktivni razvoj (Salihovic i sar., 2016).

Kontaminanti iz grupe PCDD/Fs su povezani sa nizom štetnih efekata kod ljudi, uključujući imunske i enzimske poremećaje i hlorakne, a klasifikovani su kao verovatni ljudski karcinogeni (Zhang i sar., 2009). PCDD/Fs utiču na razvoj životinja, deformitete skeleta, negativne efekte na bubrege, jetru i oslabljeni imunitet i poremećaj u

hormonalnom sistemu kod trudnica i novorođenčadi. (Fliedner i sar., 2018; Baba i sar., 2018). Studije sprovedene na ispitivanju humane populacije dokazuju da posledice izlaganja mogu da budu nastanak sarkoma mekih tkiva, limfoma i stomačnih kancera (Domingo i sar., 2017).

Poslednjih decenija zabrinutost o mogućim efektima PBDEs na zdravlje ljudi se znatno povećala usled dokaza koji ukazuju na činjenicu da su se komponente na bazi penta-BDE oslobađale u životnu sredinu i da su primećeni povećani koncentracioni nivoi u bioti, ljudskim tkivima, humanom mleku (Tao i sar., 2017; Shi i sar., 2017). Negativno deluju na tiroidne hormone, neurološke funkcije i reproduktivne organe (Dunnick i sar., 2017), dok izlaganje trudnica ovim polutantima može da izazove spontani pobačaj (Small i sar., 2007; Baba i sar., 2018). Do ekspozicije ljudi polibromovanim difenil etrima može doći ingestijom, inhalacijom ili dermalno. Eksperimentalne studije ukazuju da PBDEs najznačajnije toksične efekte ispoljavaju na jetru, nervni sistem, rast i razvoj (Zhang i sar., 2009). Ispitivanja koja su izvođena na plastičnim omotima, futrolama, navlakama pokazala su da je sadržaj usporivača gorenja u njima bio manji nego kada su bili novi, a sve više literaturnih podataka pokazuje da se bromovani usporivači gorenja oslobađaju na temperaturama između 30 i 40 °C, što je uobičajena radna temperatura računara i televizora (Li i sar., 2017; Zheng i sar., 2017). Ispitivanja humanih uzoraka takođe pokazuju prisustvo usporivača gorenja. U uzorcima krvi 40 ispitanika u Švedskoj pronađeni su TBBPAs i PBDEs, a koncentracije PBDEs određene u uzorcima krvi radnika koji su radili na rasklapanju elektronske opreme bile su 70 puta više nego one koje su određene kod bolničkog osoblja (Sjödin i sar., 2003). U poslednjih 25 godina u Švedskoj, koncentracije PBDEs u uzorcima humanog mleka se udvostručuju svakih 5 godina. Prema literaturnim podacima PBDEs su detektovani i u humanim uzorcima u Kini, Španiji i Velikoj Brtaniji (Herbstman i Mall, 2014; Shi i sar., 2017; Tao i sar., 2017). Istraživanja sprovedena u SAD pokazuju slične rezultate, a registrovane su do sada najveće izmerene koncentracije rezidualnih količina PBDEs u uzorcima humanog mleka i masnom tkivu foka koje nastanjuju oblasti velikih transportnih luka (UNEP, 2003).

2.5. Zakonodavni okviri vezani za upravljanje lipofilnim organskim polutantima

2.5.1. Međunarodni zakonodavni okviri

U cilju zaštite ljudskog zdravlja i životnog okruženja od negativnog dejstva POPs, 2001. godine usvojena je Stokholmska konvencija (stupila na snagu 2004. godine) kojom je osmišljen i propisan koncept redukcije i eliminacije ispuštanja definisane grupe jedinjenja. Države potpisnice Konvencije (172 države i jedna regionalna organizacija za ekonomsku integraciju) preuzele su obavezu da utvrde zabrane ili ograničenja proizvodnje, spoljno trgovinskog prometa i upotrebe POPs hemikalija, kao i obavezu da smanje, odnosno eliminišu emisije u životnu sredinu 12 POPs hemikalija podeljene u tri kategorije:

1. Pesticidi (aldrin, hlordan, DDT, dieldrin, endrin, heptahlor, heksahlorbenzen, mirex i toksafen)
2. Industrijske hemikalije (heksahlorobenzen i polihlorovani bifenili) i

3. Nusproizvodi (heksahlorobenzen, polihlorovani dibenzo-p-dioksini i polihlorovani dibenzofurani i polihlorovani bifenili).

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

U kontekstu Konvencije i globalnih programa monitoringa, postoji izražena potreba za razvojem novih alata za uzorkovanje i analiziranje uzoraka koji omogućuju pouzdano sistematsko kontinualno praćenje POPs u matriksima životne sredine, kao i procenu nivoa toksičnosti, praćenje trendova prostorne i vremenske kontaminacije. Verifikaciju pristupa multikomponentnog modelovanja otežava činjenica da postoji nedostatak detektovanih koncentracija POPs u akvatičnim sistemima, koje predstavljaju neophodne inpute za procenu stepena efektivnosti mera realizovanih prema protokolu Štokholmske konvencije u cilju sprečavanja zagađenja i smanjenja emisije POPs.

Nakon stupanja na snagu Konvencije, tokom 2005. godine u okviru Projekta NORMAN (eng., *Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants*, www.norman-network.net) definisana je otvorena lista trenutno najfrekventnije registrovanih i kvantifikovanih emergentnih supstanci. Prema NORMAN-u EmS su definisane kao "supstance detektovane u životnoj sredini (otpadne, površinske i podzemne vode) koje trenutno nisu uključene u rutinske monitoring programe u EU i čija sudbina, ponašanje i (eko)toksikološki efekti još uvek nisu potpuno jasni niti poznati". Trenutno u okviru NORMAN-ove liste postoji 30 kategorija (klasa) i 1036 registrovanih individualnih emergentnih supstanci (lista NORMAN, februar 2016.), pri čemu je lista otvorena, a spisak EmS se proširuje i dopunjuje novo-prepoznatim supstancama sa emergentnim karakteristikama i delovanjem.

S obzirom na to da praćenje i procena stanja vodnog tela imaju ključnu ulogu u sastavnom delu strategije upravljanja vodama i evropskim zakonodavstvom, savet Evropske ekonomske zajednice je 1974. godine doneo prvu međunarodnu Direktivu o zagađivanju uzrokovanom određenim opasnim supstancama koje se ispuštaju u akvatičnu sredinu unutar granica Evropske zajednice (76/464/EEC). Direktiva propisuje da će države članice preduzimati odgovarajuće korake kako bi eliminisale kontaminaciju voda opasnim supstancama iz familija ili grupa supstanci sa Liste I iz Aneksa (organohalogeni jedinjenja, organofosforna jedinjenja, organokalajna jedinjenja, živa i njena jedinjenja) i da smanje zagađivanje voda opasnim materijama iz familija ili grupa supstanci sa Liste II iz Aneksa (metaloidi, metali i njihova jedinjenja (cink, bakar, selen, kalaj, vanadijum, arsen, barijum, kobalt, olovo, hrom...) i elementarni fosfor) prema Direktivi. Direktiva je doživela prvu promenu 1991. godine (91/692/EEC) da bi 2006. godine bila zamenjena novom Direktivom 2006/11/EC koja je usaglašena sa Okvirnom direktivom Evropske unije za vode (2000/60/EC). Okvirna direktiva Evropske unije za vode postavlja temelje za „Strategiju protiv zagađenja voda“ i navodi korake koje EU mora da sprovede da bi se

Strategija ispunila. Prvi korak bio je uspostavljanje Liste prioriternih jedinjenja koja je objavljena u Aneksu X Direktive. Pomenuta lista je sastavljena na osnovu rizika koje pojedino jedinjenje predstavlja za akvatičnu sredinu na osnovu pristupa proceni rizika za svaku hemikaliju koja je opisana u Direktivi. Lista prioriternih supstanci Aneksa X Okvirne direktive je 2008. godine zamenjena je Aneksom II Direktive Evropskih standarda kvaliteta (2008/105/EC - EQSD) koja se takođe naziva i „Direktiva prioriternih supstanci“. 2012. godine je predložena izmena i dopuna Direktive prioriternih jedinjenja koja je usvojena 2013. godine (Directive 2013/39/EU). Direktivom 2013/39/EU prepoznato je pasivno uzorkovanje kao novi metod koji može da obezbedi reprezentativniju sliku o kvalitetu voda s obzirom da nudi prosečne koncentracije polutanata u toku dužeg vremenskog perioda.

WFD je usmerena ka zaštiti i postizanju dobrog kvalitativnog i kvantitativnog statusa svih vodnih tela. WFD daje mogućnost planiranja i kvalitetnije akvatične sredine kroz planiranje upravljanja rečnim slivom. Dobar ekološki i hemijski status površinskih voda (reke, potoci, jezera, prelazne i priobalne vode) važni su za budući kvalitet akvatičnih sistema. Osim praćenja bioloških, hidromorfoloških i fizičko-hemijskih elemenata kvaliteta za procenu ekološkog statusa, neophodan je i hemijski monitoring. Međutim, do sada je razvoj takvih standarda identifikovao samo prioritne polutante iz difuznih i tačkastih izvora i umanjio ulogu sedimenata kao dugoročnog sekundarnog izvora kontaminacije. Stimulacijom donešenih „ćerki direktive“, značaj sedimenta se menja kako bi se identifikovala ključna uloga koju sediment ima u funkciji rečnih sistema. Zemlje članice koje koriste ekstenziju nakon 2015. godine su u obavezi da postignu sve ciljeve zaštite životne sredine na kraju drugog i trećeg ciklusa upravljanja, koji se protežu od 2015. do 2021. i od 2021. do 2027. godine (Evropska komisija, 2012; Voulvoulis i sar., 2017).

Važno je napomenuti da su prema Direktivi, jedinjenja obuhvaćena disertacijom (PAHs: Nap, Ant, Flu, B(a)P, B(b)Flu, B(ghi)P, B(k)Flu, IP; OCPs: DDT, HCHs (α -, β - i γ -HCH), PeCB, HCB; 7 dioksina i 10 furana; 12 dl-PCBs; PBDEs: BDE-28, 47, 99, 100, 153 i 154) prioritne i prioritne hazardne supstance.

2.5.2. Zakonodavni okvir Republike Srbije

Republika Srbija je potpisnica Stokholmske konvencije o perzistentnim organskim zagađujućim jedinjenjima. Narodna skupština Republike Srbije usvojila je 2009. godine Zakon o potvrđivanju Stokholmske konvencije (Sl. glasnik. br. 42/09). Prvi put termin „perzistentna organska zagađujuća materija“ uveden je Pravilnikom o listi POPs materija načinu i postupku za upravljanje POPs otpadom i graničnim vrednostima koncentracija POPs materija koje se odnose na odlaganje otpada koji sadrži ili je kontaminiran POPs materijama (Sl. glasnik, br. 65/2011) kojim se definiše lista zagađujućih jedinjenja, načini i postupci upravljanja otpadom koji je bio u kontakt sa POPs kao i granične vrednosti za perzistentne zagađujuće supstance. Prema Pravilniku definisane su granične koncentracije kao i granične koncentracija POPs materija koje se odnose na odlaganje otpada koji sadrži, sastoji se ili je kontaminiran PCBs, DDT, HCH-lindan, PeCB, HCB, PCDD/Fs i tetra-, penta-, heksa- i hepta-BDEs, a predmet su disertacije.

U Srbiji konatminacija površinskog sediment vodnih tela ispituje se već nekoliko proteklih decenija, ali rešavanje ove problematike još uvek je na početku kako u našoj

zemlji tako i u svetu. Esencijalni problem je neinovirana legislativa u domenu zaštite kvaliteta površinskih vode sa aspekta uticaja sedimenta (kontinuirani monitoring, kriterijum kvaliteta, razvoj analitičkih metoda, procena rizika po biotu i humanu populaciju, upravljanja izmuljenim sedimentom) koju bi trebalo prilagoditi i uskladiti sa evropskim iskustvima i propisima, ali i lokalnim potrebama i finansijskim mogućnostima. U slučaju zagađenog sedimenta, u zavisnosti od stepena kontaminacije, neophodno je sprovesti adekvatnu metodu remedijacije i postupati odgovorno sa sedimentom, tj. onemogućiti odglaganje na nekontrolisane površine, što je, na žalost, praksa u našoj zemlji. Republika Srbija se, kao i većina podunavskih zemalja, oslanja na regulative vezane za kvalitet sedimenta propisane širom sveta, ali najčešće na zakonodavstvo Evropske unije i zemalja sa kojima naša zemlja ima intenzivnu bilateralnu saradnju iz domena zaštite kvaliteta voda, monitoringa i vodoprivrede.

Prioritetna organska zagađujuća jedinjenja koji se kontrolišu u Republici Srbiji u sedimentu su definisani 2012. godine kada je Vlada Republike Srbije donela Uredbu o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentima i rokovima za njihovo dostizanje („Službeni glasnik RS”, broj 50/2012) (u daljem tekstu Uredba). Uredba definiše granične vrednosti samo za pojedine POPs (PAHs, PCBs, OCPs) u sedimentu, njihovu ciljnu, maksimalno dozvoljenu i remedijacionu vrednost (Tabela 2.7.), kao i granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka (Tabela 2.8.).

Tabela 2.7. Granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta

Parametar	Jedinica mere	Ciljna vrednost	Maksimalno dozvoljena koncentracija	Remedijaciona vrednost
Policiklični aromatični ugljovodonici (PAHs)	mg/kg	1	10	40
Naftalen	mg/kg	0,001	0,1	
Antracen	mg/kg	0,001	0,1	
Fenantren	mg/kg	0,005	0,5	
Fluoranten	mg/kg	0,03	3	
Benzo[a]antracen	mg/kg	0,003	0,4	
Krizen	mg/kg	0,1	11	
Benzo[k]fluoranten	mg/kg	0,02	2	
Benzo[a]piren	mg/kg	0,003	3	
Benzo[g,h,i]perilen	mg/kg	0,08	8	
Indeno[1,2,3-cd]piren	mg/kg	0,06	6	
Polihlorovani bifenili (PCBs) ⁽¹⁾	µg/kg	20	200	
DDD	µg/kg	0,02	2	
DDE	µg/kg	0,01	1	
DDT	µg/kg	0,09	9	
DDT ukupni	µg/kg	10	-	4000
α-HCH	µg/kg	3	20	
β-HCH	µg/kg	9	20	
γ-HCH (lindan)	µg/kg	0,05	20	
HCHs ukupni	µg/kg	10	-	2000

¹parametar se odnosi na sumu sledećih pojedinačnih jedinjenja: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180.

Tabela 2.8. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka

Parametar	Jedinica mere	Ciljna vrednost	Vrednost limita	Verifikacioni nivo	Remedijaciona vrednost
Policiklični aromatični ugljovodonici (PAHs) ¹	mg/kg	1	1	10	40
Polihlorovani bifenili (PCBs) ²	mg/kg	0,02		0,2	1
DDT ukupni ³	µg/kg	10	10	40	4000
HCHs ukupni ⁴	µg/kg	10			2000

¹parametar se odnosi na sumu jedinjenja: naftalen, antracen, fenantren, fluoranten, benzo[a]antracen, krizen, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, benzo[g,h,i]perilen, indeno[1,2,3-cd]piren
²parametar se odnosi na sumu pojedinačnih jedinjenja: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180.
³parametar se odnosi na sumu DDT, DDD i DDE
⁴parametar se odnosi na sumu četiri izomera heksahlorcikloheksana: α-HCH, β/HCH, γ-HCH, δ-HCH

Sistem kvaliteta sedimenta prema Uredbi klasifikovan je u četiri klase na osnovu rizika koji predstavlja po životnu sredinu (Tabela 2.8.) i na osnovu toksičnosti i ekotoksičnosti obuhvata 3 nivoa rizika. Prvi nivo rizika predstavlja "zanemarljiv rizik" gde se smatra da je sediment neznatno zagađen i sa ovog nivoa su izvedene ciljne vrednosti. Sledeći nivo rizika je "maksimalno dozvoljeni rizik" koji je vezan za koncentracije pri kojima nema efekata (NoEf) i na osnovu tih vrednosti izvedene su tzv. "srednje vrednosti". Treći nivo rizika predstavlja "izuzetno visok rizik", vrednosti dobijene na osnovu NoEf za kratkotrajne efekte na organizme i „maksimalno dozvoljenog rizika“ za humanu populaciju. Ukoliko se ustanovi da postoje koncentracije iznad ove vrednosti postoji zakonska obaveza remedijacije zemljišta, podzemne vode ili sedimenta (Prica, 2009).

Tabela 2.9. Kriterijumi za ocenu kvaliteta sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom

Klasa	Kriterijum	Načini postupanja sa izmuljenim sedimentom
0	≤ Ciljna vrednost	Koncentracije zagađujućih materija u sedimentu su na nivou prirodnog fona. Sedimenti mogu biti dislocirani bez posebnih mera zaštite.
1	> Ciljna vrednost i ≤ Vrednost limita	Sediment je neznatno zagađen. Prilikom dislokacije dozvoljeno je odlaganje bez posebnih mera zaštite u pojasu širine do 20 m u okolini vodotoka.
2	> Vrednost limita i ≤ Verifikacioni limita	
3	> Verifikacioni nivo i ≤ Remedijaciona vrednost	Sediment je zagađen. Nije dozvoljeno odlaganje bez posebnih mera zaštite. Neophodno je čuvanje u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih materija u okolinu.
s4	> Remedijaciona vrednost	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna je remedijacija ili čuvanje izmuljenog materijala u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih materija u okolinu.

III

SEDIMENT KAO SEKUNDARNI IZVOR EMISIJE POLUTANATA

Brz tehnološki razvoj, povećana emisija polutanata u životnu sredinu i intenzivna eksploatacija površinskih voda usloveli su degradaciju vodenih resursa, a samim tim i degradaciju kvaliteta sedimenta utičući na kvalitet celokupnog ekosistema. Kvalitet sedimenta izuzetno je važan kako za formiranje kvaliteta voda tako i za različite dinamičke procese u akvatičnim ekosistemima, te je radi sveobuhvatne slike o statusu akvatičnog sistema neophodno poznavanje i praćenje kvaliteta sedimentnog medijuma životne sredine.

Sediment predstavlja čvrstu, dinamičku komponentu svih akvatičnih sistema koja zbog naglašene tendencije visoko kumulativnih i sorpcionih procesa je rezervoar LP&EoP prirodnog i dominantno antropogenog porekla (Vale i sar., 2015). Bazalni konstitutivni segmenti sedimenta su organska i neorganska frakcija. Integralni deo sedimenta čini porna (inetresticijalna) voda koja se definiše kao voda koja se nalazi u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta, zauzimajući od 30 do 70 % zapremine sedimenta (Persson i sar., 2005). Porna voda je relativno statična u sedimentu, te se može posmatrati fizičko-hemijski sastav kao rezultat ravnotežnih interakcija, od kojih su najznačajniji sorpcija i raspodela, između vode u porama sedimenta i površine čestica čvrste faze (Torres i sar., 2013). Poznavanje koncentracija zagađujućih materija u pornoj vodi je izuzetno važno kod velikog broja remedijacionih zahvata, jer supstance rastvorene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu veoma lako dospeti u površinsku vodu (Tričković, 2009).

Akumulacija kontaminanata u sedimentu ima izrazito negativne efekte na ekosisteme, kako jasno uočljive, tako i one diskretne i nevidljive. U mnogim sferama kontaminacije, uočljivi i prepoznatljivi dokazi o negativnom dejstvu na rezidentnu biotu se podudaraju sa kvantifikovanim koncentracijama polutanata u sedimentu. U zavisnosti od sorpcionih i drugih fizičko-hemijskih osobina varira sposobnost sedimenata za vezivanje polutanata. Na taj način, varira i stepen toksičnog efekta za ukupnu koncentraciju zagađujućih materija. Biodostupnost lipofilnih organskih jedinjenja uslovljena je vrstom i intenzitetom interakcija u sistemu voda-sediment, a kada su u pitanju lipofilna organska jedinjenja, sorpcija na organskoj materiji sedimenata predstavlja najznačajniju interakciju (Rusina i sar., 2017).

Kontaminiran sediment ima direktan štetan uticaj na faunu dna i predstavlja potencijalan dugotrajan sekundarni izvor polutanata koji štetno deluju na živi svet i ljudsku populaciju, kroz lanac ishrane, unosom vode ili direktnim kontaktom (Dalmacija, 2010). Zagađeni sediment može da utiče i na kvalitet podzemnih voda što direktno narušava kvalitet izvorišta pijaće vode (Sibiya i sar., 2017). Jednom kontaminiran sediment može postati izvor ponovnog zagađenja, kada se usled poremećaja ravnotežnih uslova u hidrološkom vodenom sistemu (poplave, drastične promene vodostaja, acidifikacija, itd.) sorbovani polutanti desorbuju u okolne medijume odakle ponovo započinju procesi particije i distribucije (Krčmar, 2010).

3.1. Sastav i klasifikacija sedimenta

Sediment se sastoji od svih detritalnih², neorganskih ili organskih čestica koji se nalaze na dnu vodenog tela. Međutim, ovaj opis ne uspeva u potpunosti da objasni složenu i dinamičnu prirodu sedimenta, posebno kada se razmatra na nivou čitavog sliva. U zavisnosti od sastava, strukturnih karakteristika i oblika čestica postoji više tipova sedimenta. Na osnovu navedenih karakteristika definisane su različite klasifikacije akvatičnog medijuma. Prema sastavu razlikuju se: *Klastični sediment* (mehanički ili detritalni) koga čine neorganske i organske akumulacije ljuspica, zrna ili komadića vremenom oštećenih stena, poput mulja, peska i šljunka. *Sediment hemijskog porekla* uključuje prirodne taloge kao što su soli i gips. Treća vrsta predstavlja *organski sedimenti* koji se sastoje od organskih ostataka, kao što su biljni materijal, ugalj ili školjke. Klastični sedimenti su oko tri puta više zastupljeni u akvatičnim sistemima nego hemijski i organski sedimenti (Schafer i sar., 2015).

Prema veličini i obliku čestica Wentworth je (1922) predložio klasifikaciju klastičnih sedimentata u akvatičnim sistemima (prikazano u Tabeli 3.1.). Wentworth skala se i danas koristi za klasifikaciju veličine čestica sedimenta, pri čemu u realnim uslovima uzorci abiotskog matriksa najčešće čine kombinaciju frakcija čestica.

Tabela 3.1. Wentworth-ova skala veličine čestica sedimenta

Opšta kategorija	Tip	Veličine čestica (mm)
Šljunak	Veliki kamen	> 256
	Kaldrma	64 - 256
	Krupan šljunak	4 - 64
	Zrnca	2 - 4
Pesak	Krupan pesak	1 - 2
	Sitniji pesak	0,5 - 1
	Sitan pesak	0,25 - 0,5
	Fini pesak	0,125 - 0,25
	Veoma fini pesak	0,0625 - 0,125
Blato	Mulj	0,004 - 0,0625
	Glina	0,0002 - 0,0039
Koloid		<0,0002

Blato, mulj i glina su frakcije koje se dominantno javljaju u najvećem broju sedimentata nakon čega sledi pesak, dok šljunak daje najmanji doprinos ukupnom volumenu medijuma. Jedan od najznačajnijih fizičkih parametara sedimenta koji direktno utiču na potencijalnu kontaminaciju medijuma jeste veličina čestica zrna.

² Detritus- frakcije nastale fizičkim trošenjem matičnih stena na dnu rečnog toka. U literaturi pojam podrazumeva i organske materije nastale izlučivanjem, izumiranjem ili raspadanjem vodenih biljaka i životinja.

Rečni ili aluvijalni (fluvijalni) sedimenti kvartarne starosti, koji su predmet doktorske disertacije, nastali su taloženjem pored rečnih tokova u najnovijoj geološkoj etapi formiranja Zemljine kore, odnosno u hidrološkoj fazi (Miljković i sar., 2011). Usled erozivnih procesa, kao i drugih agenasa u basenu rečnog sliva formiranje sedimenta traje i danas. Struktura i vrsta sedimentnog materijala zavisi od geološke građe sliva, karaktera i stepena erozivnih procesa. Rečni sediment ima svoju specifičnu dinamiku i konstantno se kreće. U zavisnosti od pozicije infiltriranja zagađujuće materije u strukturu sedimenta, može biti više ili manje pokretan. Ukoliko su polutanti asocirani sa površinskim slojem sedimenta njihov transport je intenzivniji. Sa druge strane, polutanti koji se inkorporiraju u nižim slojevima sedimentnog materijala imaju sporiju dinamiku disperzije, uslovljenu stacionarnim položajem čvrste faze na koju su sorbovani. Strukturu sedimentnog dna reke definišu kinetička energija vode i dužina rečnog profila. U gornjim delovima sliva najčešće se javlja visokogranulozni sediment koga čine stenski fragmenti neznatno obrađeni rečnim transportom. U srednjim delovima reke najzastupljeniji je šljunak, dok se nizvodno sve više taloži sitni materijal. Najfinije čestice malih prečnika (0,0625 - 1 mm) izgrađuju delte reka pri ušću u mora ili jezera. Ispitivanje strukture i sastava sedimenta, sa posebnim akcentom na hemijsku kontaminaciju medijuma, izuzetno je važno kod velikog broja rečnih slivova, s obzirom na to da se iz aluvijalnih ravni i korita većih reka eksploatiše fluvijalni materijal koji nalazi široku primenu u građevinarstvu i izgradnji različitih infrastrukturnih objekata.

3.2. Akvatični sediment kao stanište

Pored svih do sada opisanih funkcija koje sediment kao abiotski medijum životne sredine ima, kao najvažniju treba istaći da sediment predstavlja stanište mnogobrojnim akvatičnim organizmima i smatra se važnim izvorom nutrijenata. Takođe, dinamika sedimenta (erozija, sedimentacija i gradijenti) stvara povoljne uslove za raznolikost sredine (biodiverzitet) (Dalmacija, 2010). Faunu dna čine organizmi koji nastanjuju akvatične sedimente i usvajaju hranu, što ih čini maksimalno izloženim potencijalno toksičnim lipofilnim supstancama asociranim za čestice sedimenta (Tunić, 2015). Bentosne invertebrate (vodeni beskičmenjaci) su akvatični organizmi koji često jedan deo svog životnog ciklusa provedu na dnu akvatičnih staništa (detritus, makrofite, filamentozne alge) i promene abiotičkih i biotičkih faktora okruženja različito utiču na njihove životne cikluse (Popović, 2014). Kvalitativni i kvantitativni sastav biocenoze, uslovljen prirodnim i antropogenim uticajem, rečnog dna u velikoj je meri određen faktorima staništa, kao što su granulometrijske karakteristike podloge, brzina strujanja vode, fizičke i hemijske osobine vode, kvalitet sedimenta itd.

Pregledom literature prepoznati su relevantni referentni izvori od značaja za ispitivanu problematiku. Proteklih decenija veliki broj naučnih istraživanja sprovedena su u cilju detekcije i praćenje uticaja perzistentnih i emergentnih lipofilnih organskih polutanata u sistemima voda-sediment (Hloušková i sar., 2014; Giuliani i sar., 2015; Edokpayi i sar., 2016). Joint Danube Survey (JDS) bila je prva ekspedicija koja je u domenu LP&EoP analizirala celokupnu dužinu reke Dunav i konsolidovala uporedive, kvalitetne rezultate. JDS1 je 2001. godine registrovala kombinaciju pozitivnih i negativnih rezultata. Sa pozitivne strane, uočena je biološka raznolikost i prisustvo pojedinih retkih vrsta na

ovom području, dok su sa druge strane, rezultati detektovali područja sa značajnim organskim i mikro- biološkim zagađenjem koje izaziva ozbiljnu zabrinutost. Druga kampanja pokrenuta je 2007. godine (JDS2) i obuhvatala je uzorke vode, sedimenta i biote. Tokom istraživanja glavnog toka reke Dunav na 26 lokaliteta registrovano je 13 alohtonih vrsta makrobeskičmenjaka za koje se smatra da predstavljaju referentne organizme pri proceni stepena kontaminacije akvatične sredine. Zastupljene su sledeće grupe: *Amphipoda*, *Isopoda*, *Mysidacea*, *Bivalvia*, *Gastropoda* i *Oligochaeta*. Ukupna brojnost individualnih alohtonih vrsta iznosi 3709, što predstavlja 38.83 % ukupne brojnosti makrobeskičmenjaka na svim ispitanim lokalitetima (9552 individue) (Liska, 2008; Paunović i sar., 2010). Ovo su samo nekih od potencijalno ugroženih vrsta koje nastanjuju vode Dunava, a čije dalje postojanje može biti uslovljeno povećanjem/smanjenjem kontaminacije sedimenta lipofilnim organskim polutantima na ovom području.

3.3. Kontaminacija akvatičnog sedimenta

Dinamika sedimenta uslovljena je različitim procesima u okviru rečnog sliva, što dovede do „migriranja“ kontaminanata vezanih za sediment. Usled različitih transportnih mehanizama dolazi do potencijalne resuspenzije zagađujućih materija, njihovog transporta u različite susedne biotske i abiotske medijume. Sa druge strane, toksičnost polutanata može da se izmeni nakon desorpcije i/ili hemijskom interakcijom sa jedinjenjima prisutnim u akvatičnoj sredini. Na taj način oslobođeni lipofilni organski i drugi polutanti predstavljaju još veći rizik po biotu.

Pojedina jedinjenja koja mogu imati negativno dejstvo na opstanak, rast i razvoj organizama akvatične sredine prirodnim putem dospevaju ili su prisutni u sedimentu. Koncentracije prirodnih "kontaminanata" u sedimentu definišu se kao koncentracije na referentnom, antropogeno nezagađenom lokalitetu (eng. *background*). To su koncentraciju koje se javljaju kao rezultat prirodnih procesa, uključujući vremenske uslove, eroziju lokalnog zemljišta i stenovitog tla, kao i depoziciju iz atmosfere, nepromenjene antropogenim aktivnostima. Organska jedinjenja kao što su PAHs su nusprodukti procesa sagorevanja goriva, ali se takođe prirodno generišu tokom šumskih požara ili nastaju usled transformacija biogenih prekursora (Vrana i sar., 2001). Fokus naučnih istraživanja predstavljaju kontaminanti antropogenog porekla u otpadnim materijama koje se direktno ispuštaju u površinske vode, transportuju na vodna tela preko odvoda iz urbanih, stambenih i poljoprivrednih površina, evaporiraju u vazduh, a zatim deponuju u površinske vode ili slivove. Najviše koncentracije takvih polutanata u sedimentu najčešće se nalaze blizu urbanih ili industrijalizovanih područja.

Istraživanjem u okviru sprovedene ekspedicije JDS na području sliva reke Dunav, uočen je u velikom obimu antropogeni uticaj na povišene koncentracione nivoe LP&EoP duž čitavog toka Dunava. Ukoliko se posmatra samo tok reke Dunav kroz Republiku Srbiju, u okviru JDS2 registrovana su znatna organska zagađenja nizvodno od Pančeva, u blizini Iloka i Grocke (Liska i sar., 2008; Loos i sar., 2010). Uzimajući u obzir činjenicu da ovaj region ima specifične probleme u životnoj sredini, koji su rezultat skorašnjih akcidenata i nekontrolisanog ispuštanja hemijskih specija u okruženje, ukazala se potreba za planiranjem i izvođenjem sistematskog, kontinualnog istraživanja, sa ciljem dobijanja

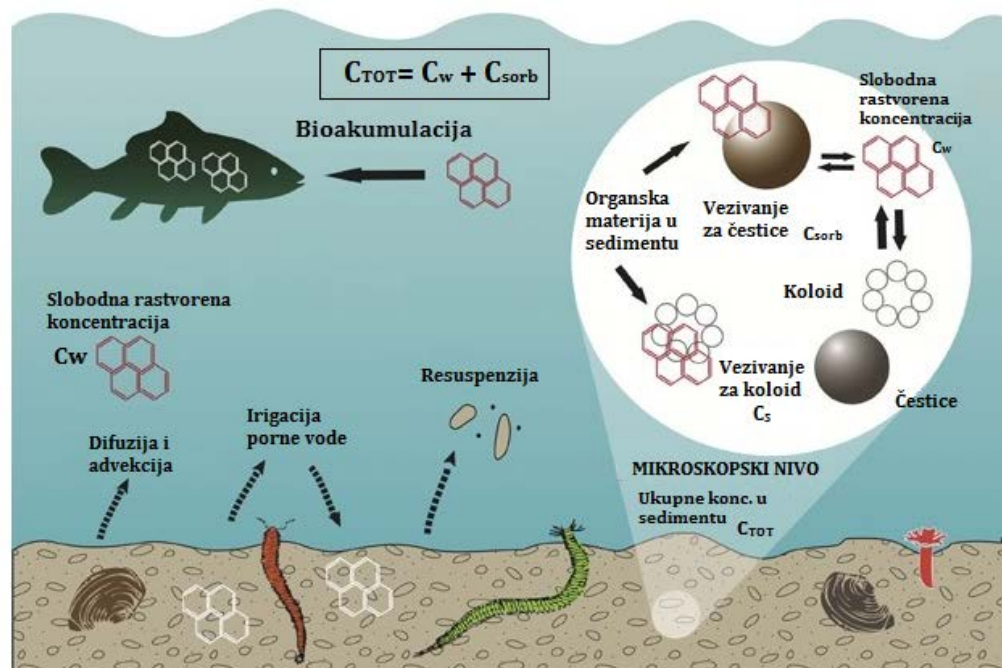
boljeg i jasnijeg statusa kontaminacije akvatičnog sedimenta ispitivanom grupom jedinjenja. Procena da li polutanti u sedimentu predstavljaju rizik od toksičnosti po vodeni svet, kao i identifikovanje izvora kontaminacije jedni su od najvažnijih faktora u odlučivanju da li sediment na targetnoj lokaciji zahteva remedijaciju ili ne.

IV

RAVNOTEŽNI PROCESI U REALNOM HETEROGENOM SYSTEMU VODA- SEDIMENT

Postoji hipoteza da za većinu lipofilnih organskih polutanata sediment ima značajnu ulogu skladišta, inicijalno sorbujući molekule jedinjenja iz vode, u periodima intenzivne emisije polutanata, nakon čega nastupa period desorpcije nazad u vodu, u periodima redukovano ispuštanja. Kvantifikacija razmene voda-sediment vrlo je važna sa aspekta uloge koju sediment ima kao izvor lipofilnih organskih polutanata. Prisutne koncentracije pomenutih polutanata u sedimentu i vodi dominantno su kontrolisane mehanizmima gradijentne razmene voda-sediment, što ima značajnu ulogu u kontroli regionalnog i globalnog transporta i redistribucije LOP. Molekuli u dugom vremenskom periodu konstantno kruže između vode, biotskog matriksa i sedimenta težeći uspostavljanju dinamičke ravnoteže između navedenih odeljaka životne sredine. Jedan od načina definisanja ravnoteže koja se u dvofaznom sistemu voda-sediment uspostavlja, jeste princip koeficijenta raspodele. Ravnotežne koncentracije polutanata u vodi direktno utiču na akumulaciju LOP jedinjenja u živim organizmima.

Koncentracija polutanata u sistemu voda-sediment zavisi od unete količine jedinjenja u akvatičnu sredinu, kao i od procesa koji se odvijaju unutar sredine. Fizičko-hemijske karakteristike jedinjenja definišu afinitet molekula ka svakoj od faza na osnovu čega se transportnim mehanizmima raspodeljuju. Nakon raspodele u svakom medijumu nastupaju transformacioni procesi koji fizički ili hemijski menjaju polutante u oblike manje, jednake ili veće toksičnosti. Transformacioni procesi se odvijaju brzinom koja je specifična za svaku komponentu i svaku sredinu. Suma ovih procesa i interakcije određuju sudbinu u sredini i konsekventnu izloženost biote toksičnim polutantima (Slika 4.1.).



Slika 4.1. Konceptualni prikaz kretanja kontaminacije u sedimentu (Mayer i sar., 2014)

Ponašanje organskih polutanata u sistemu voda-sediment je uglavnom uslovljeno fizičkim i hemijskim osobinama tih jedinjenja i kompleksnim procesima, od kojih su najvažniji sorpcija i raspodela (USEPA, 2004).

Adsorpcioni proces predstavlja najvažniji interakcioni fenomen voda-sediment kojim površina čvrste faze sedimenta utiče na sudbinu organskih polutanata. Aktivna površina kontroliše kvantitet slobodnih organskih jedinjenja u rastvoru i tako određuje koncentraciju, mobilnost i biodostupnost. Intenzitet adsorpcije zavisi od sastava, teksture, strukture i poroznosti sedimenta, sadržaja organske materije, vlage, kao i varijabilnosti istih veličina. Fizičko-hemijske karakteristike organskih polutanata definišu tipologiju i intenzitet procesa adsorpcije. Isparljivost organskih jedinjenja, rastvorljivost u vodi, polarnost i distribucija naelektrisanja kontrolišu proces razmene voda-sediment. Uticaj volumena i stereohemijskih karakteristika molekula na distribuciju između dve faze je izuzetno važan. Temperatura, fundamentalno uslovljava particiju LOP između čvrste i tečne faze i tako diktira relativni i apsolutni značaj različitih mehanizama sorpcije/desorpcije. Svi navedeni parametri složenog multikomponentnog heterogenog akvatičnog sistema utiču i na tip adsorpcije koji će se odviti između polutanta i čvrste čestice sedimenta (fizersorpcija ili hemisorpcija). Jednom adsorbovan, organski polutant može biti lako desorbovan, delimično desorbovan ili nedorbovan uopšte (Aboul-Kassim i Simoneit, 2001).

Sorpciono-desorpcioni transformacioni mehanizmi, kao deo hemodinamike organskih polutanata, nastaju usled narušavanja ravnoteže uspostavljene u sistemu. Transformacioni proces označava promenu u ciljanom organskom polutantu, usled dodavanja i/ili uklanjanja funkcionalne grupe, pregrupisanja, razlaganja ili stvaranja novih veza. Sorpciono-desorpcioni transformacioni proces nije uvek i degradacioni proces, ali je često korak pred degradaciju, jer potencijalno predstavlja modifikaciju ciljanog polutanta pre njegove konačne mineralizacije (Aboul-Kassim i Simoneit, 2001). Sorpciono-desorpcioni mehanizam je dominantan transformacioni proces koji se odigrava na granici faza. Većina transformacija i reakcija polutanata koje se odigravaju u vodenoj fazi odigravaju se na faznim prelazima, kao što je vazduh-voda ili voda-sediment. Sorpcija na čvrstoj fazi može promeniti konfiguraciju ili energetski status molekula organskog polutanta i dovesti do zaustavljanja odigravanja reakcija. Fizički ili hemijski proces adsorpcije organskog polutanta na površini čvrste faze često prouzrokuje promene u konformaciji i rasporedu veza na adsorbovanim vrstama. Takve promene mogu povećati brzinu reakcije i tako se smatrati katalitičkim uticajem (Ko i sar., 2003).

Nekoliko tipova sorpcionih mehanizama često se odigravaju simultano u adsorptivnim interakcijama na dodiru voda-sediment. Smatra se da su najčešći jonsko vezivanje, vodonične veze i Van der Walsove interakcije, mada su mogući i elektron donorski-elektron akceptorski proces, kovalentno vezivanje (hemijski ili enzimski posredovan) i hidrofobno vezivanje (Aboul-Kassim i Simoneit, 2001).

Procesi raspodele polutanata dešavaju se između vode i čvrste faze sedimenta, ali i između različitih čvrstih frakcija sedimenta. Naime, istraživanja su pokazala da se organski polutanti ne ponašaju u vodenim sistemima strogo onako kako se može predvideti na osnovu koeficijenta raspodele oktanol-voda, već da se često javlja interferencijski uticaj specifičnih karakteristika prirodne ili antropogene organske i neorganske materije u čvrstoj fazi.

U sedimentu, pretpostavlja se da je particija nepolarnih organskih jedinjenja između organskog ugljenika i porne vode u ravnoteži. Fugacitet (aktivnost jedinjenja) pri uspostavljenju ravnoteži u svakoj fazi je jednak. Fugacitet matematički opisuje brzine kojima jedinjenja difunduju ili se transportuju između faza. Pretpostavlja se da organizmi u sedimentu primaju ekvivalentnu ekspoziciju polutanta najčešće iz vode ili iz bilo koje uravnotežene faze. Načini ekspozicije organizama mogu uključivati pornu vodu (respiracija), organski ugljenik u sedimentu (ingestija), organizme u sedimentu (ingestija) ili kombinaciju navedenih ekspozicija.

Pristup ravnotežne raspodele koristi teoriju raspodele da bi povezo koncentracije u sedimentu po suvoj masi pojedinog jedinjenja koje izaziva negativan biološki efekat sa ekvivalentnom koncentracijom slobodnog jedinjenja u pornoj vodi i koncentracijom sorbovanom za organski ugljenik i sulfide u sedimentu (USEPA, 2004; Van Der Kooij i sar., 2001). Procesi koji pokreću raspodelu polutanata između sedimenta, porne vode i biote bolje su proučeni za određene grupe jedinjenja u odnosu na ukupno antropogeno zagađenje. Raspodela LP&EoP između sedimenta i porne vode visoko koreliše sa sadržajem organskog ugljenika u sedimentu.

Teorija raspodele testiranjem je potvrđena samo za LOP koji imaju oktanol-voda koeficijent raspodele (K_{ow}) između 3,8 i 5,3. Mehanizmi koji kontrolišu raspodelu nepolarnih organskih jedinjenja sa opsegom $2,0 < \log K_{ow} < 5,5$ u sedimentu i efekti njihove toksičnosti na bentične organizme za sada su slabo poznati. Iz tog razloga, model ravnotežne raspodele ne može sa dovoljnom sigurnošću da se koristi za predikciju bioloških efekata navedene grupe jedinjenja.

Prema EPA smernicama (2004) ravnotežni model particije LOP u sedimentu primenjuje se jer omogućuje predikciju koncentracije polutanata u sedimentu koje štite bentosne akvatične organizme od direktne toksičnosti izazvane prisustvom polutanta (ili više kontaminanata u slučaju kada se nalaze u grupi sa PAHs). Dominantna faza sorpcije LOP na česticama sedimenta jeste organski ugljenik, u slučaju sedimenata gde je frakcija organskog ugljenika (f_{oc}) veća od 0,2 %. Kada je f_{oc} manja od 0,2 %, drugi faktori, kao što su veličina čestica i sorpcija na neorganske mineralne frakcije dobijaju značajniju ulogu u pomenutom procesu.

Koeficijent raspodele jedinjenja između intersticijalne vode i organskog ugljenika sedimenta definisana je koeficijentom raspodele jedinjenja između sedimenta i porne vode, (K_{sw} [L/kg]) što je jednako sadržaju organskog ugljenika (f_{oc}) pomnoženog sa koeficijentom raspodele organskog jedinjenja između organskog ugljenika i vode (K_{oc}).

$$K_{sw} = f_{oc} K_{oc} \quad (4.1)$$

K_{sw} je odnos koncentracije jedinjenja u sedimentu i slobodne rastvorene koncentracije jedinjenja u pornoj vodi.

$$K_{sw} = C_s / C_w \quad (4.2)$$

U tom slučaju, koncentracija jedinjenja u česticama sedimenta (C_s) jednaka je proizvodu rastvorene koncentracije jedinjenje u pornoj vodi (C_w), sadržaja organskog ugljenika u sedimentu (f_{oc}) i K_{oc} kada je f_{oc} veće od 0,2 % (USEPA, 2004):

$$C_s = C_w f_{oc} K_{oc} \quad (4.3)$$

Prema preporukama EPA (2004) rastvorene koncentracije jedinjenja u pornoj vodi potrebno je izvesti iz koncentracija koje imaju hronično ili akutno dejstvo definisano u EPA-nim kriterijumima za kvalitet voda. Akutne i hronične vrednosti za koncentracione nivoe polutanata za slatke i slane vode baziraju se na rezultatima laboratorijskih testova koji su realizovani u cilju procene toksičnosti pojedinih jedinjenja u vodi za veliki broj akvatičnih organizama i predstavljaju nivoe ispod kojih negativni efekti se ne očekuju (USEPA, 2004).

Prednost ovog pristupa je da vrednosti K_{oc} mogu biti blisko povezane sa K_{ow} i rastvorljivošću u vodi, omogućavajući tako procenu K_{oc} koje nisu eksperimentalno određene. Dobre linearne korelacije između K_{oc} i K_{ow} određene su za velik broj nepolarnih organskih jedinjenja, uključujući pesticide, fenole, PCBs PAHs i halogenovane alkane i benzene, za različite tipove sedimenta. Korelacija između koeficijenta raspodele K_{oc} i koeficijenta raspodele jedinjenja oktanol-voda (K_{ow}) definisana je sledećom jednačinom (USEPA, 2004):

$$\log K_{oc} = 0,00028 + 0,983 (\log K_{ow}) \quad (4.4)$$

Na taj način koeficijent raspodele oktanol-voda svakog polutanta može predikтовati verovatnoću kojom će se polutanat „kompleksirati“ ili sorbovati na organski ugljenik. Ovako definisan koeficijent raspodele K_{oc} , normalizovan na sadržaj organskog ugljenika, trebao bi da predstavlja konstantu za ispitivano jedinjenje, odnosno trebao bi da predstavlja karakteristiku samog jedinjenja i ima iste vrednosti za jedinjenje na sedimentima sa različitim sadržajem organske materije. Međutim, postoje izvesne razlike u koeficijentima raspodele K_{oc} eksperimentalno određenim za različite sedimente, pa čak i za sedimente sa istim sadržajem organske materije, što ukazuje na to da, ne samo kvantitet, veći kvalitet organske materije, utiče na raspodelu organskih jedinjenja u sistemu voda-sediment (Tričković, 2009). Takođe, normalizacija koncentracije polutanata u suvoj materiji sedimenta na sadržaj organskog ugljenika adekvatna je za procenu kao i koncentracija polutanta u intersticijalnoj vodi, iz tog razloga što organski ugljenik sedimenta može takođe da veže jedinjenje i utiče na njegovu biodostupnost i toksičnost.

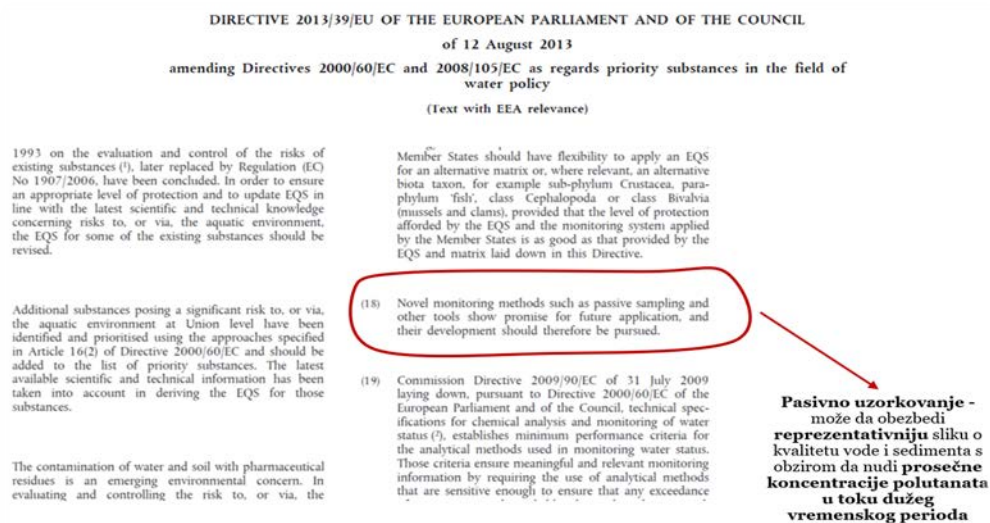
V

**ALTERNATIVNA
METODOLOGIJA
MONITORINGA
MEDIJUMA ŽIVOTNE
SREDINE**

Sadašnja praksa monitoringa zagađujućih materija u sedimentu i površinskim vodama podrazumeva uzorkovanje na licu mesta (boca/zahvat) i laboratorijske analize. Osnovni nedostaci konvencionalnih metoda uzorkovanja jesu ekonomski troškovi (radna snaga/transport), rezultati koji daju praktično samo "snimak" zagađenja u trenutku uzorkovanja, nereprezentativnost rezultata (u slučajevima kada nivo zagađenja osciluje), često se ne postigne potrebna osetljivost tokom analitičkog postupka (Turk, 2009). Kako bi se prevazišli navedeni problemi, pojavila se potreba za razvojem i implementacijom alternativnih metoda uzorkovanja. Jedna od najsavremenijih alternativnih tehnika je pasivna metodologija uzorkovanja.

Pasivno uzorkovanje je savremena tehnika za vremenski integrisana merenja koncentracionih nivoa zagađujućih materija prisutnih u različitim medijumima životne sredine, vazduhu, vodi i sedimentu, izuzetno pogodna za različite tipove monitoringa. Poslednjih decenija, različiti tipovi pasivnih uzorkivača predmet su fundamentalnih, razvojnih i primenjenih istraživanja u okviru velikog broja interdisciplinarnih studija. Rezultatima fundamentalnih istraživanja postižu se nova i proširuju postojeća znanja o fenomenima transporta polutanata između medijuma pasivnog uzorkivača i okolnog fluida (Vrana i sar., 2018). Razvojnim procesima usavršava se tehnika uzorkovanja i unapređuju konstruktivne performanse samih uređaja, dok monitoring programi širom Evrope uvode pasivnu metodologiju u oblasti u kojima do sada nije bila praktično primenjena.

Pasivno uzorkovanje predstavlja metodu koja svojim osnovnim karakteristikama pruža niz prednosti, kako u analitičkim tako i u praktičnim okvirima istraživačkog rada. Osnovne karakteristike metode uzorkovanja su jednostavna konstrukcija uređaja, niska cena, tehnička jednostavnost u radu, mogućnost kontinualnog rada tokom dužeg vremenskog perioda kao i da pasivnim uzorkivačima za rad nije potrebna električna energija. Danas, ovi uređaji predstavljaju deo razvojne strategije monitoringa velikog broja prioritetnih, perzistentnih i emergentnih supstanci (Miege i sar., 2015; Vrana i sar., 2018).



Slika 5.1. Direktiva 2013/39/EU o pasivnom uzorkovanju

U okviru eksperimentalnog istraživačkog rada, metodologija pasivnog uzorkovanja primenjuje se istovremeno kao komparativna i alternativna metoda konvencionalnoj aktivnoj metodologiji. Podaci dobijeni ovim načinom uzorkovanja pružaju informacije o dugotrajnoj kontaminaciji vodenih ekosistema određenim prioritetnim, perzistentnim i emergentnim supstancama, verifikaciju rezultata dobijenih aktivnim uzorkivačima, komparaciju visine koncentracionih nivoa na velikom broju prostorno udaljenih tačaka kao i novu mogućnost "large scale" monitoringa. Razvijeni za „in-situ“ laboratorijska merenja, pasivni ili "difuzioni" uzorkivači (*eng. Passive Sampler, PAS*) pogodni su za uzorkovanje zagađujućih materija u vodenim ekosistemima prisutnih u vodi i sedimentnim porama. Akumulacija jedinjenja u medijumu uzorkivača odvija se u periodu od nekoliko dana do nekoliko nedelja (Vrana i sar., 2015).

Nakon uzorkovanja, zagađujuće supstance akumulirane u medijumu uzorkivača se ekstrahuju i određenim analitičkim postupkom kvantifikuju. Dobijeni rezultati daju podatke o prosečnim koncentracionim nivoima polutanta u vodi.

Pasivni uzorkivači se mogu primenjivati u većini akvatičnih sistema (slatkih i slanih), kao i u okviru tretmana vode, gde su pogodni za monitoring čitavog ciklusa obrade, čak i u udaljenim područjima sa minimalnom infrastrukturom. Pasivno uzorkovanje ima primenu i u segmentu ekstrakcije sedimenta, omogućujući procenu stepena kontaminacije vode u sedimentnim porama i biodostupnih koncentracija polutanata u sedimentnim sistemima (Turk, 2009).

Ranija istraživanja su bila uglavnom fokusirana na primenu pasivnih uzorkivača za nepolarna i mono-polarna jedinjenja, kao što su PCBs, PAHs, hlorovani rastvarači ili hlorovani pesticidi, kao što su DDT ili lindan. U poslednje vreme više pažnje se posvećuje savremenim polufunkcionalnim i često jonizujućim pesticidima, biocidima, lekovima i proizvodima za ličnu negu. Trenutno postoji nedovoljno podataka o sudbini i efektima hemikalija kada se ispuste u životnu sredinu, bilo kao komercijalni proizvodi ili slučajno (Miloradov i sar., 2014b). Iako je većina navedenih jedinjenja u okruženju prisutna u vrlo niskim koncentracijama, mnoga od njih imaju veliki ekotoksikološki značaj, posebno u slučaju kada su prisutna kao sastavni elementi kompleksnih smeša (Kukučka i sar., 2015) i delovanja u dužem vremenskom periodu, te je njihova kvantifikacija u različitim medijumima od presudnog značaja. Za mnoge zagađujuće materije izuzetno je važno dobro razumevanje procesa kojima LOP podležu u životnoj sredini - sorpcija i particija između čvrste i tečne faze, formiranje kompleksa u rastvorima, abiotske i biološke transformacije i sl. Iz tog razloga, adekvatno i efikasno uzorkovanje, kao i odgovarajuće instrumentalne analitičke metode od esencijalnog su značaja za dobijanje relevantnih podataka o koncentracijama, specifikumima i sudbini ispitivanih supstanci u akvatičnim ekosistemima.

Pasivno uzorkovanje je tehnika koja se relativno jednostavno primenjuje za monitoring sedimenta, bazirana na uzorkivačima koji često sadrže pojedinačne polimerne sorbcione medijume. Pasivni uzorkivači doprinose i porastu stepena senzitivnosti kasnijih analitičkih metoda, s obzirom na to da se unutar polimernog sorpcionog medijuma vrši pre-koncentrovanje i čuvanje analita. Za razliku od mnogih konvencionalnih metoda, to omogućuje povećanje stepena osetljivosti za širok opseg komponenata i poboljšanje stabilnosti analita unutar uzorka, bez dodatnih tretmana (podešavanja pH vrednosti, itd.).

U nekim slučajevima, primena pasivnih uzorkivača omogućuje smanjenje ili čak potpunu eliminaciju upotrebe velikih količina određenih ekstrakcionih rastvarača.

5.1 Pasivna metodologija uzorkovanja sedimenta

Pasivne metode uzorkovanja (eng. *Passive Sampling Methods*, PSM) omogućuju kvantifikaciju slobodnih rastvorenih koncentracija (C_w) organskih polutanata u vodi čak i u kompleksnim matriksima kao što je sediment. Slobodne rastvorene koncentracije su direktno povezane sa hemijskom aktivnošću polutanata koje pokreću spontane procese uključujući usvajanje od strane bentosnih organizama putem difuzije i razmenu između različitih slojeva vodene kolone. Iz tog razloga C_w obezbeđuju relevantnije metričke doze od ukupnih koncentracija u sedimentu. U novije vreme razvoj pasivnih uzorkivača značajno je unapredio mogućnost detekcije i kvantifikacije čak i vrlo niskih koncentracionih nivoa C_w . Primena pasivnih uzorkivača za monitoring sedimenta češće se primenjuje u ravnotežnom režimu gde su slobodne rastvorene koncentracije u sedimentu u dobroj korelaciji sa izmerenim koncentracijama u uzorkivaču, baziranoj na koeficijentima particije specifičnim za svaki analit. Na taj način ravnotežni uslovi mogu se obezbediti merenjem vremenskih serija ili sekvencijalno primenom pasivnih uzorkivača sa različitim odnosima između spoljašnje površine i ukune zapremine. Uzorkovanje u kinetičkom režimu je takođe moguće i generalno uključuje primenu referentnih komponenata za kalibraciju. Na osnovu dosadašnjih istraživanja lipofilnih organskih polutanata zaključeno je da C_{free} omogućuje direktnu procenu:

1. Razmene polutanata i ravnotežni status između sedimenta i okolnog akvatičnog medijuma
2. Bioakumulacije bentosnih organizama
3. Potencijalno toksično dejstvo jedinjenja na bentosne organizme.

Upotreba PSM za merenje slobodnih rastvorenih koncentracija obezbeđuje unapređenu osnovu za razumevanje mehanizama sudbine i transportnih procesa u sedimentu i potencijalno značajno unapređuje procenu rizika i menadžment LOP u kontaminiranim sedimentima.

5.1.1. Ravnotežni režim pasivne metodologije uzorkovanja (MR-EPS metoda)

Koncentracija slobodna rastvorenih lipofilnih kontaminanata u pornoj vodi sedimenta (C_w) se pokazala kao dobar prediktor za određivanje koncentracije u bentosnim organizmima. Drugi parametar relevantan za raspoloživost kontaminanata unetih od strane organizma u sediment je tzv. dostupna ili potencijalno oslobođena koncentracija u sedimentu (C_{As}). Za sisteme koji prate teoriju ravnotežne particije, Raichemberg i Mayer (2006) koriste dva parametra: (1) hemijsku aktivnost jedinjenja i (2) dostupnost kako bi se objasnila bioraspoloživost. Razlika u hemijskoj aktivnosti predstavlja pokretačku snagu za

transport kontaminanata između dve heterogene faze. Slobodna rastvorena koncentracija u vodenoj fazi je direktno proporcionalna hemijskoj aktivnosti (Smedes i sar., 2013).

Dostupnost se može definisati kao koncentracija LOP u čvrstim materijama sedimenta koje su mobilne i raspoložive za razmenu sa vodenom fazom. Dostupne koncentracije u sedimentima su mnogo manje od ukupnih koncentracija, jer pored amorfnog organskog ugljenika, sediment takođe može da sadrži i druge vrste ugljenika, kao što su fragmenti uglja i čađ, koji imaju mnogo izražajnije osobine sorpcije. U analitičkom smislu, dostupnost se može kvantifikovati određivanjem koncentracije koja se „ispušta“ iz sedimenta prilikom potpune ekstrakcije gde je na krajnjoj tački procesa slobodno rastvorena koncentracija organskih polutanata u pornoj vodi (C_w) jednaka nuli ili zanemarljivo mala u odnosu na početne C_w . Ukoliko je C_w nula, koncentracija analita je uvek prisutna u sedimentu i definiše se kao nedostupna („nepristupačna“) koncentracija. Razlog nedostupnosti je taj što je analit blokiran za oslobađanje (npr. inkorporirana u kristalnu strukturu) ili zato što je vremenska skala za oslobađanje izuzetno duga. Ekstrakcija sa Tenaks-om se često primenjuje za procenu frakcija koja se lako otpuštaju u vodenoj fazi, ali ovaj metod ne daje početnu koncentraciju u pornoj vodi.

Određivanje C_w hidrofobnih organskih jedinjenja u uzorcima vode (aktivnim uzorkovanjem) je često povezana sa problemima nepotpunih faza („nedovršenog“) razdvajanja između vezanih čestica i rastvorenog analita i adsorpcije na instrumentima za uzorkovanje kao što su filteri i staklene boce. Ovi efekti su još izraženiji za pornu vodu, čak i ukoliko bi bilo moguće pribaviti velike količine porne vode neophodne za zadovoljavajuću detekciju analita. Alternativa je primena pasivnih uzorkivača, koji akumuliraju jedinjenja uglavnom preko vodene faze. Kada se postigne ravnoteža, C_w se može proceniti kroz uzorkivač-voda particioni koeficijent (eng. *sampler-water partition coefficient*, K_{pw}) i izmerene koncentracije u uzorkivaču (C_p). Pasivno uzorkovanje, radi procene C_w u suspenzijama sedimenta, se zasniva na mikro-ekstrakciji u čvrstoj fazi (eng. *solid phase micro-extraction*, SPME) upotrebom vlakana obloženih sa polidimetilsiloksanom (PDMS) ili upotrebom trakastih polimernih uzorkivača, kao što su polioksimetilen (POM) i polietilen niske gustine (LDPE) ili silikonska guma (eng. *silica rubber*, SR), koja je korišćena za potrebe istraživanja u okviru doktorske disertacije.

Poznato je da različiti odnosi uzorkivača-sedimenta, stvaraju različite nivoe iskorištavanja ove dve faze, što omogućava procenu početne, neiskorištene koncentracije u pornoj vodi (niski uzorkivač-sediment odnos), kao i dostupne koncentracije u sedimentu (visoki uzorkivač-sediment odnos).

Za razvoj modela razmene uzorkivač-sediment, definiše se dostupna koncentracija kontaminanata u sedimentu (C_{AS}) koja prati linearnu sorpcionu izotermu. Koncentracija u pornoj vodi može se izraziti kao:

$$C_w = \frac{C_{AS}}{K_{ASW}} \quad (5.1)$$

gde je K_{ASW} (L/kg) particioni koeficijent voda-sediment u dostupanom delu. Dodatak polimernog uzorkivača rezultira smanjenjem vrednosti C_{AS} i C_w . Kada se uspostavi ravnoteža, kontaminant se distribuira prema:

$$\frac{N_p}{N_{AS,0}} = \frac{m_p K_{pw}}{m_s K_{ASW} + m_p K_{pw}} \quad (5.2)$$

Gde je:

N_p je količina kontaminanta u uzorkivaču,

$N_{AS,0}$ je početna vrednost količine kontaminanta u dostupnom delu sedimenta,

m_p i m_s su mase uzorkivača i sedimenta, respektivno (kg) i

K_{pw} je particioni koeficijent uzorkivač-vode (L/kg).

Proizvod mase i particionog koeficijenta (npr. $m_p K_{ow}$) ima jedinicu zapremine i može se tumačiti kao ekvivalent zapremine vode koja sadrži istu količinu kontaminanta kao i masa polimera. Brojilac na desnoj strani jednačine (5.2) predstavlja ekvivalentnu zapreminu vode za uzorkivač, dok imenilac predstavlja ekvivalentnu zapreminu vode za uzorkivač i sediment zajedno. Vodena faza nije uključena u imenilac zbog zanemarljivog kapaciteta u poređenju sa drugim segmentima. Količine sa leve strane jednačine mogu se konvertovati u koncentracije zamenom $N_p = m_p C_p$, $N_{AS,0} = m_s C_{AS,0}$, gde je C_p koncentracija u polimeru i $C_{AS,0}$ je početna dostupna koncentracija u sedimentu. Iz jednačine 5.1., može se izraziti $K_{ASW} = C_{AS,0}/C_{w,0}$, gde je $C_{w,0}$ koncentracija u pornoj vodi pre ekspozicije. Uvođenjem u jednačini 5.2 i preuređivanjem dobija se:

$$C_p = \frac{1}{\frac{1}{C_{w,0} K_{pw}} + \frac{m_p}{m_s C_{AS,0}}} \quad (5.3)$$

Jednačina 5.3 pokazuje da je C_p najveća kada je odnos m_p/m_s najniži i obrnuto. Zanemarljivo iskorištavanje dešava se kada $m_p/m_s \rightarrow 0$. U ovom slučaju, $C_p = K_{pw} C_{w,0}$. Maksimalno iskorištavanje javlja se kada $m_p/m_s \rightarrow \infty$. U ovom slučaju, $m_p C_p = m_s C_{AS,0}$ i sve dostupne komponente se prenose na polimere. $C_{w,0}$ i $C_{AS,0}$ mogu se proceniti uvođenjem C_p u funkciji od m_p/m_s korišćenjem regresije temeljene na kriterijumu nelinearnih najmanjih kvadrata (NLS). Jednačina 5.3 može da se predstavi kao:

$$\frac{1}{C_p} = \frac{1}{C_{w,0} K_{pw}} + \frac{m_p}{m_s C_{AS,0}} \quad (5.4)$$

nakon čega se $C_{w,0}$ i $C_{AS,0}$ mogu dobiti linearnom regresijom. Međutim, linearna regresija će biti otežana u ovom slučaju, jer recipročna vrednost najvećeg C_p ima najmanji uticaj na ishod regresije (Smedes i sar., 2013).

Ravnotežni model distribucije (jednačina 5.2) može biti korišćen kako bi se predstavio uzorkivač-sedimet odnos i na taj način se dobili nivoi deplecije (iscrpljenja i smanjenja količine polutanta u sedimentu, D) u čitavom opsegu (od niskog do visokog). Usvajanjem odnosa prema Karickhoff (1979), K_{sw} može biti aproksimirano sa $0,63 f_{oc} K_{ow}$, gde f_{oc} predstavlja sadržaj organskog ugljenika u sediment. Uvođenjem pomenutog u jednačinu 5.2 i preuređivanjem, maseni odnosi uzorkivač-sedimet mogu biti izračunati za trenutno D pri jednakim odnosima $N_p/N_{s,0}$ korišćenjem formule (Smedes, i sar., 2013):

$$\frac{m_P}{m_S} = \frac{0,63 K_{OW} f_{OC}}{K_{PW} (1/D - 1)} \quad (5.5)$$

Gde je:

m_P/m_S je odnos mase uzorkovača i mase suvog sedimenta,

f_{OC} je frakcija organskog ugljenika u sedimentu,

K_{OW} i K_{PW} su koeficijenti oktanol-voda i polimer-voda, respektivno.

Proizvod od 0,63 i K_{OW} je koeficijent raspodele organskog ugljika i vode (K_{OC}) (Karickhoff, i sar., 1979).

Pretpostavka da je K_{OC} u istom opsegu kao K_{PW} pojednostavljuje jednačinu 5.5:

$$\frac{m_P}{m_S} = \frac{f_{OC}}{(1/D - 1)} \quad (5.6)$$

U idealnom slučaju, multi-odnosi prilikom pasivnog uzorkovanja (MR-PS) bili bi primenjeni za set D vrednosti u opsegu od 0,1 do 0,9. Postavljanje uslova prema opsegu, tj. odabira dva različita masena odnosa pri veoma niskom D opsegu, će dovesti do uspostavljanja ravnoteže (Smedes, i sar., 2013).

VI

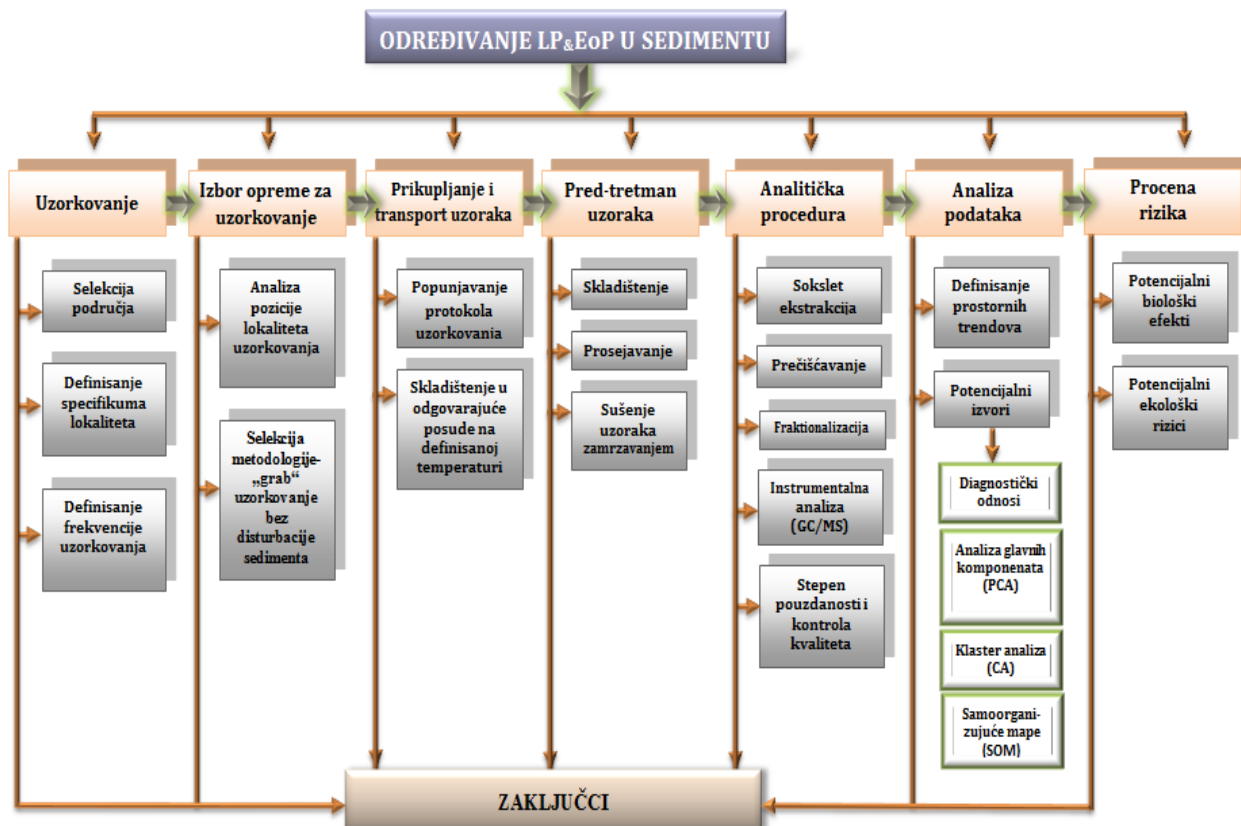
MATERIJAL I METOD

Akvatične sredine su složeni višekomponentni sistemi za čije izučavanje je potreban multidisciplinarni pristup, zasnovan na sistemskom interdisciplinarnom pristupu i uključuje primenu, principe i metode hemije, fizike, geologije, hidrologije, meteorologije, matematike i drugih nauka, da bi se rešili problemi koji su u osnovi zaštite životne sredine.

U okviru doktorske disertacije proučavan je sediment dunavskog rečnog sliva na teritoriji Republike Srbije. Kao jedna od najznačajnijih reka u Evropi, reka Dunav protiče kroz ili pored deset obalskih država, od kojih je jedna i naša zemlja, što je čini najznačajnijom međunarodnom rekam na svetu. Svojim tokom dužine 2857 km, Dunav zauzima trideset treće mesto u svetu i drugo u Evropi. Dunavski bazen predstavlja stanište za preko 2000 biljnih i više od 5000 životinskih vrsta. Od primarnog značaja za ispitivano geografsko podneblje su padavine, količine, godišnji raspored, oblik i intenziteta izlučivanja. Na režim reke Dunava najizraženiji uticaj imaju klimatske prilike u Alpima, pomoću kojih Dunav sakuplja najveću količinu vode. Pored klimatskih faktora, izražen uticaj na režim reke imaju i reljef, geološki i pedološki sastav, koeficijent pošumljenosti sliva, gustina rečne mreže i oblik sliva. Posebno je značajna korelacija uticaja više različitih faktora. Izuzetno visoki vodostaji Dunava, dešavaju se, posle dugih, hladnih i snegom bogatih zima. Vodni režim Dunava posledica je različitih prirodnih (klimatske prilike, padavine i temperature, odnosno isparavanje), ali i kontinualnih antropogenih faktora, stoga je kontrola kontaminacije neophodna za održivo korišćenje i zaštitu celokupnog ekosistema.

Procena stanja kvaliteta sistema voda-sediment zahteva praćenje širokog spektra fizičkih, hemijskih i bioloških parametara. Uobičajena procedura podrazumeva uzorkovanje na većem broju mernih stanica pri čemu se analizira različit broj parametara. Stoga je za procenu kvaliteta sedimenta vodnih tela potrebna kompleksna baza podataka. Podaci dobijeni analizom parametara kvaliteta sistema sediment/voda pružaju informacije o nivou kontaminacije vodnog tela. Klasifikacija, modelovanje i tumačenje podataka sprovedenog monitoringa predstavljaju najvažnije korake u postupku procene kvaliteta sedimenta. Poseban problem kod monitoringa kvaliteta sedimenta je kompleksnost povezana sa analizom velikog broja promenljivih parametara i visoka varijabilnost istih, usled antropogenih i prirodnih uticaja.

Dijagram toka istraživačkog postupka prikazan je na Slici 6.1. Eksperimentalni deo realizovanog istraživačkog postupka obuhvatao je mapiranje referentnih lokaliteta na toku reke Dunav u Srbiji, selekciju adekvatnih metodologija uzorkovanja sedimenta, kolektovanje reprezentativnih uzoraka medijuma, izbor adekvatne analitičke metode, detekciju i kvantifikaciju selektovanih polutanata, pripremu rezultata za statističku obradu podataka, kao i analizu uticaja koje LP&EoP imaju na biotske matrikse u akvatičnim sistemima.

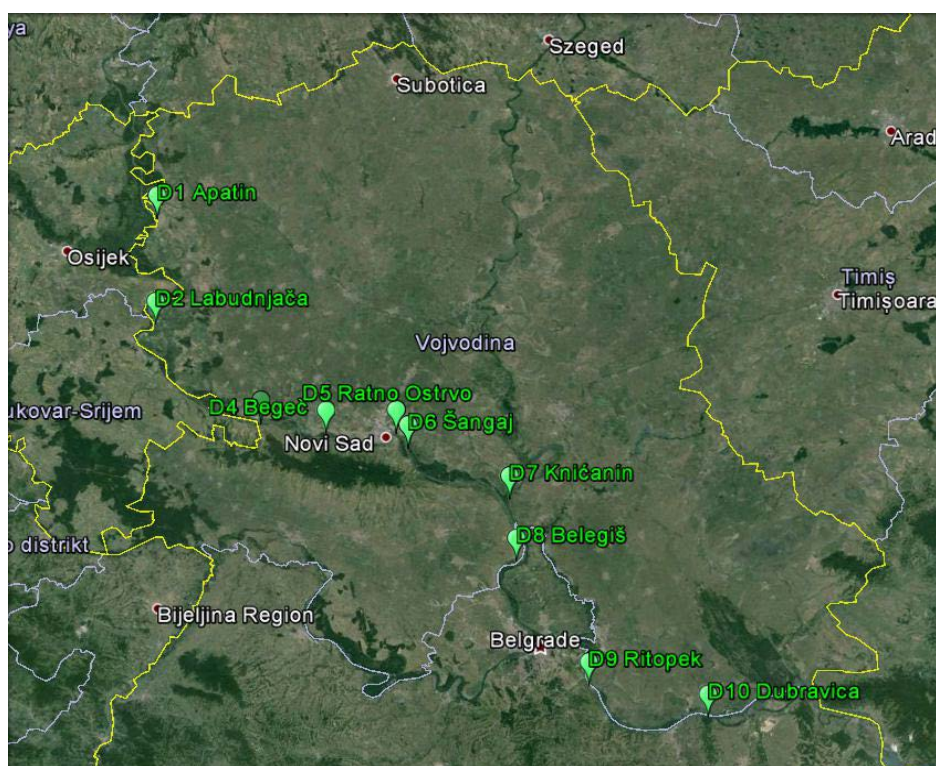
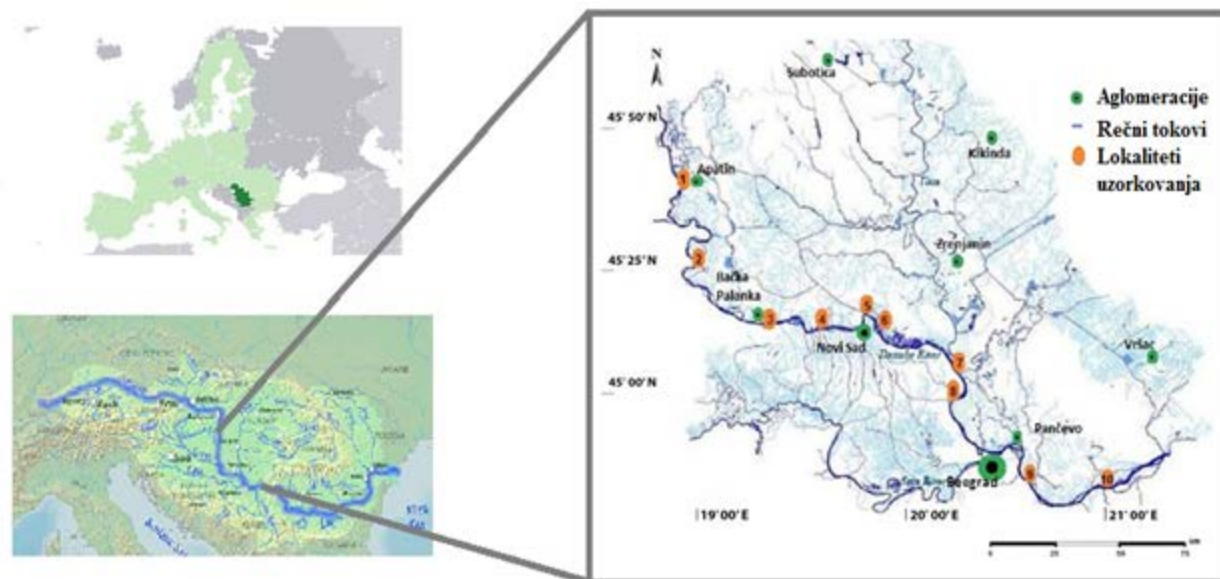


Slika 6.1. Dijagram toka istraživačkog postupka

6.1. Lokaliteti uzorkovanja

Osnovni kriterijum koji je primenjen za selekciju reprezentativnih lokaliteta uzorkovanja bio je u skladu sa Smernicama za zajedničku strategiju implementacije (eng. *Common Implementation Strategy Guidance documents No. 7* [EC, 2003] i *No. 25* [EC, 2009]) razvijen od država članica EU, Norveške i Evropske komisije kao podrška implementaciji Direktive 2000/60/EC. Ovakav pristup podrazumeva prethodnu analizu hidroloških i morfoloških karakteristika terena, kao i pregled potencijalnih izvora zagađenja.

Na osnovu propisanih smernica, tokom novembra 2012. godine sakupljeno je 10 kompozitnih uzoraka sedimenta sa 10 lokaliteteta (Slika 6.2.) koji su procenjeni kao reprezentativne tačke vodnog toka reke Dunav kroz Srbiju. Osnovni podaci selektovanih lokaliteta prikazani su u Tabeli 6.1., dok su meteorološki uslovi, zabeleženi na terenu i dobijeni od Republičkog hidrometeorološkog zavoda, prikazani u Tabeli 6.2.



Slika 6.2. Lokaliteti uzorkovanja

S obzorom na to da pritoke često imaju drugačiji hemijski sastav površinske vode i različit sastav/strukturu suspendovanih materija u odnosu na glavni recipijent, receptorne vode bile su uzorkovane nizvodno, na mestu gde je postignuto mešanje.

Pozicije postrojenja hemijske, prehrambene, metalne, cementne i tekstilne industrije, rafinerija, termoelektrana (TE-TO), kontrolisanih i nekontrolisanih deponija, emitera izduvni gasova, kao i obradivih poljoprivrednih površina na teritoriji AP Vojvodine, imale

su krucijalan značaj pri selekciji referentnih lokaliteta uzorkovanaj sedimenta. Na osnovu stepena kontaminacije registovanog u uzorcima sedimenta, planirana je procena dugogodišnjeg uticaja pojedinih industrijskih grana na status reke Dunav, kao i analiza potencijalnih toksikoloških efekata na akvatični svet. Pored izabranih reprezentativnih lokaliteta duž toka reke Dunav, okvir israživanja obuhvatio je i jednu referentnu tačku u cilju komparacije kontaminacije prisutne na definisanim lokalitetima sa jednim od najugroženijih područja koji je izložen dugogodišnjem negativnom antropogenom uticaju na teritoriji Republike Češke.

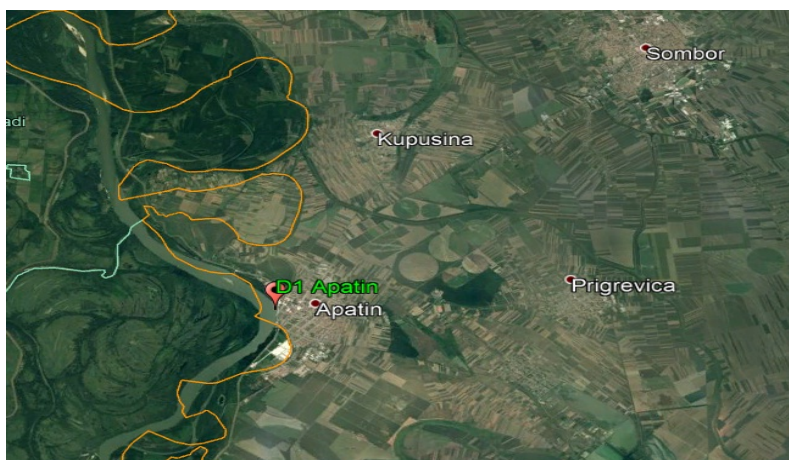
Tabela 6.1. Oznake i GPS koordinate lokaliteta uzorkovanja

Mesto uzorkovanja	Oznaka lokaliteta	GPS koordinate	Karakteristika lokaliteta
Apatin	D1	45°40'12,59" N 18°58'10,78" E	Urbana zona - stambena zona okružena industrijskom zonom, lokalnim putevima i "Robno-transportni centar Apatin"
Labudnjača	D2	45°25'12,63" N 19°01'54,25" E	Ruralna / industrijska zona - područje sa razvijenom poljoprivredom i u blizini hemijske industrije.
Neštin	D3	45°13'50,25" N 19°26'16,35" E	Ruralna zona- poljoprivredne površine okružen lokalnih puteva i stambenim kućama i zgradama
Begeč	D4	45°13'54,20" N 19°39'55,64" E	Ruralna / industrijska zona - stambena zona smeštena u neposrednoj blizini Beočinske cementare
Ratno ostrvo	D5	45°15'48,02" N 19°53'00,87" E	Urbana / industrijska zona – područje u blizi rafinerije i TE-TO
Šangaj	D6	45°14'08,33" N 19°55'35,65" E	Urbana zona - okružena industrijskom zonom, lokalnim putevima i obradivim poljoprivrednim zemljištem
Knićanin	D7	45°07'40,34" N 20°17'08,81" E	Ruralna / industrijska zona – ušće reke Tise u Dunav
Belegiš	D8	45°00'34,70" N 20°20'28,59" E	Ruralna / industrijska zona - područje sa razvijenom poljoprivredom
Ritopek	D9	44°44'39,99" N 20°38'32,66" E	Industrijska zona - područje koje se nalazi u blizini hemijske industrije i rafinerije
Dubravica	D10	44°42'49,35" N 21°02'35,85" E	Ruralna / industrijska zona - područje u blizini postrojenja za proizvodnju legura metala (gvožđe i čelik) i ušće reke Velike Morave u Dunav
Zlin, Češka	Z	49° 8'34,80"N 17°30'25,72"E	Ruralna / industrijska zona – dugogodišnji uticaj različitih izvora antropogene kontaminacije

Tabela 6.2. Meteorološki podaci tokom kampanje uzorkovanja

Mesto uzorkovanja	Oznaka lokaliteta	Kote Dunava (km)	Vodostaj (cm)	Nadmorska visina (m)	Temperatura vazduha (°C)	Temperatura vode (°C)
Apatin	D1	1401,9	282 (-5)	81	6,0	8,2
Labudnjača	D2	1354,5	274 (-4)	77	7,1	8,2
Neštin	D3	1294,0	283 (-8)	107	11,0	8,2
Begeč	D4	1275,5	301 (-10)	76	10,4	8,1
Ratno ostrvo	D5	1257,8	303 (-10)	75	9,8	8,0
Šangaj	D6	1245,2	300 (-10)	72	8,6	8,0
Knićanin	D7	1210,5	286 (-9)	71	5,0	7,6
Belegiš	D8	1196,0	295 (-9)	68	12,2	8,4
Ritopek	D9	1141,0	372 (-12)	134	10,2	8,2
Dubravica	D10	1102,9	514 (-10)	68	8,6	8,4

Apatin. Opština Apatin locirana je na području zapadne Bačke u severoistočnom delu AP Vojvodine (Slika 6.3.). Na osnovu površine od 333 km², svrstava se u grupu srednje velikih pokrajinskih centara sa razvijenom strukturom delatnosti i usluga. Prema podacima iz 2011. godine, broj stanovnika iznosi 28654. Zapadna granica opštine Apatin se na severu i severoistoku graniči sa teritorijom opštine Sombor, a na jugu i jugoistoku sa opštinom Odžaci. Centar opštine je grad Apatin.



Slika 6.3. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji opštine Apatin

Celokupna teritorija opštine Apatin, nalazi se na severnoj obali reke Dunav, na deonici od 42 km. Područje apatinske opštine odlikuje se lesnom terasom i aluvijalnom ravni (zapadni deo) kao osnovnim geomorfološkim celinama. Za bačku lesnu terasu (površine oko 3.500 km²) karakteristično je da samo na teritoriji današnjeg grada Apatina izlazi do glavnog toka reke Dunav i proteže se do aluvijalne ravni Dunava. Lesna terasa pretežno je formirana od barskog pretaloženog suvozemnog lesa i obuhvata 14741 ha, što je oko 42% područja apatinske opštine. Aluvijalna ravan, sastoji se iz rečne aluvijalne terase i 4 m niže

inundacione ravni (najniža ravan same aluvijalne ravni) reke Dunava. Prostire se na 58% teritorije opštine. Na površini aluvijalne terase dolazilo je česte do zadržavanja voda (atmosferskih ili izdanskih) u ostacima starih rečnih tokova. Brzina Dunav na ovom području iznosi 1,5-2,0 m/s. Severno i južno od Apatina Dunav teče sporo, i pri visokom vodostaju ponekad dolazi do promene i pomeranja korita, te reku u ovom delu karakterišu brojni i veoma razvijeni meandri, kako aktivni, tako i napušteni. Regulacijom reke Dunav i podizanjem sistema odbrambenih zemljanih nasipa, od glavnog rečnog toka odvojeni su mnogobrojni meandri i stvorene mrtvaje. Prosečna širina Dunava na apatinskom sektoru iznosi 750 m (pri vodostaju od 4,50 m), sa prosečnom dubinom od 15 m.

Pored prerađivačke industrije, koja je najznačajnija privredna delatnost Opštine („Apatinska pivara“- pivska industrija; „Dunav“ - industrija za preradu drveta i proizvodnju nameštaja; „Apatex DP“- tekstilna industrija; „Rapid“- proizvodnja građevinskog materijala- opeke), Apatin je poznat i po plodnom poljoprivrednom zemljištu (22.577 ha obradivih poljoprivrednih površina), povoljnim klimatskim uslovima i šumama. Poljoprivredu Opštine dominantno čini proizvodnja žitarica (pšenica, kukuruz) i industrijskog bilja (Strategija održivog razvoja opštine Apatin, 2009) gde se ističe poljoprivredni kombinat „Jedinstvo“ sa ukupnom površinom poljoprivrednog zemljišta u državnoj i privatnoj svojini od 7.079 ha, dok je od toga obradivo 5.896 ha. Pored razvijenog drumskog i železničkog saobraćaja, na teritoriji opštine Apatin nalazi se putničko teretno pristanište u zoni robno-transportnog centra na Dunavu, brodogradilište „Apatin“, kao i centar za servisno opsluživanje brodova i brodogradilišta. U ovoj zoni izgrađena je marina za prihvatanje sportskih plovila, a specifična je po tome da snabdeva plovila svim vrstama goriva (Strategija održivog razvoja opštine Apatin, 2009).

Na teritoriji Apatina postojalo je postrojenje za biološko prečišćavanje otpadnih voda koje je zbog nemogućnosti da primi povećane kapacitete biološkog opterećenje izgubilo projektnu funkciju. Novi kompleks izgrađen je 2016. godine koji je jednim delom namenjen za prečišćavanje otpadnih voda iz naselja (fekalnih i primarno prečišćenih voda iz industrije), a drugim delom za prečišćavanje otpadnih voda iz Apatinske pivare.

Na teritoriji Opštine Apatin vodosnabdevanje se sprovodi sa izvorišta koje se nalazi u neposrednoj blizini Dunava u branjenoj zoni od visokih voda. Podzemne vode se zahvataju sa četiri bušena bunara iz kojih se prosečno crpi oko 130 L/s. Povećan sadržaj gvožđa i nitrata karakterističan je za pijaću vodu opštine Apatin, zbog čega je pre ulaska u distributivni sistem neophodano tretiranje. Ispitivanje kvaliteta površinske vode reke Dunav, na teritoriji opštine Apatin, sprovodi se na jednoj mernoj stanici od strane Republičkog hidrometeorološkog zavoda počev od 1980. godine. Stanje kvaliteta dunavske vode je nezadovoljavajuće. Kvalitet rečne vode odgovara III/IV klasi, a zahtevana klasa vode je II. Količina suspendovanih materija je velika kao i biološka potrošnja kiseonika, što ukazuje na prisustvo organskog zagađenja. Kvalitet površinske vode je najlošiji u pogledu mikrobiološkog zagađenja (Strategija održivog razvoja opštine Apatin, 2009).



Slika 6.4. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na teritoriji opštine Apatin

Labudnjača. Labudnjača je malo pogranično naselje u Bačkoj, koje pripada opštini Bač AP Vojvodine (Slika 6.5.). Područje opštine Bač raspolaže vodenim resursima koji se koriste u domenu saobraćaja, poljoprivrede (navodnjavanje) i vodosnabdevanja (za tehničku i pijaću vodu). Najznačajniji vodeni resurs je vodotok reke Dunav i hidromelioracioni sistem Dunav-Tisa-Dunav (DTD). Izgrađene su velike akumulacije, a značajan deo površina ima podzemlje bogato vodom, koja je zadovoljavajućeg kvaliteta i predstavlja značajan resurs za navodnjavanje.

Vodosnabdevanje stanovništva na ovom području vrši se isključivo korišćenjem podzemnih voda, slobodne - subarteske izdani, koje se zahvataju iz dubljih subarteških vodonosnih slojeva i potom se distribuiraju potrošačima bez prečišćavanja, izuzev hlorisanja. U gradskom naselju Bač, iz izvorišta "Čair" (aktivna četiri bunara) vodom za piće snabdeva se oko 6.000 stanovnika. Prema podacima iz Plana održivog upravljanja otpadom u zapadnobačkom regionu (Ložajić, 2008) kvalitet podzemnih voda ne zadovoljava normative vode za piće, iz razloga što su sadržaji organskih materija, amonijum jona i gasova (sumporvodonika i metana) znatno iznad maksimalne dozvoljene koncentracije.



Slika 6.5. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji Labudnjače

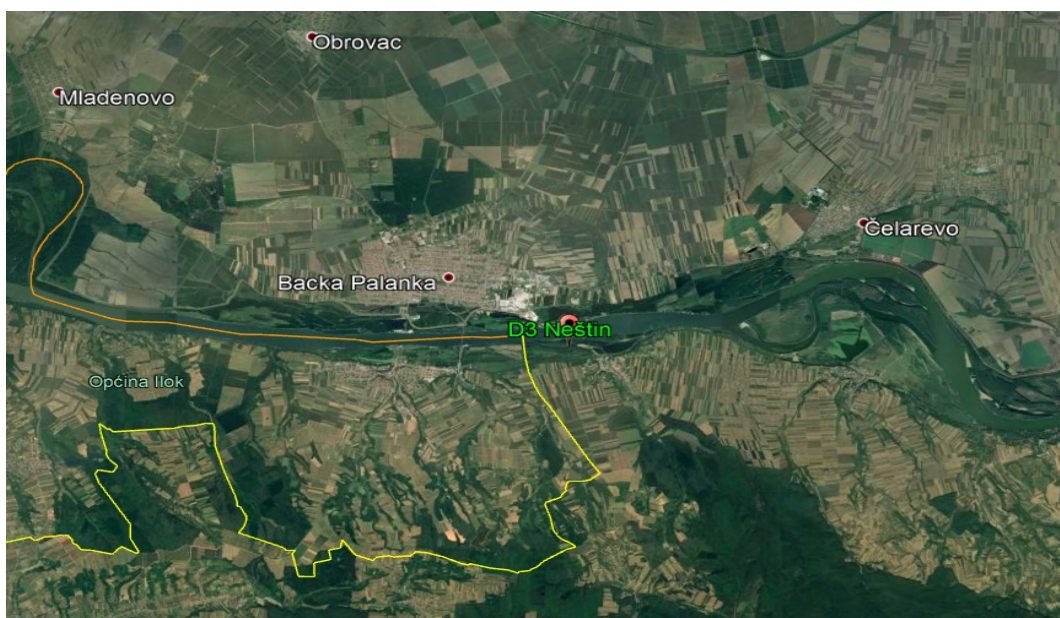
Na teritoriji opštine Bač, najznačajniji privredni subjekti su poljoprivredna industrija DP "Labudnjača" (poseduje sopstvene mikrovodovodne sisteme), šećerana "Jugozapadna Bačka" (poseduje sopstvene bunare), građevinska firma "Slovan Progres", fabrika za preradu voća OD "Braća Molnar" iz Selenče, kao i primarna poljoprivredna proizvodnja. Kao generatori značajnog otpada prisutna je i metalna industrija, fabrike "Arma" i "Elektrik"). Veliki uticaj na izbor lokaliteta imala je i hemijska industrija "Hipol" a.d. u Odžacima.



Slika 6.6. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Labudnjača

Neštin. Neštin je malo naselje koje pripada opštini Bačka Palanka, u Južnobačkom okrugu, iako se teritorijalno nalazi u Sremu (Slika 6.7.). Opština Bačka Palanka nalazi se na

obali reke Dunav, prirodnoj granici sa Republikom Hrvatskom, te se odabirom ovog lokaliteta pratio i negativan impakt antropogenih aktivnosti susedne zemlje na akvatične i terestralne organizme u reci Dunav. Na ovom delu plovnog puta Dunava smeštene su 4 marine - privežišta (Tikvara, Bager, Čelarevo i Neštinski rukavac) čije lokacije imaju izvanredne prirodne predispozicije za razvoj nautičkog turizma. Pored leve, bačke obale Dunava, aluvijalna ravan, široka niska ritska površina, prostire se na dužini od 0,5-2 km i ugrožena je visokim vodama Dunava, i predstavlja u reljefnom pogledu najniže površine u AP Vojvodini. Severno do rita nalazi se aluvijalna terasa koja je na 3-5 m višoj nadmorskoj vidisni (NV), dok se od aluvijalne terase prema severu prostire lesna terasa (2-5 m više NV) koja predstavlja jedan segment bačke lesne terase. Smatra se da su ritovi potencijalno ugroženi pri svakom visokom vodostaju reke Dunav, zbog čega je u ovom području zabranjena stambena izgradnja. Iz istih razloga, na području opštine Bačka Palanka, nije izgrađeno ni jedno rečno pristanište. Teritorijom opštine trasirana su i dva plovna kanala hidrosistema Dunav-Tisa-Dunav.



Slika 6.7. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji Neština

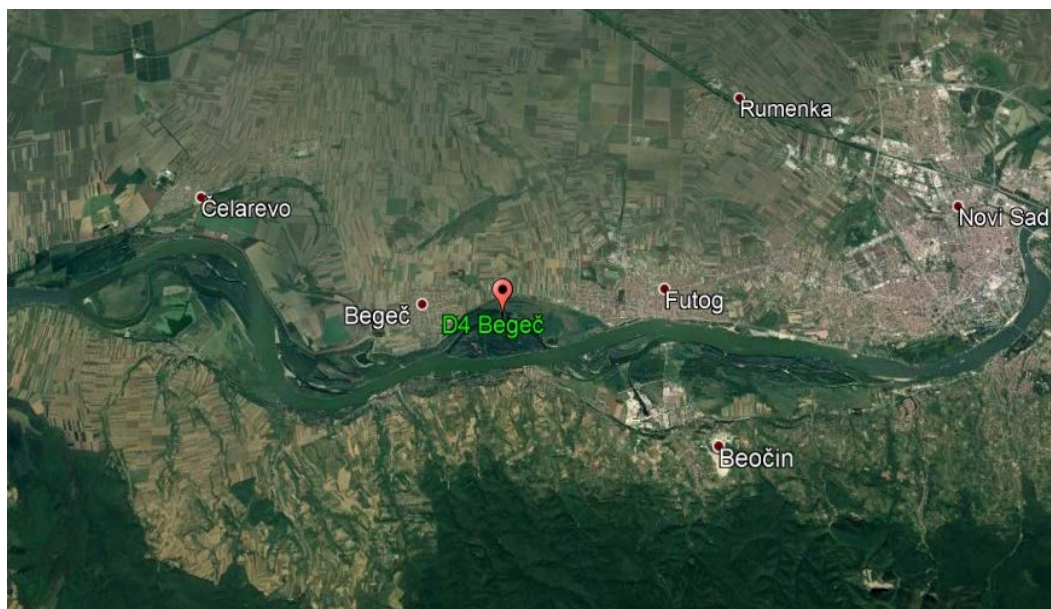
Lokalitet uzorkovanja Neštinski rukavac, okružen lokalnim saobraćajnim puteva i stambenim objektima (kuće i zgrade) pretežno je izložen poljoprivrednim aktivnostima.. Blizina hemijske (Victoria Group – “Fertil”), drvne i industrije nameštaje (“Tarkett”, “Njoodcraft”), kao i prehrambene industrije (“Nectar” i “AD Bačka”) u Bačkoj Palanci takođe mogu imati potencijalan negativan uticaj na ekosistem reke Dunav.



Slika 6.8. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Neštinski rukavac

Begeč. Begeč je seosko naselje, udaljeno 20 kilometara od Novog Sada (Slika 6.9.). Naselje Begeč smešteno je u aluvijalnoj ravni Dunava, duž njegove leve obale.

Na plavnom području između Bačke Palanke i Novog Sada dužine od oko 7,8 km (1276,2-1284,0 rkm) u području poznatom kao Begečka Ada nalazi se Begečka jama, zaštićeno područje proglašeno parkom prirode. Begečka jama je fluvijalno jezero površine od 379 ha koje je povezano sa rekom Dunav preko kanala Begej i na taj način omogućen je kontinualni dotok vode u jezero. Begečka jama sadrži niz geomorfoloških oblika rečne erozije (ade, mrtvaje i fluvijalno jezero nastalo sadejstvom erozije i nasipanja) različitih starosti i u skladu sa tim, mozaik vlažnih staništa na različitim stupnjevima sukcesije vegetacije plavnih područja. Opstanak ovih pojava uslovljen je prirodnom dinamikom plavljenja. Izuzetno je značajno stanište većeg broja vrsta dunavskih riba, kao i vodozemaca. Stanište je preko 100 biljnih vrsta, gde se najviše ističu vodene makrofite kao deo barsko-močvarnih ekosistema, a pojedine vrste predstavljaju i ostatke suptropske vegetacije iz preglacijalnog perioda. Područje parka prirode Begečka jama stanište je 150 vrsta ptica, rakova, puževa i školjki, kao i i mrestilište za preko 27 vrsta riba, među kojima se ističu: melez, smuđ, som, šaran, štika, deverika.



Slika 6.9. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji Begeča

Uzorkovanje i ispitivanje površinske vode reke Dunav namenjene kupanju i rekreaciji na mernom mestu Begečka jama obavlja se jedanput nedeljno. Rezultati hemijskih analiza za mesec jul 2017. godine pokazuju da je 78% od ukupnog broja uzoraka odgovaralo propisanim i preporučenim vrednostima parametara ekološkog i hemijskog statusa od I do III klase, odnosno bili su pogodni za kupanje i rekreaciju (Grad Novi Sad, 2017).

Zbog povoljnih agroekoloških uslova, u ovom ruralnom području postoji veoma duga tradicija i prerađivački kapaciteti, a poslednjih godina znatno se razvija i etno turizam. U blizini ispitivanog lokaliteta nalazi se kompanija „Delta Agrar“ koja se bavi ratarstvom, proizvodnjom voća i povrća, stočarstvom i ribarstvom, kao i čelarevska pivara “Carlsberg”. Potencijalan uticaj na akvatični svet reke Dunav na području naselja Begeč ima i “Lafarge”, najstarija i najveća fabrika cementa na Balkanu, koja je udaljena oko 10 km od mesta uzorkovanja sedimenta.



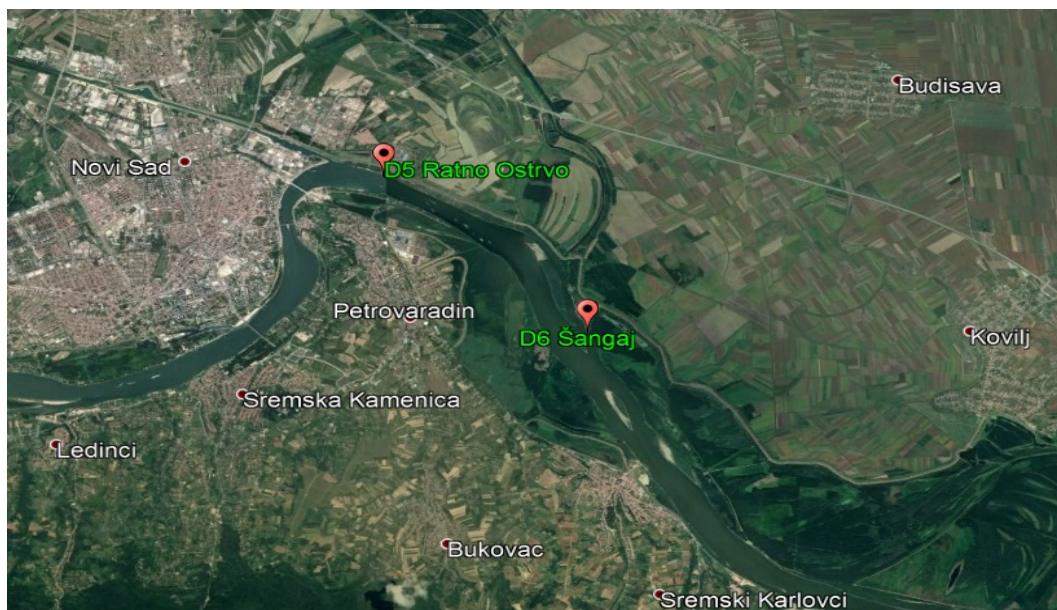
Slika 6.10. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Begeč

Ratno ostrvo i Šangaj (Novi Sad). Novi Sad je najveći grad AP Vojvodine, glavno kulturni, univerzitetski, ekonomski, medicinski i administrativni centar Južnobačkog okruga (Slika 6.11.). Nalazi se na ušću jednog od magistralnih kanala Dunav-Tisa-Dunav u reku Dunav. Prema podacima iz 2011. godine, broj stanovnika iznosi 341 625.

Na području opštine Novi Sad površinske vode čine prirodni i veštački hidrološki sistemi. Prirodne predstavlja reka Dunav, dok veštačke čine kanal Savino Selo - Novi Sad iz hidrosistema Dunav-Tisa-Dunav i manji melioracioni kanali. Reka Dunav područje novosadske opštine preseca svojim srednjim rečnim tokom. Posle Petrovaradinskog lakta i suženja korita kod Sremskih Karlovaca daljim tokom Dunav je široka i troma ravničarska reka. Veliki broj ostrva i rukavaca nalazi se između seoskog naselja Begeč i Novog Sada. Ušće kanala DTD u Dunav nalazi se na kraju meandra reke kod Petrovaradinske tvrđave. Površinske vode planine Fruške gore obuhvataju mnogobrojne izvore, vrela i gustu mrežu potoka. Najveći broj pripada grupi stalnih vodotoka, mada je prisutan i izvestan broj periodskih tokova (Regionalni plan upravljanja otpadom, 2011).

Na prostoru grada Novog Sada nalaze se tri izvorišta pijaće vode: "Ratno ostrvo", "Petrovaradinska ada" i "Štrand". Područje "Ratno ostrvo", gde je izabrana jedna tačka za uzorkovanje sedimenta reke Dunav, nalazi se severoistočno od grada i smešteno je između reke Dunav, Kanala DTD, sekundarne odbrane od visokih voda Dunava i puta E-5 (Slika 6.11.). Izvorište "Ratno ostrvo" nalazi se na dužini od oko 2 km od ušća kanala u nebranjenom prostoru (Regionalni plan upravljanja otpadom, 2011). Izvorište okružuje sadržaj privredne zone "Sever IV" u kojoj su dominantni kompleksi Rafinerije i Termoelektrane-toplane. U blizini navedenih kompleksa nalazi se naselje Šangaj gde je pozicioniran još jedan reprezentativni lokalitet istraživanja (Slika 6.11.). Kontaminacije iz radne zone "Sever IV" ugrožen je podzemni resurs izvorišta "Ratno ostrvo" zbog čega se ralizuju stalne kontrole kvaliteta izvorišta (Regionalni plan upravljanja otpadom, 2011). Područje Novog Sada izabrano je kao eksperimentalni rejon, pogodan za istraživanje

stepena kontaminacije akvatičnih sistema i njegove uloge akumulatora i/ili izvora POPs, kao posledice avio agresije tokom 1999. godine.



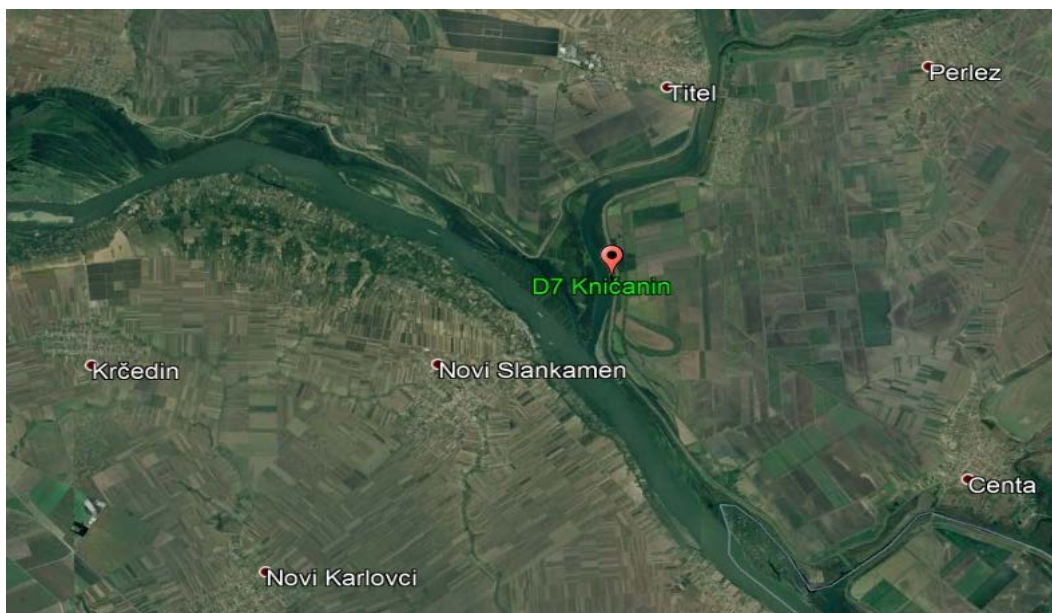
Slika 6.11. Lokacije uzorkovanja sedimenta na teritoriji grada Novog Sada (Ratno ostrvo i Šangaj)

Dominantne industrijske grane na području grada Novog Sada su bile rafinerija, hemijska industrija, mesna industrija i metalurgija. Najznačajniji privredni subjekti u Novom Sadu su "Naftna industrija Srbije", "Rafinerija Novi Sad", "Termoeletrana-toplana Novi Sad", "Agrohem" (proizvodnja đubriva), "Neoplanta", "IM Matijević" i "Štrand" (proizvodnja mesa i mesnih preradevina) "Messer Tehnogas" (proizvodnja industrijskih, medicinskih i specijalnih gasova), "JugoalatTools" (proizvodnja alata, pribora i rezervnih delova za mašine), "Dip livnica" (proizvodnja legura aluminijuma, bakra i cinka), "SIM" (proizvodnja i trgovina iz oblasti crne i obojene metalurgije, materijala za grejanje, vodovoda, gasifikacije i kanalizacije), "Limprodukt" (proizvodnja metalne ambalaže). Deponija komunalnog otpada nalazi se na udaljenosti od oko 5 km severno od mesta uzorkovanja Ratno ostrvo i svega 700 m od naseljenog dela grad.



Slika 6.12. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Ratno ostrvo (a) i Šangaj (b)

Knićanin. Selo Knićanin prostire sa na površini od oko 50 km² i pripada opštini Zrenjanin u Srednjobanatskom okrugu (Slika 6.13.). Knićanin se nalazi u blizini tri reke. Na samo nekoliko kilometara od sela nalaze se ušća Begeja u Tisu i Tise u Dunav. Najveću površinu Opštine zauzima kvartarni sediment predstavljen ekvivalentima starijeg i mlađeg pleistocena i holocena, a čine ih rečno-barski sedimenti, kao i rečni sedimenti terasa (pesak, šljunak, alevriti) (Regionalni Plan upravljanja otpadom za grad Zrenjanin, 2011).



Slika 6.13. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji naselja Knianin

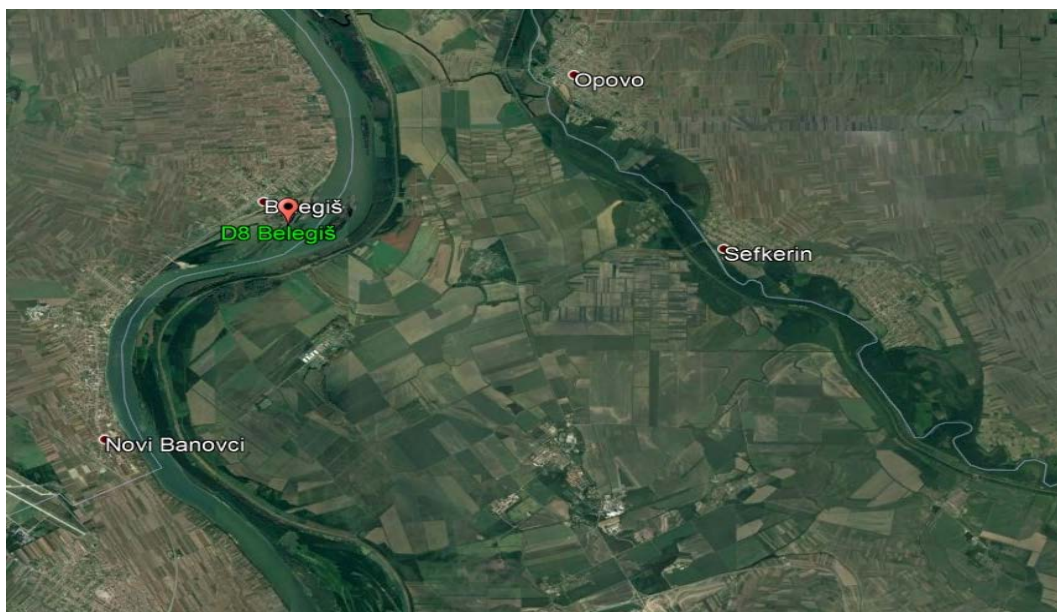
Grad Zrenjanin je jedan od većih agroindustrijskih centara u Republici Srbiji. Proizvodnja i snabdevanje energijom opštine Zrenjanin je omogućeno radom „TE-TO“ (termoelektrana – toplana u Zrenjaninu), „NIS-Naftagas-a“ (eksploatacija nafte i zemnog gasa) i „Gradske toplane“. Druge značajni privredni subjekti opštine su su prehrambena, tekstilna, metaloprerađivačka industrija, hemijska i farmaceutska industrija, industrija kože i obuće, industrija elektro opreme, autoindustrija, građevinska industrija, industrija plastičnih masa, industrija celuloze i papira, proizvodnja sirove gume i gumenih proizvoda itd.



Slika 6.14. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Knianin

Belegiš. Belegiš je naselje koje se nalazi u istočnom delu Srema na teritoriji opštine Stara Pazova, na desnoj obali Dunava (Slika 6.15.). Teritorija opštine Stara Pazova smatra

se područjem očuvane životne sredine, dok se kompleks posebne namene Batajnica smatra izuzetno velikim zagađivačem i prostorom ugroženog kvaliteta životne sredine (Prostorni plan opštine Stara Pazova do 2025., 2011). Belegiška ada i aluvijalna ravan Dunava predstavljaju veoma važan ekološki prostor, i smatraju staništima zaštićenih vrsta od nacionalnog značaja. Usled intenzivne ratarske proizvodnje i prostranih obradivih površina, najveći deo teritorije Opštine spada u prostore ugrožene životne sredine.



Slika 6.15. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji naselja Belegiš

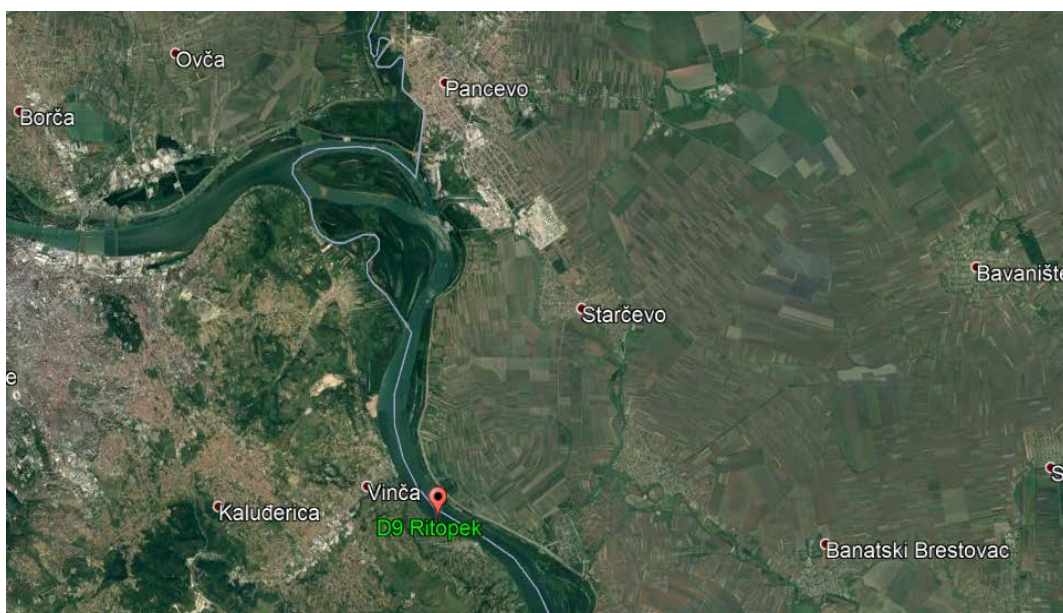
Na teritoriji opštine Stara Pazova i opštine Indija izgrađen je regionalni kanalizacioni sistem za naselja Indija, Stara Pazova i Nova Pazova, dok rešenje pogona za prečišćavanje otpadnih voda još uvek nedostaje. Kanalizacioni sistem povezan je sa vojnim kolektorom Batajnica (kod Nove Pazove) i Dunavom kao krajnjim recipijentom za navedeni sistem. Industrijske otpadne vode se nakon tehnološkog tretmana na mestu nastanka tretiraju (mehanički i hemijski) da bi se zatim usmerile na regionalni kanalizacioni sistem.

Dominantne grane privrede na ispitivanom području su: poljoprivreda, građevinarstvo, trgovina, industrija–plastičnih masa, drvoprerađivačka, metalska i metaloprerađivačka industrija.



Slika 6.16. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Belegiš

Ritopek. Ritopek je naselje koje se teritorijalno nalazi u opštini Grocka; 20 km udaljeno od Beograda i Pančeva, a oko 7 km udaljeno od naselja Vinča (Slika 6.17.). Smešten je na desnoj obali Dunava.



Slika 6.17. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji naselja Ritopek

Zbog visokog proticaja vode u Dunavu i postojanja manjih ispusta otpadnih voda u disperziji, uključujući i kanalizacionu mrežu Grocke (količina ispuštene vode 185.000 m³/god) procenjuje se da ispusti nizvodno od Ritopeka ne utiču bitno na kalitet vodotoka (Izveštaj o strateškoj proceni uticaja na životnu sredinu, 2011). Sa druge strane, kvalitet manjih vodotoka nije zadovoljavajući usled zagađivanja u zonama naselja (koja nemaju kanalizacioni sistem i tretman otpadnih voda) i замуćivanja voda erozivnim materijalom.

Ovi vodotoci se ne koriste za rekreaciju već samo za navodnjavanje poljoprivrednih površina, što u ekstremnim slučajevima može uticati na zdravstvenu ispravnost povrćarskih kultura. Kontrola kvaliteta vode za piće iz vodovoda Grocka pokazuje da je u 2000. godini ukupni udeo neispravnih uzoraka iznosio oko 54 %, od toga 94 % hemijski neispravnih (amonijak i nitrati- što ukazuje na prekomernu upotrebu veštačkih đubriva u zoni izvorišta) i 6% bakteriološki neispravnih zbog prisustva bakterije *Bacillus* (Izveštaj o strateškoj proceni uticaja na životnu sredinu, 2011).

Opisani lokalitet uzorkovanja izabran je kako bi se simultano pratio potencijalni uticaj velikih industrijskih centara smeštenih na teritoriji grada Beograda i Pančeva, koje karakteriše neadekvatno rukovanje hemijskim materijama u industrijskim zonama, neadekvatni tretmani, kao i nepropisno skladištenje i odlaganje industrijskog otpada. U ispitivanom području zemljište i podzemne vode se potencijalno zagađuju usled ispuštanja kontaminiranih otpadnih voda iz domaćinstava, blizine brojnih divljih deponija, kao i prekomerne upotrebe mineralnih đubriva i pesticida. Ispitivano područje potencijalno je kontaminirano procednim vodama iz higijenski neobezbeđene gradske deponije u Vinči.

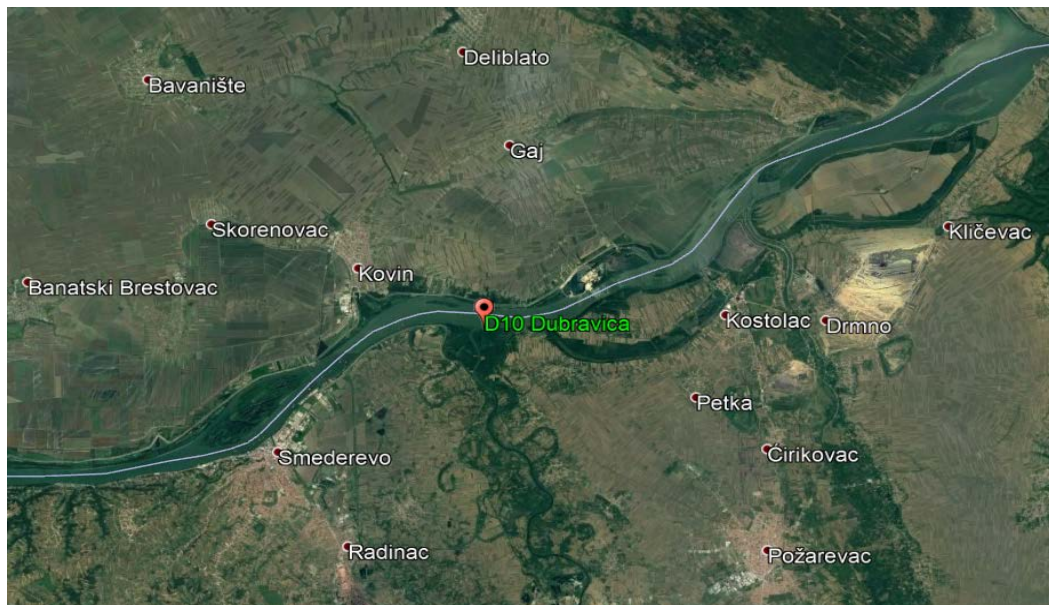
Na ispitivanom području privreda se u potpunosti zasniva na poljoprivredi, posebno na intenzivnom voćarstvu. Takođe, značajan uticaj ima i kontaminacija koja potiče od opštine Pančevo, koja pored poljoprivrede ima razvijenu hemijsku i prehrambenu industriju. Industrijski kompleksi, „Rafinerija nafte“, „Petrohemija“ i postrojenja za proizvodnju veštačkog đubriva „HIP Azotare“ bili su meta NATO alijanse tokom bombardovanja 1999. godine, što je rezultiralo povišenim koncentracijama hazardnih toksičnih polutanata u ambijentalnom vazduhu i zemljištu. Iz navedenih razloga izabrani lokalitet je od posebnog značaja za istraživanje, kao jedan od, nažalost, retkih primera specifične i ozbiljne kontaminacije Dunava perzistentnim organskim polutantima.



Slika 6.18. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Ritopek

Dubravica. Dubravica je naselje u Braničevskom okrugu koja pripada opštini Požarevac (Slika 6.19.). Naselje se nalazi u blizini ušća Velike Morave u Dunav, 12 km severozapadno od Požarevca i oko 10 km severoistočno od Smedereva. Leži na niskoj i

aluvijalnoj terasi, između ušća Velike Morave u Dunav i njegovog desnog rukavca Malog Dunava.



Slika 6.19. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji naselja Dubravica

Sediment reke Dunav na odabranom lokalitetu ispitivan je sa ciljem da se pored uticaja većih industrijskih gradova kao što su Smederevo i Požarevac ispita i uticaj reke Velike Morave na Dunav.

Velika Morava sa površinom sliva od 6.126 km² protiče najplodnijim i najgušće naseljenim područjem centralne Srbije. Sliv Velike Morave odlikuje vrlo veliko kolebanje režima protoka vode. Velika Morava, kao i njene pritoke ima snežno-kišni režim, sa obilnim količinama voda u proleće, usled topljenja snegova i prolećnih i jesenjih kiša. Sa obe strane Velike Morave protežu se divlje deponije na kojima se nekontrolisano odlaže raznovrstan mešoviti otpad. Reku dodatno zagađuju ispusti iz kanalizacionih cevi mnogih gradova iz kojih se izlivaju fekalije i otpadne industrijske vode.



Slika 6.20. Uzorkovanje sedimenta reke Dunav na lokalitetu Dubravica

Zlin. Kao kontrolna tačka za istraživanje, u sklopu doktorske disertacije, izabrana je lokacija reke Morave (dunavski sliv), na području grada Zlin u jugoistočnom delu Češke Republike (Slika 6.21.). Ispitivano područje je industrijski i poljoprivredni region, sa najvećim industrijskim centrom Zlin, koji ima velik ekonomski i kulturni značaj.



Slika 6.21. Lokacija uzorkovanja sedimenta na teritoriji grada Zlin

Zlinsko područje u proteklih nekoliko decenija često je bilo plavljeno, a na kvalitet vode i sedimenta uticale su ekstenzivne istorijske, industrijske i poljoprivredne aktivnosti. Dosadašnja istraživanja sprovedena u Zlinskom okrugu dala su određene procene rizika u domenu kontaminacije rečnih sedimenata i aluvijalnih terasa perzistentnim organskim polutantima, ukazujući na važnost monitoringa i praćenja stanja akvatičnih sistema, a naročito sedimenata koji predstavljaju potencijalni rezervaor toksičnih supstanci i sekundarni izvor kontaminacije u ispitivanim područjima. Ispitivanjem sedimenta reke Morave uočile su se značajne hidrološke i morfološke promene, ali i znatno povišeni koncentracioni nivoi lipofilnih organskih polutanata (Hilscherova i sar. 2007; Prokeš i sar., 2014).



Slika 6.22. Uzorkovanje sedimenta reke Morave na lokalitetu Zlin (Češka Republika)

6.2. Prikupljanje uzoraka sedimenta

Frekvencija uzorkovanja sedimenata

Kao rezultat načina i intenziteta sedimentacije (najčešće u opsegu od 1 do 10 mm/godini, ali mogu biti i veće vrednosti), fizičkog i biološkog mešanja površinskih sedimenata, kompozicija medijuma je generalno stabilnija u poređenju sa ekvivalentnim uzorcima okolne akvatične sredine. Značajnije fluktuacije površinskog sedimenta, javljaju se isključivo u rekama sa izrazito turbulentnim tokom. Kao posledica dinamike u sistemu, uzorkovanje sedimenata generalno zahteva manju frekvenciju od uzorkovanja površinskih voda.

Frkvencija uzorkovanja sedimenta reke Dunav definisana je u saglasnosti sa Direktivom 2008/105/EC (citirano). Smernice Direktive preporučuju da se uzorkovanje sedimenta realizuje tokom perioda malih brzina strujanja i najsporijeg vodenog toka, te su uzorci sedimenta reke Dunav na svim lokalitetima obuhvaćenih istraživanjem prikupljeni početkom zimskog perioda (tokom novembra meseca) kada su fluktuacije proticaja i vodostaja bile najmanje.

Dubina uzorkovanja sedimenata

Monitoring sedimenata generalno se odnosi prvenstveno na gornje slojeve sedimenta kojima se dominantno deponuju čestične materije iz vode i koji najrelevantnije projektuje trenutni status kontaminacije medijuma. Površinski slojevi sedimenta formiraju staništa bentosnim organizmima, a zaštita ekosistema predstavlja jedan od najbitnijih ciljeva WFD. Kako bi se utvrdio kvalitativni i kvantitativni stepen kontaminacije medijuma, na svim istraživanim lokalitetima uzorkovani su gornji slojevi dubine 5-10 cm.

Tehnički zahtevi pri uzorkovanjau sedimenta

Tokom prikupljanja uzoraka sedimenta, neophodno je utvrditi da li je neposredno pre samog uzorkovanja na lokalitetu postojao promenjen režim strujanja fluida oko medijuma ili neki akcidentni izvori kontaminacije (uticaj turističkih aktivnosti, plovila, akcidentnog zagađenja i drugo). Uzorke je potrebno prikupiti iz fizički neuznemirenog sedimenta.

Kompozitni uzorci na svim lokalitetima prikupljeni su prema preporučenoj proceduri. Svaki uzorak pratio je Izveštaj o uzorkovanju, koji uključuje opšti opis uzorka, boju, stepen homogenosti, prisustvo ili odsustvo živih organizama, kamenja i lišća, strukturu, miris i druga vizuelna zapažanja. Za uzorkovanje korišćena je „grab“ tehnika i iz svakog kompozitnog uzorka separisane su vidljive oranske i nečistoće antropogenog porekla.

Zapremina uzorka

Prednost uzorkovanja površinskih slojeva sedimenata reke Dunav je u tome što omogućuje uzorkovanje veće zapremine, nasuprot metodologiji vertikalnih profila, kod koje zapremine sedimenta ostaju ograničene. Na svakoj tački uzorkovanja prikupljeno je po 6 uzoraka, od oko 1-1,5 kg u radijusu od 10 m. Uzorci su kolektovani u plastičnim, hermetički zatvorenim kantama, zapremine 20 L (preporučeno za analizu elemenata u tragovima) i transportovani do laboratorije na temperaturi od oko 4 °C. Prilikom uzorkovanja sedimenta koji po svojoj strukturi ima veći procenat peska, zapremina prikupljenih uzoraka bila je veća (oko 1,5-2 kg) kako bi se, nakon separacije, dobile dovoljne količine finog materijala za kasnije analize. Za potrebe laboratorijskog prosejavanja sedimenta pod kontrolisanim uslovima (u sitima promera 2 mm), sa svakog lokaliteta prikupljeni su i uzorci ambijentalne vode u tamnim staklenim bocama zapremine 2 L. Boce su, prema propisanom protokolu uzorkovanja, bile napunjene do vrha, kako bi se sprečila oksidacija i gubitak isparljivih sulfida tokom transporta.

Rukovanje i transport uzoraka do laboratorije

Uzorci sedimenta nisu konzervirani na terenu, jer je priprema uzoraka predviđena u što kraćem roku, tj. odmah po prijemu uzoraka u laboratoriju. Transport uzoraka do laboratorije izvršen je u roku 3 dana pri temperaturi od oko 4 °C.

6.3. Priprema uzoraka sedimenta i hemijska analiza

Priprema uzoraka sedimenta reke Dunav uzorkovanih u cilju detekcije i kvantifikacije rezidualnih koncentracionih nivoa LP&EoP realizovana je u akreditovanoj laboratoriji RECETOX, Univerzitet Masarik, Brno, Republika Češka.

1) Priprema uzoraka sedimenta za hemijsku analizu

Nakon prijema u laboratoriju, uzorci sedimenta su pažljivo homogenizovani korišćenjem električnog miksera, nakon čega su prosejani pomoću sita promera 2 mm. Prosejavanjem su uklonjeni veliki detritusi i bentosni organizmi (Slika 6.23.). Na taj način obezbeđeno je da se tokom skladištenja, zamrzavanja ili ultrazvučne obrade spreči razgradnja prisutnog biotskog materijala koja u tom slučaju postaje konstituent uzorka.



Slika 6.23. Prosejavanje uzoraka sedimenta

Procedura direktnog vlažnog prosejavanja koristila se u cilju izolovanja frakcije sa sitnim zrnom ($<63 \mu\text{m}$) kako bi se omogućilo resuspendovanje finih čestica koje bi inače ostale vezane za grublje čestice u uzorku. Uzorci sedimenta su tokom prosejavanja konstantno mešani kako bi se sprečilo razlaganje aglomerata sitnih čestica i začepljenje rešetke sita. Za prosejavanje je korišćena lokalna voda (prikupljena na mestu uzorkovanja), kako bi se smanjio rizik od fizičko-hemijskih promena u uzorku, tj. gubici usled ispiranja ili kontaminacije. Lokalna voda ima značajnu ulogu u taloženju finih čestica nakon prosejavanja. Tokom čitavog perioda višefaznog prosejavanja sediment je skladišten na temperaturi od $4 \text{ }^\circ\text{C}$ i za sve uzorke trajao je sedam dana. Prema protokolu uzorkovanja, ovako pripremljene uzorke, moguće je čuvati i do tri meseca na temperaturi od $-20 \text{ }^\circ\text{C}$.

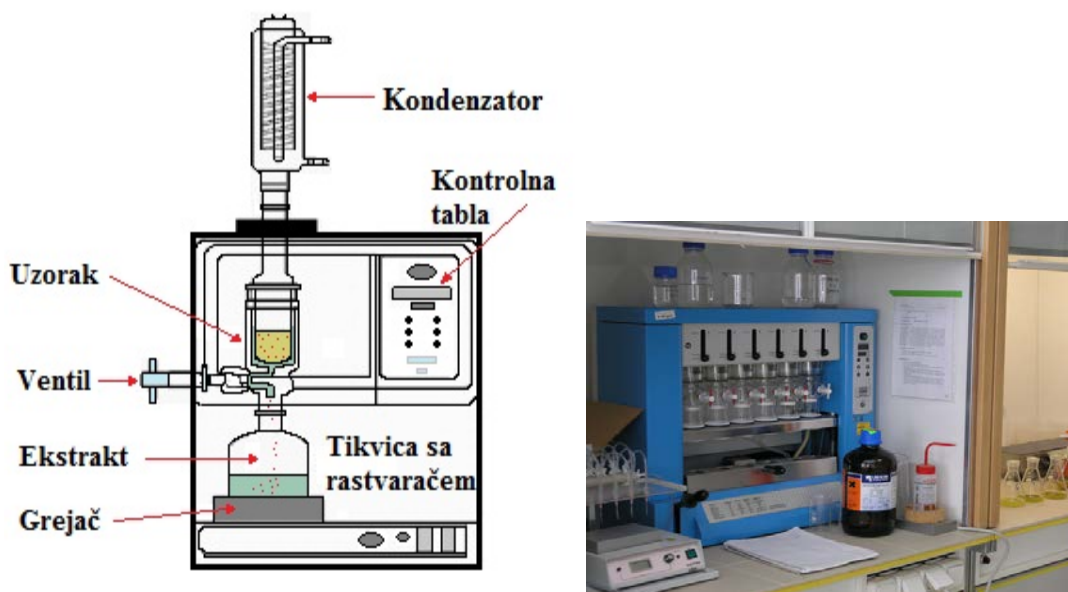
Deo pripremljenog sedimenta koristio se za određivanje pH vrednosti (50 ml sedimenta razblaženo sa 50 ml ultra čiste vode). Ostali pod-uzorci homogenizovanog vlažnog sedimenta korišćeni su za:

1. Određivanje suve mase (eng. *dry weight, d.w.*)
2. Određivanje ukupnih koncentracija LOP u sedimentu i frakcija organskog ugljenika prilikom procesa sušenja uzoraka pri niskim temperaturama – zamrzavanjem (Slika 6.24.) i
3. Uspostavljanje ravnotežnog metoda primenom multi-odnosa prilikom pasivnog uzorkovanja (MR-EPS).



Slika 6.24. Uređaj za sušenje uzoraka zamrzavanjem

Prilikom realizacije eksperimentalnog dela disertacije, određena količina homogenizovanog sedimenta sušenog zamrzavanjem (grupa 1: 7-8 g za PAHs, PCBs i OCPs i grupa 2: 1 g za PCDDs/Fs, dl-PCBs i PBDEs) ekstrahovana je dihlormetanom (grupa 1) i toluenom (grupa 2) primenom Soxhlet ekstrakcije sa vrućim rastvaračem (Büchi B-811 automatski ekstraktor). Primenom navedenog sistema omogućena je ekstrakcija i uklanjanje rastvarača u najkraćem mogućem vremenu, kako bi se dobio veoma koncentrovan ekstrakt za dalju hemijsku analizu. Smanjeno vreme ciklusa rezultat je primene visokosofisticirane opreme, optičkog senzora, uređaja za intenzivno zagrevanje i optimiziranog sklop stakla. Šematski prikaz i fotografija Büchi B-811 sistema prikazani su na Slici 6.25.



Slika 6.25. Automatska Soxhlet ubrzana ekstrakcija sa vrućim rastvaračem – sistem Büchi B-811

Jedan laboratorijski blank i jedan referentni materijal analizirani su paralelno sa svakim setom od deset uzoraka. Surogat „recovery“ standardi (D8-naftalen, D10-fenantrena, D12-perilen u količini od 330 ng za analizu PAHs; 10 ng PCB-30, PCB-185 za analizu PCBs; i ^{13}C označen standard za dioksine i furane (800 pg tetra-hexa PCDDs/Fs, 1600 pg hepta-okta PCDDs/Fs), ^{13}C dl-PCBs (za 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 i 189) i ^{13}C BDEs (za 28, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153, 183, 209) su injektovani u svaki uzorak sedimenta pre ekstrakcije.

2) Analitička procedura za detekciju i kvantifikaciju rezidualnih nivoa LP&EoP

a) Procedura za PAHs, PCBs i OCPs

Nakon ekstrakcije zapremina uzorka je smanjena na 1-1,5 ml i prenešena u heksan primenom Kuderna-Danish aparature za isparavanje, sve dok zapremina nije svedena na 1

ml ekstrakta u heksanu. Ekstrakti su zatim podjeljeni u odnosu 2:8. 20% ekstrakta korišćeno je za čišćenje (*clean-up*) pri analizi PAHs, dok je 80 % ekstrakta korišćeno za *clean-up* i analizu OCPs i PCBs. Za čišćenje uzoraka korišćena je H₂SO₄ modifikovana kolona silicijum dioksida, dok je kolona sa aktivnim ugljem primenjena za frakcioniranje analita. Zapremina ekstrakata ponovno je redukovana i prebaćena u heksan pomoću Kuderna-Danish uparavanja sve dok se zapremina nije svela na oko 1 ml ekstrakta. Ekstrakti se dalje uparavaju primenom lagane struje azota do oko 0,5 ml. Za analizu PAHs 200 ng p-terfenila špricom je dodato kao interni standard. Ekstrakt je kvantitativno prenešen u GC-MS bočicu i konačna zapremina iznosila je 1 ml. Za kvantifikaciju OCP i PCB dodato je 10 ng PCB-121 kao interni standard. Ekstrakt je kvantitativno prenešen u GC-MS bočicu i zapremina je redukovana na oko 0.1 ml.

Uzorci su analizirani pomoću gasne hromatografije–tandem masene spektrometrije (GC 7890/MS-MS trostrukim kvadrupolom 7000B, Agilent) sa SGE-HT8 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolonom za PCBs i OCPs (PCBs: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 138, PCB 180; OCPs: α-heksa hlorocikloheksan (HCHs), β-HCHs, γ-HCHs, δ-HCHs, 1,1-dihloro-2,2-bis(p-hlorofenil)etilen (p,p'-DDE), 1,1-dihloro-2,2-bis(p-hlorofenil)etan (p,p'-DDD), 1,1,1-trihloro-2,2-bis(p-hlorofenil)etan (p,p'-DDT), o,p'-DDE, o,p'-DDD, o,p'-DDE, heksahlorobenzen (HCBs) i pentahlorobenzen (PeCBs). Dvadesetdevet policikličkih aromatičnih ugljikovodonika (Nap, naftalen; Acy, acenaften; Ace, acenaften; Fl, fluoren; Phe, fenantren; Ant, antracen; Flu, fluoranten; Pyr, piren; B[a]A, benzo[a]antracen; Chr, krisen; B[b]Flu, benzo[b]fluoranten; B[k]Flu, benzo[k]fluoranten; B[a]P, benzo[a]pirene; IP, indeno[1,2,3-cd]piren; DB[ah]A, dibenzo[ah]antracen; B[ghi]P, benzo[ghi]perilen; Bip, Bifenil; Ret, Reten; B[b]Fl, benzo[b]fluoren; Bnt, benzonaftotiofen; B[ghi]Flu, benzo[ghi]fluoranten; Cp[cd]P, ciklopenta[cd]piren; Tph, Trifenilen; B[j]Flu, benzo[j]fluoranten; B[e]P, benzo[e]piren; Per, perilen; DB[ac]Ant, dibenzo[ac]antracen; Anth, Antantren i Cor, Koronen) su se u svim uzorcima određivali pomoću GC-MS instrumenta (7890 GC/MS-MS trostrukim kvadrupolom 7000B, Agilent) sa J&N fuzionisanom silika DB-5MS kolonom (60m x 0,25 mm x 0,25 µm).

b) Procedura za PCDDs/Fs, dl-PCBs i PBDEs

Nakon Soxhlet ekstrakcije koncentrovani ekstrakti prečišćeni su silika gelom modifikovanim sumpornom kiselinom (30% w/w) i eluirani sa 40 ml smeše DCM/n-heksana (1:1). Frakcionisanje je postignuto u mikro koloni (6 mm) koja je sadržala od dna prema vrhu: 50 mg silika gela, 70 mg uglja/silika gela (1:40) i 50 mg silika gela. Kolona je prethodno isprana sa 5 ml toluena i sa 5 ml smeše DCM/cikloheksan (30%). Uzorak je zatim eluiran sa 9 ml smeše DCM/cikloheksana (30%) u frakciji 1 (mono-orto dl-PCBs) i 40 ml toluena u frakciji 2 (PCDDs/Fs, ne-orto dl-PCBs). Frakcije su koncentrovane pomoću struje azota u TurboVap II (Caliper LifeSciences, USA) i prebaćene su u GC-MS bočicu. Standardi (¹³C PCDDs, ¹³C PCBs 70, 111, 138 i 170, ¹³C BDEs 77 i 138) su injektovani u sve uzorke do konačne zapremine od 50 µl.

Za kvantifikaciju PCDDs/Fs i dl-PCBs, instrumentalna analiza, gasna hromatografija visoke rezolucije-masena spektrometrija visoke rezolucije (eng. *high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry*, HRGC/HRMS) je primenjena na 2xGC

Trace 1310/HRMS DFS (Thermo Scientific), opremljena sa 60m x 0.25mm x 0.25 μ m RTX-Dioksin2 kolonom. Maseni spektrometar (MS) delovao je u EI+ režimu sa R> 10k.

Kvantifikacija PBDEs omogućena je upotrebom gasne hromatografije-masene spektrometrije (GC-MS) na 7890A GC instrumentu (Agilent J&W, USA) opremljenom RTX-1614 kolonom (15 m x 0,25 mm x 0,10 μ m) (Restek, USA) i spojenom sa AutoSpec Premijer MS (Waters Micromass, Velika Britanija). MS je radio u EI+ režimu pri rezoluciji R>10 000. Za BDE 209, rezolucija MS je postavljena na R>5000. Injektovanje je sprovedeno korišćenjem zapremine od 2 μ l pri temperaturi od 280 °C, sa helijumom kao nosećim gasom i protokom od 1 mL/min. GC temperaturni program je bio podešen na 80 °C (1 min zadržavanja), zatim na 20 °C min⁻¹ do 250 °C, pa 1,5 °C min⁻¹ do 260 °C (2 min zadržavanja) i na kraju 25 °C min⁻¹ na 320 °C (4,5 min zadržavanja).

3) Priprema i analiza pasivnih uzorkivača za određivanje rezidualnih koncentracionih nivoa LP&EoP

a) Priprema pasivnih uzorkivača

U okviru doktorske disertacije kao sorpcioni medijumi pasivnih uzorkivača korišćene su prozirne trake silikonske gume (AltesilTM silica ruber, Altec Products Limited, UK) dimenzija 300 x 300 mm i debljine 0,5 mm. Pre upotrebe, silikonske trake su ekstrahovane etil acetatom u Soxhlet ekstraktoru kako bi se uklonili nepolimerizovani monomeri, nakon čega je usledila ekstrakcija metanolom kako bi se uklonile i druge nečistoće. Sorpcioni medijumi pasivnih uzorkivača dozirani su sa referentnim jedinjenjima (eng. *performance reference compounds*, PRC), koristeći smešu vode i metanola (Smedes i Booij, 2012). Korišćeno je trinaest PRC-PCB kongenera, koji se ne pojavljuju u tehničkim smešama (PCB 1, -2, -3, -10, -14, -21, -30, -50, -55, -78, -104, -145, -204).

Maseni odnosi m_P/m_S su procenjeni da bi se postigli nivoi deplecije (D) od 0,1, 0,3, 0,5 i 0,9 za očekivan f_{OC} od 0,02. Da bi se obezbedila dovoljna detekcija LOP, procenjene su minimalne mase uzorkivača za mešanje sa vlažnim sedimentom da bi se dobila konačna suva težina m_P/m_S odnosa (g uzorkivača/g suvog sedimenta) od 1/500, 2,5/250, 3/150 i 6/20 za ekvibracije ispitivanih uzoraka označenih sa PS1, PS2, PS3 i PS4.

Izlaganje silikonskih uzorkivača homogenizovanim sedimentnim suspenzijama u gore navedenim odnosima je izvedeno u staklenim bocama različitih veličina (50-1000 ml) odabranih da budu približno 60 % pune kako bi se omogućilo adekvatno mešanje. Da bi se usporila mikrobiološka aktivnost tokom perioda izlaganja, bočice su očišćene sa azotom neposredno pre zatvaranja poklopcem obloženim aluminijumskom folijom. Mešanje je izvedeno bez prisustva svetlosti sa bocama postavljenim horizontalno na orbitalnom šejkeru GFL 3020 (Nemačka) na 150 obrtaja/min pri sobnoj temperaturi od 20 \pm 0,5 °C. Nakon perioda od 6 nedelja, silikonski uzorkivači su izvađeni iz boce i isprani sa ultra čistom vodom. Uzorci su čuvani u staklenoj posudi sa aluminijumskom folijom na -20 °C do dalje obrade (Slika 6.26.).



Slika 6.26. Priprema sorpcionih medijuma pasivnih uzorkivača sedimenta

b) Analitička procedura za analizu pasivnih uzorkivača

Pre ekstrakcije, interni "recovery" standardi (RIS), PCB 4, 29, 185 (po 50 ng) i naftalen-d8, fenantren-d10 i perilen-d12 (po 250 ng), injektovani su na površinu silikonskih sorpcionih medijuma uzorkivača i potom smešteni u erlenmajerove bočice. Uzorci su dva puta ekstrahovani u metanolu na sobnoj temperaturi, tokom noći, ostavljeni na magnetnoj mešalici. Zapremina metanola korišćena za ekstrakciju bila je deset puta veća od zapremine medijuma uzorkivača, tačnije iznosila je 10, 20, 30 i 50 ml za PS1, PS2, PS3 i PS4, respektivno. Upotrebom Kuderna-Danish isparavanja zapremina svih ekstrakta je redukovana na oko 2 ml i potom uz pomoć blagog protoka azota redukovana na 1 ml. U ekstrakt je injektovano 10 ml heksana, a metanol je pomoću Kuderna-Danish isparavanja, pri konstantnoj temperaturi i pritisku, azeotropno ispario u 1-2 ml heksana. Dobijeni ekstrakt prečistio se preko staklene kolone koja je sadržala 5 g aktiviranog silika gela (osušen na 160 °C), eluiranjem sa 40 ml dietil etra i 10 ml acetona. Eluat je potom koncentrovan do zapremine od 1,5-2 ml i azeotropno "prebačen" u heksan. Nakon dodatka p-terfenila i PCB 121 kao internih standarda, zapremina ekstrakata je redukovana na približno 0,5 ml pri blagom protoku azota. Nakon toga, ekstrakti su kvantitativno prebačeni u GC-MS mini bočice do konačne zapremine od 1 ml, nakon čega se pristupilo instrumentalnoj analizi PAHs, OPFRs i policikličnih mošusa.

Naknadno, analizirani ekstrakti su dalje prečišćeni eluiranjem sa 30 ml smeše heksan-dihlormetan (DCM), u odnosu 1:1 (v:v), preko kolone koja je sadržala 8 g silika gela, modifikovanog koncentrovanom sumpornom kiselinom (44 %, v:v). Eluati koncentrovani

korišćenjem Kuderna-Danish isparavanja, prebačeni su u GC mini bočice i nakon redukcije zapremine do 100 µl strujom azota, kvantifikovane su koncentracije PCBs i OCPs.

c) Instrumentalna analiza

PAHs, OPFRs i policiklični mošus su analizirani pomoću GC 6890 (Agilent, USA) zajedno sa MSD 5975 masenim spektrometrom (Agilent, USA) koji je radio u EI+ modu. Jedinjenja su razdvojena na koloni HP-5MS (film 30 m x 0,25 x 0,25 µm) u odabranom jonskom modu (SIM). Helijum je korišćen kao mobilna faza na 1,2 mL/min i pri konstantnom pritisku. Dva µl ekstrakta je ubrizgavano u pulsirajućem modu bez razdvajanja na 280 °C. GC temperaturni program započeo je na 70 °C (trajanje 2 min), pojačavano 25 °C·min⁻¹ do 150 °C, zatim ponovo pojačavano 3 °C·min⁻¹ do 200 °C i na kraju pojačavano 8 °C·min⁻¹ do temperature od 280 °C (trajanje 10 min).

Analize za PCBs i OCPs su izvršene na GC-MS/MS (7890A GC / 7000B MS, Agilent, SAD) koje rade u EI + MRM modu opremljenom sa HT8 kolonom od 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (SGE, USA). Zapremina od 3 µl ekstrakta je ubrizgavana u pulsirajućem režimu bez razdvajanja na 280 °C. Helijum je korišćen kao noseći gas na 1,5 mL/min. GC temperaturni program je počeo na 80 °C (1 min trajanja), a zatim je pojačavan za 40 °C po minuti do 200 °C, i posle 18 min držanja dalje pojačavan za 5 °C po minuti do 305 °C.

4) Određivanje ukupnog organskog ugljenika

Sadržaj ukupnog organskog ugljenika u uzorcima rečnog sedimenta određen je instrumentom za piroliznu analizu (Rock Eval 6 80 mg svakog uzorka liofiliziranog i mlevenog sedimenta zagrejano je do 650 °C u anoksičnoj atmosferi. Praćenjem oslobođenog ugljenika, određen je amorfni i labilniji organski sadržaj ugljenika (f_{AOC}). (Poot, i sar., 2009). U sledećoj fazi oksidacije, zagrevanjem do 850 °C, merena je rezidualna frakcija ugljenika (f_{BC}), koja sadrži više inertnih tipova ugljenika, kao što su čađ i crni ugljenik. Ovi rezultati su navedeni u Poglavlju VII, uključujući ukupni sadržaj organskog ugljenika (f_{TOC}), izračunat kao zbir f_{AOC} i f_{RC} .

6.4. Stepen pouzdanosti i kontrola kvaliteta

Interni postupci kalibracije primenjeni su tokom čitavog analitičkog postupka realizovanog u okviru doktorske disertacije. Koeficijenti korelacije za šest gradijenata koncentracija bili su u rasponu od 0,993 do 0,998. U cilju utvrđivanja tačnosti kalibracionih kriva, standard kalibracije je ispitivan svakodnevno. Za rikaveri određivanja urađena su metodom spajkovanja, usled nedostatka CRM (Sertifikovani Referentni Materijali). U cilju procene ponovljivosti i tačnosti analitičkog postupka, svim svim uzorcima dodata je određena količina surogat standarda. Rikaveri ispitivanih uzoraka sedimenata bilo je u rasponu od 75 do 105%. Rikaveri je bio niži kod jedinjenja koja su podložna gubitku isparavanjem, kao što su naftalen d8, fenantren d10 i PCB 4. Rezultati kod kojih je rikaveri bio <60% nisu uključeni u interpretaciju podataka.

Laboratorijske slepe probe i duplikati uzoraka analizirani su zajedno sa preostalim deset uzoraka kolektovanog sedimenta. U slepim probama nisu detektovani analiti, što ukazuje da nije bilo kontaminacije tokom realizovanih analitičkih procedura. Laboratorijske slepe probe su bile niže od kvantitativnih granica za sva jedinjenja.

6.5. Statističke metode obrada podataka

Za analizu dobijenih rezultata u okviru teze primenjeno je više različitih multivarijacionih tehnika. Metoda dijagnostičkih odnosa, analiza glavnih komponenti, klaster analiza i Kohonenove samoorganizujuće mape (KSOM), omogućile su interpretaciju kompleksnih matrica podataka u cilju boljeg razumevanja stanja kvaliteta sistema voda-sediment ispitivanog područja. Statističke tehnike omogućile su identifikaciju potencijalnih izvora zagađenja koji utiču na vodno telo i bili su korisni alati za predlog metodologije pouzdanog upravljanja vodnim resursom. Takođe, u okviru analize podataka izvršena je Pearsonova korelaciona analiza kako bi se dobile informacije o tipu u zavisnosti između detektovanih koncentracionih nivoa LP&EoP i sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) u uzorcima sedimenta. Za obradu podataka dobijenih u okviru istraživačkog postupka korišćen je IBM SPSS Statistics 22 softver (IBM Corporation, Armonk, New York, U.S.), dok je SOM analiza izvršena primenom SOM alatke 2.0 u MATLAB softveru (Mathworks Inc., USA). Parametri koji su imali vrednosti ispod praga detekcije za primenjenu metodu, za potrebe statističke analize uneti su kao polovina praga detekcije za svaki zabeleženi parametar (Škorić i sar., 2012).

6.5.1. Metoda dijagnostičkih odnosa

U cilju detekcije dominantnih izvora emisije, eksperimentalni podaci su analizirani primenom metode dijagnostičkih odnosa. Metoda je omogućila identifikaciju mogućih izvora PAHs, što predstavlja jedan od ključnih faktora za razumevanje sudbine targetne grupe lipofilnih organskih polutanata u životnoj sredini (Li i sar., 2015).

Metoda prepoznavanja i određivanja porekla PAHs u određenom uzorku akvatičnog sedimenta bazira se na sadržaju PAH karakterističnih za pojedine tipove emisije. Specifični PAHs, nazvani izvor-markeri, predloženi su kao indikatori prisustva određenih procesa kojima se izvor-markeri emituju u atmosferu, a zatim transportuju u sve okolne matrikse životne sredine. Za proračun udela različitih izvora emisije u ukupnom sadržaju PAH u sedimentu, koriste se odnosi analitički kvantifikovanih koncentracija izvor-markera. Dakle, indikator dijagnostičkih odnosa, koji se zasniva na koncentraciji PAHs, koristi se za razlikovanje između sagorevanja i naftnih izvora PAH (Hu i sar., 2011). Međutim, ova metoda identifikacije je ograničena na specifične PAH sa istim molekularnim masama i sličnom sudbinom u životnoj sredini (Yunker i sar. 2002; Gilbert i sar., 2006), kako bi se minimizovale razlike u fizičko-hemijskim svojstvima PAH kao što su rastvorljivost i isparljivost u vodi.

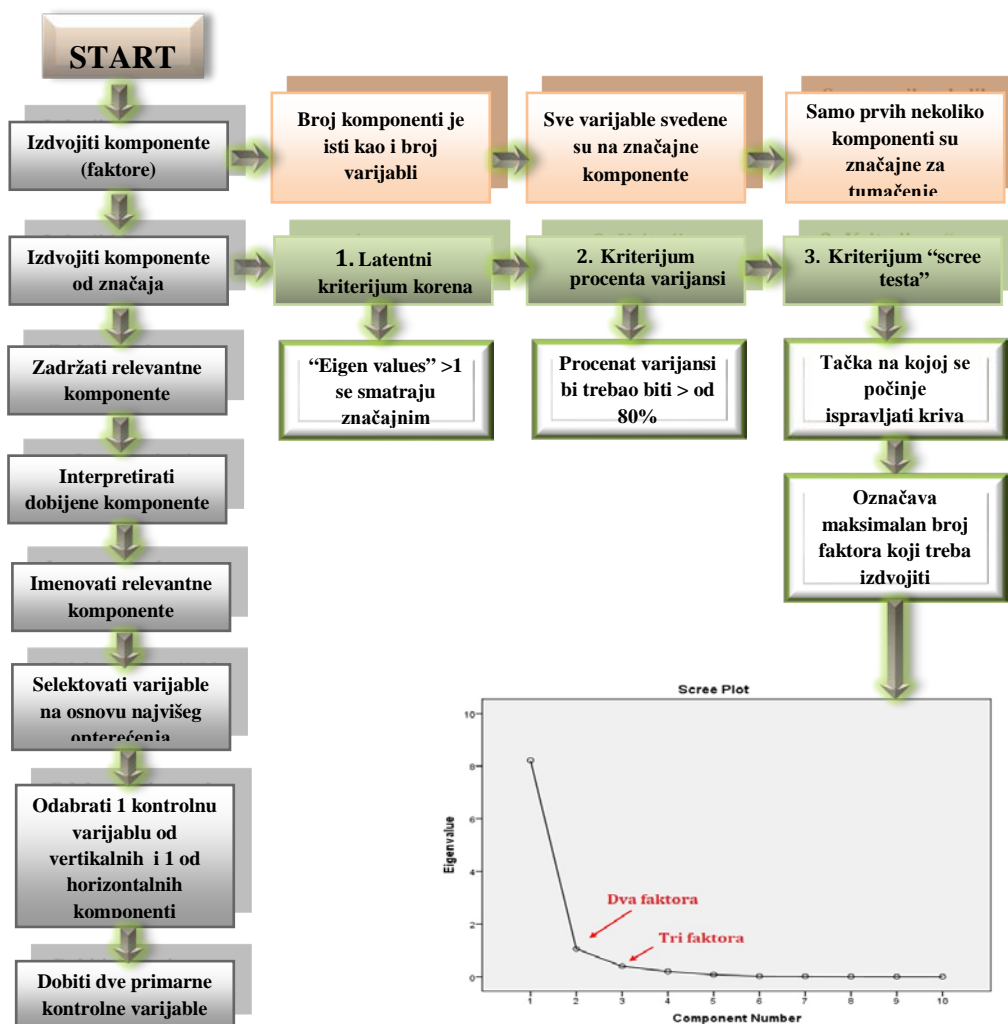
Posmatranjem samo jednog dijagnostičkog odnosa ponekad je nemoguće doneti ispravan zaključak o izvoru emisije PAH, tako da je identifikacija izvora unapređena korišćenjem više različitih dijagnostičkih odnosa i njihovim međusobnim poređenjem. U okviru disertacije, ispitivani su i upoređivani dijagnostički odnosi PAHs koji imaju malu i veliku molekulsku masu (eng. *low molecular weight/high molecular weight*, LMW/HMW), Flu/Pyr, Phe/Ant, Flu/Pyr, Ant/178, B(a)A/228, IP/IP+B(ghi)P (Tabela 6.3).

Tabela 6.3. Različiti dijagnostički odnosi korišćeni kao indikatori izvora emisije PAHs u sedimentu

Dijagnostički odnosi	Vrednosti	Izvori emisije	Reference
LMW/HMW	<1	Pirolitički	Wolska i sar., 2012
	>1	Petrogeni	
Flu/Pyr	>1	Pirolitički	Chen i sar., 2015; Giuliani i sar., 2015
	<1	Petrogeni	
Phe/Ant	<10	Pirolitički	Perra i sar., 2011; Said i sar., 2015
	>10	Petrogeni	
Fl/Fl+Pyr	>0,5	Pirolitički	Ravindra i sar., 2006
	0,5-0,4	Produkti sagorevanja tečnog goriva i ulja	
	<0,4	Petrogeni	
Ant/178	<0,1	Pirolitički	Yunker i sar., 2002; Gilbert i sar., 2006
	>0,1	Petrogeni	
B(a)A / 228	>0,35	Pirolitički	Yunker i sar., 2002;
	0,2-0,35	Mešoviti	
	<0,2	Petrogeni	
IP/IP + B(ghi)P	>0,5	Pirolitički (sagorevanje trave, drva i uglja)	Ravindra i sar., 2006
	0,2-0,5	Sagorevanje fosilnih goriva	
	<0,2	Petrogeni	

6.5.2. Analiza glavnih komponenti

Analiza glavnih komponenti (eng. *Principal Components Analysis*, PCA) je najčešće korištena multivarijatna tehnika za analizu kompleksnih uzoraka životne sredine (Hloušková i sar., 2014) u kojoj se formiraju linearni višeparametarski modeli na osnovu kompleksnog seta podataka. PCA se smatra uobičajenom tehnikom multivarijatnih podataka koja pomaže u redukciji podataka pretvaranjem izvorne matrice podataka u skup ortogonalnih baznih vektora (varijabli) koje se jednostavno nazivaju glavnim komponentama (faktorima) (Luna i sar., 2017). Tok procesa PCA opisan je u nastavku i prikazan grafički na Slici 6.27.



Slika 6.27. Dijagram toka za PCA proces

Primena PCA, kao višeparametarske matematičke metode za multivarijatnu analizu podataka, omogućuje ispitivanje korelacije između promenljivih, a na osnovu toga se broj promenljivih smanjuje i određuju se nove faktorske koordinate. Na ovaj način omogućeno je maksimalno razdvajanje između grupa koje definišu promenljive. Visoka korelisanost podataka u faktorskoj analizi (pozitivno ili negativno) pretpostavlja i veliku verovatnoću da su podaci pod uticajem istih faktora, dok su relativno nekorelisani podaci pod uticajem različitih faktora, što je i aksiom faktorske analize (Pandey i sar., 2014).

U disertaciji PCA metoda koristila se za karakterizaciju i razdvajanje uzoraka na osnovu uočenih karakteristika uzoraka (tj. na osnovu dobijenih eksperimentalnih vrednosti svih promenljivih veličina koje se pripisuju pojedinom uzorku). To omogućuje smanjivanje broja promenljivih, kao i detektovanje ključnih strukturnih zavisnosti koje postoje između eksperimentalno merenih veličina i kolektovanih uzoraka sedimenta sa različitih lokaliteta. Baza podataka unešena je u softver za PCA analizu u obliku "auto-skalirane" matrice (Sun i

Tanumihardjo, 2007) gde su se korelisani podaci ortogonalno transformisali u linearno nekorelisane promenljive i izdvojile su se osnovne komponente koje sadrže veći deo varijabilnosti originalnog seta podataka (Azid i sar., 2014; Pandey i sar., 2014). Transformacijom je postignuto da prva glavna komponenta ima najveću varijansu, a svaka sledeća manju, pod uslovom da je u korelaciji (tj. ortogonalna) u odnosu na prethodnu komponentu. PCA analizom korelacione matrice podeljene su na svojstvene vrednosti (eng. *eigenvalues*). Dobijene vrednosti veće od 1 ukazuju da je uračunato više varijansi nego originalnih promenljivih, tako da se za tumačenje koriste samo ove faktorske koordinate. U okviru doktorske disertacije korišćen je kriterijum proistekao iz studije koju su sprovedli Liu i sar. (2003) gde su faktorska opterećenja klasifikovana kao “visoka” (apsolutna vrednost > 0,75), “srednja” (0,75–0,50) i “slaba” (0,50–0,30).

6.5.3. Klaster analiza

Klaster analiza (eng. *Cluster Analysis*, CA) je naziv za skup multivarijatnih tehnika čija je primarna svrha grupisanje objekata na osnovu osobina koje poseduju (Hair i sar., 2010; Yang i sar., 2017). Multivarijatnost označava svojstvo klaster analize da veći broj varijabli analizira istovremeno i zajedno kao deo jedne celine. Predmet klaster analize najčešće su objekti, a ne varijable kao što je to slučaj kod faktorske analize. Ipak, osobine objekata se definišu pomoću varijabli koje samim tim ulaze u proces klaster analize. Za razliku od ostalih multivarijatnih statističkih tehnika, klaster analiza varijable ne procenjuje empirijski, već koristi one varijable koje su zadane od strane samog istraživača (Hair i sar., 2010.). Izbor varijabli je presudni korak i zavisi od ciljeva koji se žele postići, stoga izbor varijabli uključuje razmatranja istraživača na konceptualnoj i praktičnoj osnovi s obzirom na zahtev da varijable moraju dobro karakterizovati povezane objekte i biti relevantne za ciljeve analize (Pandey i sar., 2014). Često se rezultati faktorske analize (faktori) koriste kao ulazne varijable klaster analize.

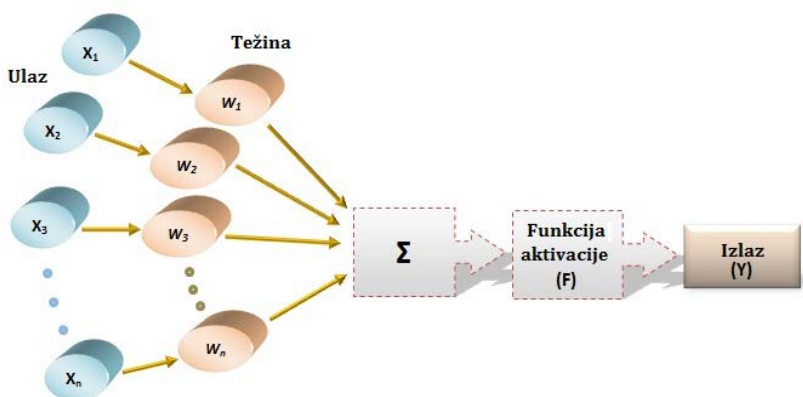
Nakon izbora uzorka i definisanja varijabli uz sve potrebne pretpostavke i uz izračunate matrice sličnosti, važan korak u klaster analizi je formiranje klastera. Pritom se razlikuju dva osnovna pristupa: hijerarhijske i nehijerarhijske metode.

1. Hijerarhijske metode (HCA) podrazumijevaju izgradnju hijerarhijske strukture objekata u vidu kreiranja dendrograma. Dendrogram je struktura nalik stablu koja može nastati na aglomerativni ili divizijski način. Razvijeno je više hijerarhijskih algoritama za povezivanje objekata, a među najčešće korištenima su metoda najbližeg suseda, metoda najudaljenijeg “suseda”, metoda prosečne povezanosti, metoda centroida, Wardova metoda i dr.
2. Nehijerarhijske metode (non-HCA) klaster analize podrazumevaju unapred zadan broj klastera što ih razlikuje od hijerarhijskih metoda. Analiza se sprovodi na način da nehijerarhijski algoritmi analize razvrstavaju objekte u unapred definisane klastere pronalazeći najbolje rešenje (Azid i sar., 2014). Za razliku od hijerarhijskih metoda, kod nehijerarhijskih metoda objekt može napustiti klaster i pridružiti se nekom drugom klasteru. Najpoznatiji nehijerarhijski algoritam analize je k-means metoda.

S obzirom na to da je klaster analiza objektivna statistička tehnika koja se koristi za identifikaciju prirodnog grupisanja u skupu podataka, kako bi se izračunala udaljenost između svih objekata, u disertaciji je primenjena Euklidska udaljenost, a za povezivanje grupe objekata sa sličnim udaljenostima primenjena je Ward metoda povezivanja. U radu se koristi metoda hijerarhijskog i nehijerarhijske grupisanja koja predstavlja grafički prikaz grupisanja pojedinih objekata, tj. lokaliteta uzorkovanja.

6.5.4. Kohonenove samoorganizujuće mape

Veštačke neuronske mreže (eng. *Artificial Neural Network*, ANN) predstavljaju metode veštačke inteligencije koje oponašaju funkcionisanje ljudskog mozga, a zasnivaju se na paralelnoj obradi eksperimentalno dobijenih podataka. Bazični element ANN metode je veštački neuron koji sadrži neke od funkcija biološkog neurona, tj. nervne ćelije (Subida i sar., 2013). Veštački neuron, koji se drugačije naziva procesni element, karakteriše to da ima više ulaza i jedan izlaz. Neuroni mogu biti povezani povratnom spregom ili bez nje. Svaka jedinica rešetke je povezana sa ulaznim vektorom preko N sinapse težine W_{ij} (Slika 6.28.). Zbog toga, uzorci sedimenta unutar istog čvora imaju više sličnosti u smislu sedimentnih varijabilnih obrazaca, dok će se na mapi na većoj razdaljini pozicionirati jasniji obrasci (Subida i sar., 2013; Yang i sar., 2015). Veći broj međusobno povezanih neurona čiji parametri mogu da se podešavaju sačinjavaju jednu neuronsku mrežu (Yang i sar., 2015).



lika 6.28. Šematski prikaz procesnog elementa Kohonenovih mapa

Veštačka neuronska mreža koja je primenjena u okviru disertacije bila je Kohonenova samoorganizujuća mapa (eng. *Self-Organizing Map*, SOM) (Kohonen, 2001). SOM je tehnika veštačkih neuronskih mreža bez nadzora (eng. *unsupervised network*), koja je po svojoj konstrukciji najpribližnija biološkoj neuronskoj mreži. Pomoću SOM se multidimenzionalni podaci, smešteni na sloju sa međusobno povezanim neuronima postavljenim u dvodimenzionalnom i trodimenzionalnom prostoru, mapiraju. Ovim postupkom

omogućena je kompresija originalnih podataka gde se multidimenzionalni prostor prevodi u manje dimenzioni sa minimalnim gubicima informacija. Svakom neuronu, smeštenom u ćelijama jednodimenzionalnog ili dvodimenzionalnog vektora, odgovara vektor sa dužinom koja je jednaka broju ulaznih promenljivih. Kohonenov koncept primene neuronskih mreža, podrazumeva preslikavanje ulaznih podataka tako što slični signali aktiviraju topološki bliske neurone. Usled specifičnosti arhitekture koje poseduje SOM, izlazni rezultat koji se dobija nema kvantitativni značaj već se određuje topološko lociranje neurona usled karakteristika prethodno opisanog kriterijuma (Kohonen, 2001). Prednost SOM algoritma ogleda se u tome što se dobijeni izlazni rezultati lako vizualizuju.

SOM je metoda koja se uspešno primenjuje u klasifikaciji akvatične kontaminacije (Subida i sar., 2013; Yang i sar., 2015). SOM se često primenjuju u cilju analize baze podataka, kada je neophodno pronaći da li postoji međusobna korelacija između eksperimentalno dobijenih vrednosti analiziranih parametara ili ukoliko je potrebno da se ustanovi da li postoji grupisanje u okviru podataka.

6.6. Procena rizika

Određivanje koncentracionih nivoa polutanata hemijskom analizom u različitim medijumima životne sredine (vazduh, voda, zemljište, vegetacija, sediment, bioata) može se smatrati indirektnom metodologijom za procenu rizika po zdravlje humane populacije (HHRA). Procena rizika je iterativni proces koji vodi kvantifikaciji potencijalnog rizika. Za LP&EoP koji se mogu detektovati u akvatičnom sedimentu, naglasak je na proceni zdravstvenih rizika po humanu populaciju koji su posledica direktne izloženosti ovim supstancama usled slučajne ingestije suspendovanog sedimenta, dermalne apsorpcije LP&EoP iz sedimenta i inhalacije čestica u vazduhu (za sedimente koje se periodično isušuju) (Sullivan i sar., 2017). Sa druge strane, polutanati mogu dospeti do humane populacije putem lanca ishrane, različitim procesima što se smatra indirektnim putem izloženosti. Kontaminirani lokaliteti mogu dovesti do neprihvatljivih rizika po prirodno okruženje pa je pored procene rizika po humanu populaciju neophodna procena rizika po životnu sredinu (ERA). Oba tipa procene rizika upoređuju izmerene koncentracije polutanata u životnoj sredini, koristeći modele za procenu izloženosti humanih indikatora pri HHRA, dok procena ekološkog rizika podrazumeva izloženost kopnenih/vodenih životinja putem ingestije. Modeli zahtevaju multidisciplinarni i interdisciplinarni pristup i obuhvataju niz koraka (Gržetić i Ghariani, 2008):

1. Procena efekata obuhvata:
 - a) Identifikaciju opasnosti (hazarda) i negativnih efekata
 - b) Određivanje doze (primljenu koncentraciju polutanta) i procena očekivanih efekata (odgovora na intoksikaciju) - obuhvata odnos unete doze koja je u funkciji od vremena izloženosti (ekspozicije) i pojave negativnih efekata
2. Procena izloženosti - određivanje koncentracije/doze polutanta kojoj su bili izloženi ljudi (radnici, stanovnici, vulnerabilne kategorije u ljudskoj populaciji) ili koja je dospela u neki medij životne sredine (voda, vazduh, zemljište).
3. Karakterizacija rizika - određivanje učestalost izlaganja i ozbiljnost negativnih efekata koji mogu da nastupe kod ljudi ili među životinjama i biljkama u

zavisnosti od izmerene ili procenjene kontaminacije, uz nadovezivanje kvantifikacija rizika – određivanje obima i verovatnoće pojavljivanja negativnih efekata.

Procena rizika smatra se procedurom za povezivanje naučnih informacija o potencijalno hazardnim supstancama u procesu donošenja odluka, kroz koje se reguliše izloženost humane populacije ovim polutantima. Shodno tome, u procesu evaluacije postoji jasna razlika između uloge procenitelja rizika i donosilaca odluka. Upravljanje rizikom podrazumeva fazu u kojoj se uzimaju u obzir socijalna, kulturna, ekonomska i politička pitanja i integrišu u proces procene rizika. Nakon toga sledi komunikacija rizika koja predstavlja interaktivnu distribuciju informacija i mišljenja među pojedincima, grupama i institucijama koje potencijalni ili stvarni rizik dotiče.

6.6.1. Procena ekološkog rizika

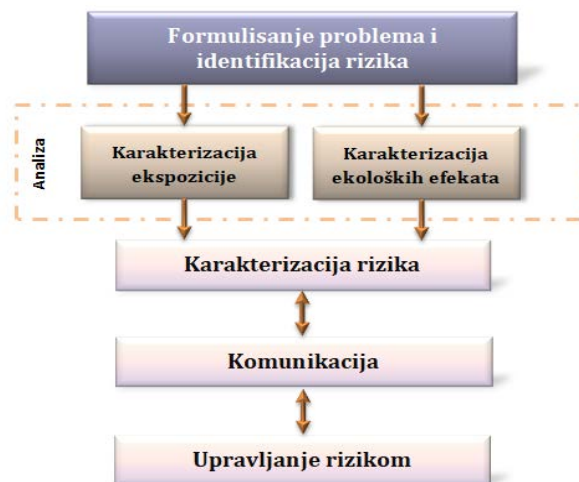
Ekološka procena rizika (ERA) je kompleksan kontrolni mehanizam preventivne procene verovatnoće i opsega potencijalno negativnih uticaja različitih pritisaka, hemijskih stresora, uzrokovanih antropogenim aktivnostima, na prirodnu populaciju različitih vrsta ekosistema. ERA modelom omogućava se kvalitativno i kvantitativno determinisanje rizika koji se odnosi na konkretnu situaciju ili hazard u cilju izbegavanja dalekosežnih i dugotrajnih posledice po životnu sredinu i prirodne populacije. ERA princip bazira se na utvrđivanju odnosa ekspozicije-efekta, tačnije, na odnosu očekivanih koncentracionih nivoa polutanata u životnoj sredini i eksperimentalno utvrđenih vrednosti koncentracija istih supstanci koje (ne)dovode do negativnih bioloških efekata. Najznačajnijim izazovom u ERA postupku smatra se nužnost dostizanja zadovoljavajućih nivoa ekoloških i ekosistemskog realiteta testova, tj. (ne)mogućnosti ekstrapolacije rezultata dobijenih standardnim laboratorijskim analizama na prirodne uslove životnog okruženja i obezbeđivanje pouzdanih procena dugogodišnjih efekata na biološke organizacije na višem nivou- prirodnu populaciju i akvatične ekosisteme (Teodorović i Kaišarević, 2014).

Prema Američkoj Agenciji za zaštitu životne sredine (2008) ERA je formalizovana kao “procena verovatnoće da se negativni ekološki efekti pojavljuju ili da se mogu pojavljivati kao posledica izlaganja jednom ili većem broju stresora”.

Ekološka procena rizika je složen proces i obuhvata tri ključne faze:

1. Formulacija problema- identifikacija ciljeva i parametara za procenu kao i razvoj konceptalnog modela i plana analize;
2. Analiza- karakterizacija ekspozicije i utvrđivanje veze između stresora i biološkog (ekološkog) efekta;
3. Karakterizacija rizika- ključnog segmenta ERA i podrazumeva integraciju izloženosti i efekta, uz pažljivo sagledavanje svih činjenica i nesigurnosti.

Konceptualni dijagram najvažnijih koraka u ekološkoj proceni rizika (USEPA, 2008) šematski je prikazan na slici 6.29.



Slika 6.29. Koncept ekološke procene rizika (USEPA, 2008)

Potencijalni rizik od toksičnosti - TEF metodologija

Potencijalni rizik toksičnosti ili metodologija faktora ekvivalentne toksičnosti (eng. *toxic equivalency factor*, TEF) zasniva se na konceptu dodavanja doze. Primena ove metodologije u proceni rizika za zdravlje ljudi je opisana i potvrđena za upotrebu od strane Američke agencije za zaštitu životnu sredine u Dodatnim smernicama EPA za sprovođenje procene zdravstvenog rizika od hemijskih smeša (eng. *Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures*, USEPA, 2000). Pod dodatkom doze, pretpostavlja se da su toksikokinetika i toksikodinamika svih komponenti slične i da se pretpostavlja da su krive doza-odgovor komponenti smeše sličnog oblika. Sledeći ove pretpostavke, kombinovana toksičnost pojedinačnih komponenti može da se proceni korišćenjem sume doza, koje su skalirane u odnosu na drugu komponentu za koju su dostupne odgovarajuće informacije o doza-odgovoru (USEPA, 2000).

EPA smernice i uputstva o grupama jedinjenja koje se mogu detektovati u različitim medijumima životne sredine zahtevaju upotrebu podataka o ukupnoj grupi ili podatake o dovoljno sličnoj grupi kao prihvatljivim metodama procene rizika. Međutim, kada podaci nisu dovoljni za primenu ovih metoda, Agencija za zaštitu životne sredine preporučuje pristupe zasnovane na metodologiji faktora ekvivalentne toksičnosti (TEF), i usvajanje TEF vrednosti propisane od strane Svetske zdravstvene organizacije (eng. *World Health Organization*, WHO) za procenu rizika po ljudsko zdravlje (USEPA, 2003) i procene ekološkog rizika (USEPA, 2008) usled izloženost polutantima, kao što su 2,3,7,8-TCDD i komponente slične dioksinima (dl-C). WHO je koristila proces zasnovan na proceni konsenzusa naučnih ekspertskih komisija za razvoj TEF vrednosti za sisare, ptice i ribe i ponovno ih je procenjivala na svakih 5 godina. Nakon evaluacije empirijskih podataka o TCDDs i pojedinim dl-C, WHO je potvrdila da su kombinovani efekti ovih jedinjenja generalno konzistentni sa aditivnošću doze, što je ključna pretpostavka TEF metodologije (Van den Berg i sar., 2006).

Faktor skaliranja za svaku grupu dl-C zasniva se na poređenju njegovog toksičnog potencijala sa specificiranim tzv. toksičnim ekvivalentom (u ovom slučaju sa TCDDs). Toksikološki podaci koji se uzimaju u obzir za poređenja toksičnosti potiču od *in vitro* i *in vivo* studija, kao i od odnosa strukture i aktivnosti, a zasnivaju se na biohemijским promenama, toksičnosti i karcinogenosti. Na osnovu rezultata koji se mogu proceniti iz višestrukih toksikoloških testova, svakom pojedinačnom PCDDs, PCDFs i dl-PCBs se dodeljuje jedan faktor skaliranja, odnosno TEF vrednost. Po definiciji, TEF za TCDD je 1,0 (USEPA, 2003, 2008; Van den Berg i sar., 2006). Kako bi se TEF vrednosti primenili na grupu dl-C detektovanih u različitim matriksima životne sredine, koncentracija svakog pojedinačnog jedinjenja se množi sa specifičnim TEF vrednostima, čime se dobija pojedinačna doza PCDDs, PCDFs ili dl-PCBs koja je jednaka toksičnom ekvivalentu. Dobijene doze se zatim sabiraju. Da bi se procenio rizik koji je uslovljen grupom polutanata, procenjuje se funkcija doza-odgovor za toksični ekvivalent, što predstavlja procenu koncentracije ukupnog toksičnog ekvivalenta (eng. *total toxicity equivalent*, TEQ) za komponente koje se razmatraju. Izlaganje *i*-tog pojedinačnog PCDDs, PCDFs ili dl-PCBs izražava se kao ekvivalentna izloženosti TCDDs izračunavanjem proizvoda koncentracije pojedinačnog jedinjenja (C_i) i dodeljenog TEF_i za svaki polutant. TEQ se zatim izračunava sabiranjem dobijenih proizvoda za svaki polutant prisutan u ispitivanom uzorku. Jednačina za određivanje koncentracija ekvivalenta toksičnosti je sledeća:

$$Total\ TEQ = \sum(C_i \cdot TEF_i) \quad (6.1)$$

gde:

C_i je vrednost individualnih koncentracije polutanata ($\mu\text{g}/\text{kg}$) i

TEF_i je faktor ekvivalentne toksičnosti polutanta u odnosu na toksični ekvivalent.

U okviru doktorata, usvojene su TEF vrednosti za polutante koje su preporučene od WHO (2005) za dioksine, furane i dl-PCBs u cilju detaljnije procene rizika po akvatične ekosisteme. Potencijalna toksičnost karcinogenih PAHs, tj. koncentracija ekvivalenta toksičnosti (TEQ) je procenjena izračunavanjem ukupnog toksičnog benzo[a]pirena (B(a)P) ekvivalenta (TEQ^{carc}) za sve kancerogene PAH, koristeći jednačinu 6.1. Pri izračunavanju korišćena je vrednost faktora ekvivalentne toksičnosti kancerogenog PAH carc u odnosu na B(a)P (TEF_i^{carc}) (Chen i Chen, 2011).

Procena bioloških efekata

U okviru doktorske disertacije procena rizika za životnu sredinu je određena korišćenjem međunarodnih Smernica za kvalitet sedimenta (eng. *Sediment Quality Guidelines*, SQG), korisnog alata za procenu stepena kontaminiranosti sedimenta koji takođe omogućava da se spreči dodatna kontaminacija i predlaže regulatornu strategiju (Birch, 2018). Primenom SQG procenjuje se na koji način pojedini organizami, populacija ili zajednica mogu biti zahvaćeni kontaminacijom, u slučaju replikacije, reprodukcije i

dimenzije zajednice. Ekološke karakteristike propisane SQG su u korelaciji sa izmerenim koncentracionim nivoima poznatih kontaminanata u sedimentu (koncentracije suve mase) da bi se procenili pragovi toksičnosti za tu specifičnu hemijsku speciju i lokalitet (Mitra i sar., 2019). SQG izvedene pomoću korelacionog pristupa primenjuju se na merenja hemijskog sastava sedimenta sa drugih lokaliteta kako bi se ukazalo na moguće toksikološke rizike povezane sa ispitivanim sedimentima.

Da bi se procenio potencijal štetnih efekata LP&EoP iz dunavskih sedimenata kojima su izložene ekološke matrice, biota i ljudska populacija, nivoi koncentracije su upoređeni sa vrednostima propisanim SQG. Rizik povezan sa pojedinačnim LP&EoP procenjen je korišćenjem dva seta SQG:

1. Raspon niskog efekata (eng. *Effects Range Low*, ERL) / raspona srednjeg efekata (eng. *Effects Range Medium*, ERM) i
2. Nivo praga efekta (eng. *Threshold Effect Level*, TEL) / nivo verovatnog efekta (eng. *Probable Effects Level*, PEL).

Oba SQG seta su uspostavljena na osnovu skupa podataka visoke toksičnosti za biotu i intenzivno se primenjuju za procenu značajnog hemijsko/toksičnog odnosa pojedinih specifičnih polutanata (Li i sar., 2015). Navedeni setovi se mogu primeniti da bi se prepoznala tri opsega koncentracija polutanta:

1. Nizak opseg - verovatno bez pojave štetnih bioloških efekata (ispod TEL ili ERL vrednosti);
2. Srednji opseg - moguća pojava štetnih bioloških efekata (između vrednosti TEL ili ERL i PEL ili ERM) i
3. Gornji opseg - verovatno će doći do štetnih bioloških efekata (vrednosti iznad PEL ili ERM).

U cilju procene rizika povezane sa kombinovanim efektima LP&EoP, srednji ERM koeficijent (eng. *mean ERM quotient*, mERMq) je izračunat prema sledećoj jednačini (Long i sar., 2006):

$$mERMq = \frac{\sum C_x}{\frac{ERM_x}{n}} \quad (6.2)$$

gde je:

C_x izmerena koncentracija ispitivanog polutanta x u sedimentu,

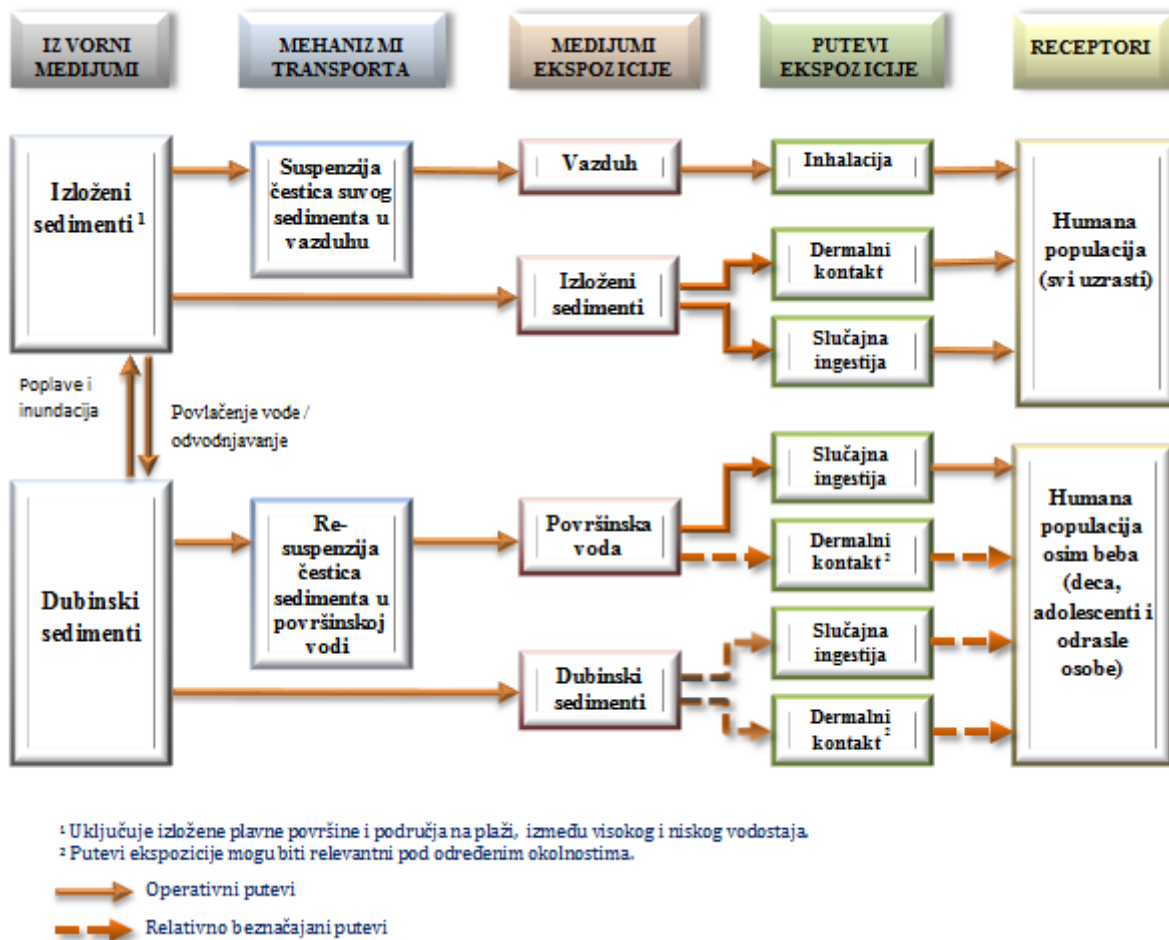
ERM_x je ERM za komponentu, a n je broj komponenti, tj. polutanata.

Za dalji proračun i precizniju procenu ekološkog rizika primenjuju se sledeće četiri kategorije (Long i sar., 2000):

1. mERMq < 0,1: minimalan rizik sa samo 9% verovatnoće toksičnosti
2. 0,1 ≤ mERMq < 0,5: mali rizik sa 21% verovatnoće toksičnosti
3. 0,5 ≤ mERMq < 1,5: umeren rizik sa 49% verovatnoće toksičnosti
4. mERMq ≥ 1,5: visoki rizik sa 76% verovatnoće toksičnosti.

6.6.2. Procena rizika po humanu populaciju

Procena rizika po zdravlje ljudi (HHRA) je naučno utemeljena disciplina toksikologije koja predstavlja proceduru za utvrđivanje verovatnoće da će kod eksponiranih osoba doći do štetnog efekta pod određenim uslovima ekspozicije. Generalni princip konceptualne izloženosti humane populacije potencijalnim rizicima usled kontaminacije akvatičnog sedimenta kao izvornog medijuma prikazan je na Slici 6.30.



Slika 6.30. Dijagrama toka modela konceptualne izloženosti (FCSRAC, 2017)

Na osnovu Kanadskih smernica propisanih za procenu rizika po ljudsko zdravlje (FCSRAC, 2017) razlikuju se tri generička scenarija izloženosti za vodna područja koja se mogu smatrati analognim scenarijima korištenja zemljišta koji se obično razmatraju za kopnena područja. Scenariji izloženosti (visoki rekreacioni kontakt, niski rekreacioni kontakt i komercijalni/industrijski kontakt) namenjeni su za reprezentaciju ljudskih aktivnosti koje se mogu pojaviti na mestima gde postoji potencijalna opasnost od kontaminacije (Tabela 6.4.) U zavisnosti od uzrasta i pola humanog indikatora, kao i drugih

ključnih parametara (frekvencije, stope ingestije, kontaktne dermalne površine itd.) različiti scenariji korištenja akvatičnih sistema mogu rezultirati bitno različitim obrascima izloženosti za osobe koje pristupaju određenom lokalitetu. Za mesta koja mogu biti izložena većoj učestalosti ili koja se koriste na način koji se razlikuje od ovih generičkih scenarija, parametri izloženosti trebali bi se, u skladu s tim, prilagoditi proceni rizika.

Tabela 6.4. Opis generičkih scenarija izloženosti potencijalno kontaminiranom sedimentu (FCSRAC, 2017)

Generički scenario izloženosti sedimentu	Visoki kontakt	Niski kontakt	Komercijalni/industrijski kontakt
Humani indikatori	<i>Svi uzrasti</i>	<i>Svi uzrasti</i>	<i>Radnici</i>
Primeri reprezentativnih aktivnosti	<ul style="list-style-type: none"> • Plovidba, vožnja kajakom itd. • Plivanje na većim dubinama • Rekreativni ribolov • Skijanje na vodi, jedrenje na dasci • Rekreacija 	<ul style="list-style-type: none"> • Obalske rekreativne igre • Ribolov • Piknik • Šetnja i plivanje (u plitkim vodama) • Surfovanje • Rekreacija 	<ul style="list-style-type: none"> • Komercijalni ribolov • Akvakultura • Održavanje brodova/čamaca • Održavanje doka/infrastrukture • Razni radovi na obali
Frekvencija ekspozicije i dužina trajanja	<ul style="list-style-type: none"> • Tokom cele godine ili sezonski • Kratak slučajni kontakt sa obalom i suspendovanim sedimentom 	<ul style="list-style-type: none"> • Sezonski • Dugotrajni slučajni kontakt sa obalom i suspendovanim sedimentom 	<ul style="list-style-type: none"> • Tokom cele godine ili sezonski • Dugotrajni kontakt sa obalom i suspendovanim sedimentom

Karakteristike humanih indikatora pri izlaganju sedimentu razlikuju se od preporučenih vrednosti pri izlaganju zemljištu. Zbog prirode aktivnosti na vodenim lokacijama i većeg prianjanja vlažnog sedimenta na kožu, očekuje se da površina izložene kože, dermalno prianjanje (ili opterećenje površine kože) za sedimente budu veće nego kod onih koje se pretpostavljaju za zemljište. Ukoliko se aktivnosti koje se preduzimaju na ispitivanim lokalitetima značajno razlikuju od onih koje su opisane u Tabeli 6.4, parametri koji se odnose na karakteristike humanih indikatora mogu biti modifikovani ili se putevi izlaganja mogu isključiti, pod uslovom da je sprovedeno detaljno obrazloženje svih promena, jer izloženost sedimentu može biti kratkotrajna (npr. zbog rekreativne upotrebe jednom nedeljno ili dnevno tokom letnjih meseci) za razliku od kontinualnog izlaganja. Izloženost bi trebala biti kraća od vrednosti na kojima se obično zasnivaju većina toksikoloških referentnih vrednosti.

Navedeni humani indikatori na akvatičnim lokalitetima mogu uključivati radnike, sportske i ribare, kao i osobe svih starosnih uzrasta iz opšte javnosti. Obrasci aktivnosti i karakteristike humanih indikatora na sedimentnim lokalitetima mogu se razlikovati u poređenju sa lokalitetima na tlu, ali starosne klase korišćenih humanih indikatora, tj. beba,

deca, adolescenti i odrasle osobe ostaju identične. Vrednosti za kontaktne površine različitih delova tela, telesnu masu i stopu inhalacije za svaku grupu humanih indikatora sumirane su u Tabeli 6.5. U zavisnosti od namene i korišćenja stvarna površina izloženosti humanih indikatora trebala bi biti specifična za svaki lokalitet. Karakteristike humanih indikatora nisu prikazane za bebe (uzrasta od 0 do 6 meseci). Očekuje se da ova starosna grupa ima minimalan kontakt sa sedimentima usled njihove razvojne faze.

Tabela 6.5. Vrednosti za kontaktne površine, telesnu težinu i stopu inhalacije za humane indikatore u scenarijima izloženosti sedimentu

Karakteristike humanih indikatora	Starosna grupa			
	Bebe 7 meseci- 4 godine	Deca 5-11 godina	Adolescenti 12-19 godina	Odrasle osobe ≥ 20 godina
Kontaktna površina (cm²)				
Ruke	430	590	800	890
Podlaktice	450	740	1120	1250
Cele ruke	890	1480	2230	2500
Noge	1690	3070	4970	5720
Stopala	430	720	1080	1190
Celo telo	6130	10 140	15 470	17 640
Telesna masa (kg)	16,5	32,9	59,7	70,7
Stopa inhalacije (m ³ /danu)	8,3	14,5	15,6	16,6

Pregledom literature ustanovljeno je da trenutno ne postoje empirijski izvedene procene za stope ingestije sedimenta. U proteklim decenijama, slučajne stope ingestije zemljišta su obično korišćene za procenu izloženosti sedimentu. Međutim, zbog prirode aktivnosti koje se mogu odvijati na pojedinim vodenim lokacijama (izleti na plaži, igranje u obalskom sedimentu sa oskudnom odećom itd.) i zbog očekivanog povećanja adherencije povezane sa višim sadržajem vlage, stope slučajne ingestije sedimenta mogu biti veće od onih predviđenih za zemljište.

Stope ingestije sedimenata za većinu starosnih grupa proračunali su Wilson i sar. (2015) koristeći mehaničko modelovanje transfera „iz ruke u usta“ i slučajno gutanje površinskih voda (Tabela 6.6.). Očekuje se da će prosečno dnevno vreme izloženosti na odabranom lokalitetu biti varijabilno za ispitivane lokacije. Stope ingestije sedimenata su predstavljene u mg/h kako bi se omogućilo prilagođavanje broja sati dnevno provedenog na potencijalno kontaminiranom lokalitetu i preciznije objašnjavali scenarije izloženosti specifične za odabrani lokalitet. Navedeni proračuni se razlikuje od vrednosti za ingestiju zemljišta, koje se izražava u mg/dan (200 mg/danu za decu i 100 mg/dan za adolescente i odrasle osobe propisano od strane USEPA (2009)). Za detaljnu procenu stope ingestije sedimenata morale bi se prilagoditi satima dnevno provedenom na odabranom lokalitetu kako bi se direktno uporedili sa stopama ingestije zemljišta, koje su prikazane u mg/danu, međutim, na HHRA analitičaru je da odabere najprikladnije stope ingestije sedimenata za humane indikatore na ispitivanom lokalitetu na osnovu aktivnosti i da pruži adekvatno obrazloženje za podršku odabira. Pretpostavlja se da će izloženost polutantima na

akvatičnim lokalitetima biti sezonska i povremena, a ne kontinuirana, tj. izloženost će biti manja od 24 sata dnevno, 365 dana u godini što bi predstavljalo najgori scenario.

Tabela 6.6. Procenjene stope ingestije sedimenata (Wilson i sar., 2015)

Stope ingestije sedimenata (procena aritmetičkih sredina)	Starosna grupa			
	Bebe 7 meseci- 4 godine	Deca 5-11 godina	Adolescenti 12-19 godina	Odrasla osoba ≥ 20 godina
Kontakt „iz ruke u usta“ (IR_{Sed}; samo aktivnosti na kopnu) (mg/h)	77	57	18	20
Kontakt sa suspendovanim sedimentom (IR_{Sed}; samo aktivnosti u vodi) (mg/h)	7,7	7,7	7,7	7,7

Negativni efekti po humanu populaciju usled manje ili veće dugotrajne izloženosti mogu se razlikovati od efekata koji su posledica povremenog ili doživotnog izlaganja. Kao rezultat, procena rizika po zdravlje od kratkotrajnog izlaganja zahteva različite pristupe, koji uključuju način delovanja polutanata pod određenim scenarijom izloženosti od interesa i poluvreme eliminacije polutanta ili njegovog aktivnog metabolita. Za intermitentne izloženosti, trebala bi se razmotriti mogućnost da se biološki efekti, povezani sa svakom epizodom izlaganja, akumuliraju i tokom perioda bez izlaganja. Treba napomenuti i značaj u proceni rizika od ne-kancerogenih efekata, pored rizika od kancerogene krajnje tačke.

Kancerogeni rizik po humanu populaciju, izražen u ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{day}$), različite životne dobi (deca, adolescenti i odrasla osoba), kao i za ukupan životni vek je izračunat za sumu 7 kancerogenih PAHs, 6 PCBs, 6 DDT, 5 HCHs, 7 PCDDs, 10 PCDFs, 12 dl-PCBs i 10 PBDEs kroz dva najznačajnije puta ekspozicije, tj. ingestiju i dermalno. Sledeće jednačine predložene od strane Američke agencije za zaštitu životnu sredine (USEPA, 2009) korišćene su za izračunavanje kancerogenog rizika:

$$CR_{\text{ing}} = \frac{C_{\text{sed}} \cdot \text{ingR} \cdot \text{EF} \cdot \text{ED} \cdot \text{CF} \cdot \text{SFO}}{\text{BW} \cdot \text{AT}} \quad (6.3)$$

$$CR_{\text{der}} = \frac{C_{\text{sed}} \cdot \text{SA} \cdot \text{AF}_{\text{sed}} \cdot \text{ABS} \cdot \text{EF} \cdot \text{ED} \cdot \text{CF} \cdot \text{SFO}}{\text{BW} \cdot \text{AT}} \quad (6.4)$$

Gde su:

C_{ing} i C_{der} su izmerene koncentracije kontaminanata usled ingestije i dermalnog kontakta, respektivno, ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ;

IngR - stopa ingestije (mg/dan);

EF - učestalost izloženosti (dan/god);

ED - trajanje izloženosti (godina);

CF - jedinični faktor konverzije (-);

SFO - oralni faktor nagiba ($\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dan}$);

BW - telesna težina (kg);

AT - prosečno vreme izloženosti (dan);

SA - površina izložena kože (cm^2);

AF_{sed} - faktor prijivanja kože na sediment (mg/cm^2);

ABS - dermalna apsorpcija iz sedimenta (-).

Kumulativni rizik po zdravlje ljudi za svaki ispitivani lokalitet izračunat je kao suma pojedinačnih rizika za svaku grupu polutanata s tim da su razmatrana dva načina izlaganja humanih indikatora. Karakteristike kancerogenog rizika može biti kvalitativno opisano na sledeći način (Man et al., 2013):

$CR < 10^{-6}$: veoma nizak rizik

$10^{-6} < CR < 10^{-4}$: nizak rizik

$10^{-4} < CR < 10^{-3}$: umeren rizik

$10^{-3} < CR < 10^{-1}$: visok rizik

$CR < 10^{-1}$: veoma visok rizik.

Izloženost pri kojoj faktor rizika prevazilazi $1E^{-6}$ (1 slučaj u milion ljudi) smatra se značajnom.

VII

PROSTORNA DISTRIBUCIJA LIPOFILNIH ORGANSKIH POLUTANATA U SEDIMENTU REKE DUNAV

7.1. Poliaromatični ugljovodonici

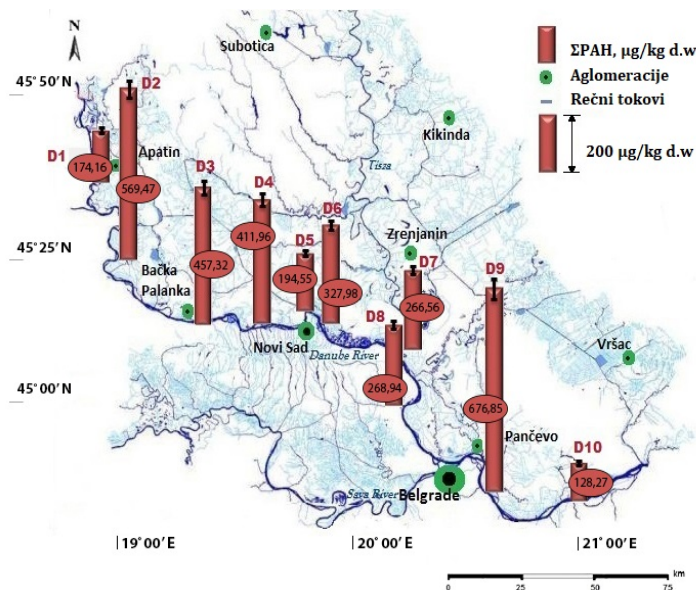
Koncentracioni nivoi rezidua poliaromatičnih ugljovodonika u uzorcima kolektovanog dunavskog sedimenta sa deset ispitivanih lokalitetima prikazani su u Tabeli 7.1. Ukupne koncentracije 29 PAHs u sedimentima bile su u opsegu od 128,27 (Dubravica-D10) do 676,85 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suve materije (eng. *dry weight*, d.w.) (Ritopek-D9) (Slika 7.1.), sa prosečnom vrednošću od 347,61 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. i medijanom \pm standardna devijacija (SD) od 298,46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. \pm 179,06. Najviši koncentracioni nivoi zabeleženi su na lokalitetu D9, 10 km nizvodno od Pančeva. Tokom NATO operacije u Srbiji 1999. godine bombardovanjem je ozbiljno oštećena petrohemijska industrija „HIP Petrohemija“, fabrika hemijskog đubriva „HIP-Azotara“ i rafinerije nafte „NIS Petrol“, praćene velikom količinom potpunog ili nepotpunog sagorevanja različitih molekula i medijuma. Nakon vazdušnog napada, Program Ujedinjenih nacija za životnu sredinu (eng. *United Nations Environment Programme*, UNEP) je okarakterisao Pančevo kao jedno od ključnih ekoloških žarišta, tzv. „hot spot“ u regiji Zapadnog Balkana. Prema UNEP (1999), zabeležene ukupne koncentracije 16 PAH u uzorcima sedimenta kolektovanim u okolini Pančeva bile su u opsegu od 67 do 460 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. Trinaest godina kasnije, u okviru istraživanja ove teze, za istu grupu PAH, otkrivene su više vrednosti koje su dostigle 520 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. S obzirom na to da se PAHs ne klasifikuju kao perzistentni organski polutant, tako da se registrovani koncentracioni nivoi i fenomen povećanog nivoa kontaminacije pripisuju se osobini pseudo-perzistentnosti (Miloradov i sar., 2014b). Porast koncentracija sa 460 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na 520 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w., bez novo registrovanih antropogenih uticaja, tipičan je primer pseudo-perzistentnih karakteristika PAH, koja potvrđuje činjenicu da je „input“ znatno veći od „outputa“. Porast od 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sa velikom sigurnošću potiče od prirodnih izvora PAHs.

Na osnovu kategorizacije 26 PAHs, prema Baumard i sar. (1998) (nizak nivo zagađenja: 0 do 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, umeren: 100 do 1,000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, visok: 1,000 do 5,000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, i vrlo visoka: > 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$), na svim ispitivanim lokalitetima uzorkovanja ustanovljeni su umereni nivoi kontaminacije PAHs.

Tabela 7.1. Koncentracioni nivoi PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$) u sedimentu reke Dunav, Srbija

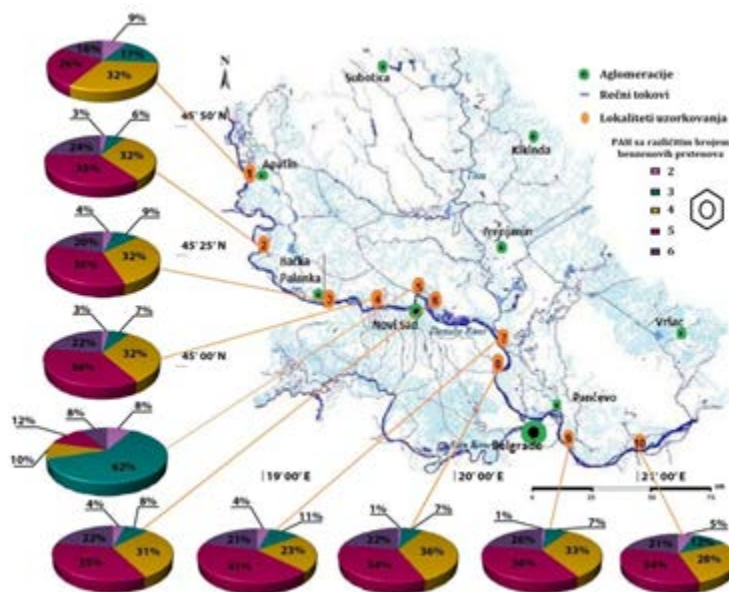
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
Nap	11,82	11,10	14,93	7,98	11,25	10,26	8,78	2,25	6,92	5,00
Acy	0,88	1,54	1,29	1,68	0,65	0,75	0,97	0,46	3,80	0,69
Ace	0,98	1,03	1,73	0,71	6,06	0,77	0,53	0,69	1,62	0,40
Fl	6,00	3,81	5,01	2,49	88,37	2,66	2,86	1,42	3,35	1,87
Phe	18,35	22,55	23,23	15,94	19,43	14,91	12,64	11,17	31,96	7,69
Ant	3,12	4,37	5,77	5,52	4,52	3,15	1,89	3,97	6,55	1,60
Flu	23,02	62,94	49,52	44,84	6,99	36,75	20,90	37,98	77,83	11,27
Pyr	15,14	49,57	37,12	31,73	4,95	25,98	15,57	25,29	56,24	8,87
B[a]A	7,00	24,37	24,18	23,19	2,47	14,92	8,28	12,73	32,32	5,47
Chr	7,27	28,01	23,92	21,77	2,89	15,24	10,39	12,79	34,82	6,60
B[b]Flu	11,21	48,90	39,31	35,07	5,86	28,93	20,37	23,74	54,29	12,21
B[k]Flu	4,12	17,04	14,27	13,55	2,18	9,94	6,63	8,71	19,58	3,97
B[a]P	9,45	42,72	33,91	32,97	4,20	22,65	15,17	19,27	51,67	6,15
IP	15,16	74,16	50,68	51,40	8,59	40,01	29,43	31,89	80,58	15,60
DB[ah]A	0,72	3,02	2,35	2,00	0,35	2,05	1,36	2,27	4,28	0,58
B[ghi]P	10,49	51,96	32,98	31,67	6,31	26,57	22,51	20,61	54,67	11,51
Bip	3,33	2,67	3,07	2,11	4,76	2,21	2,67	0,87	1,92	1,90
Ret	1,35	2,97	3,69	2,43	0,89	4,13	8,84	0,72	3,27	2,85
B[b]Fl	1,15	4,40	4,13	3,51	0,51	2,74	1,78	1,95	4,24	1,02
Bnt	0,19	2,86	1,68	1,80	0,17	0,75	0,35	2,16	7,76	0,43
B[ghi]Flu	1,46	7,24	4,68	3,83	0,69	3,25	2,20	2,17	5,57	1,52
CP[cd]P	0,61	5,75	3,19	4,72	0,37	1,74	1,28	0,71	20,46	0,70
Tph	1,95	8,18	5,91	5,68	0,94	4,55	3,99	3,46	9,20	2,25
B[j]Flu	3,83	16,52	12,27	12,80	1,96	9,61	5,99	9,27	16,63	3,78
B[e]P	8,40	35,58	27,50	26,74	4,20	20,25	16,05	16,65	40,78	8,89
Per	4,12	17,34	16,66	11,75	2,78	12,77	38,46	6,70	21,01	3,95
DB[ac]Ant	1,28	7,23	5,00	5,43	0,88	3,99	2,82	2,99	8,50	1,51
Anth	1,00	6,45	5,72	5,07	0,77	3,55	1,73	4,03	10,75	n.d.
Cor	0,76	5,20	3,60	3,55	0,57	2,90	2,14	2,06	6,27	n.d.
Σ PAHs	174,16	569,47	457,32	411,96	194,55	327,98	266,56	268,94	676,85	128,27
min	0,19	1,03	1,29	0,71	0,17	0,75	0,35	0,46	1,62	n.d.
max	23,02	74,16	50,68	51,40	88,37	40,01	38,46	37,98	80,58	15,60
sr.vrednoct	6,01	19,64	15,77	14,21	6,71	11,31	9,19	9,27	23,34	4,42
medijana	3,83	8,18	5,91	5,68	2,78	4,55	5,99	3,97	10,75	2,85
SD	6,09	20,84	15,27	14,47	16,23	11,41	9,67	10,32	23,57	4,28

n.d.- nisu detektovani



Slika 7.1. Ukupni koncentracioni nivoi PAHs u uzorcima sedimenta reke Dunav

Kompozicioni profili PAHs u sedimentima reke Dunav ukazali su na dominaciju PAH koje karakteriše prisustvo pet aromatičnih prstenova (Slika 7.2.). PAHs sa 2 i 3 benzenova prstena doprineli su ukupnom sadržaju PAHs vrednosti od 15%, dok je preostalih 85% činilo PAHs sa 4, 5 i 6 prstenova. Dobijeni rezultati ukazuju na veće prisustvo PAHs dospelih u sediment reke Dunav piroliznim izvorima, koji su površinskim i rečnim oticanjem, kao i suvim i vlažnim atmosferskim taloženjem naknadno depozicionirani u svaki matriks životne sredine. IP se u svim analiziranim uzorcima javlja sa najvećim koncentracijama (8,60–80,58 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.), zatim slede Flu i Pyr (6,99–77,82 i 4,96–56,24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.). Izuzetak predstavlja lokalitet D5 (Ratno ostrvo) koji karakteriše dominacija PAHs sa 3 aromatična prstena, sa doprinosom preko 60 % ukupnoj vrednosti koncentracija PAHs. Na istom lokalitetu, uočena je značajno povišena koncentracija Fl (88,37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.), skoro 60 puta veća nego na lokalitetu D8 (Belegiš). Dobijeni rezultati ukazuju da je pojava povišenih vrednosti tzv. „light“ PAHs verovatno uzrokovana razvijenim saobraćajem i blizinom novosadske rafinerije.



Slika 7.2. Distribucija PAHs u sedimentu Dunava prema broju benzenovih prstenova

Poređenje eksperimentalno dobijenih nivoa koncentracije PAH u sedimentu reke Dunav kroz Srbiju sa referentnom tačkom Zlin u Češkoj i literaturno dostupnih podataka o vrednostima pojedinih PAHs uzorkovanih sa različitih akvatičnih lokaliteta u Srbiji i širom sveta prikazano je u Tabeli 7.2. Određeni koncentracioni nivoi ukupnih PAHs detektovanih u okviru teze bili su i do 30 puta niži nego vrednosti sume 29 polutanata na lokalitetu Zlin. Najviše detektovane koncentracione vrednosti zabeležene na lokalitetu Ritopek bile su skoro 6 puta niže u poređenju sa sedimentom kolektovanom u Češkoj Republici. U poređenju sa dostupnim literaturnim podacima, uočeno je da su vrednosti PAHs bile neznatno više nego detektovani koncentracioni nivoi u uzorcima sedimentu delte reke Yangzi i ušća reke Guan u Kini (Chen i sar., 2007; He i sar., 2014) i znatno niže nego

koncentracione vrednosti PAHs u većini drugih studija. Koncentracije PAHs detektovane u okviru teze korespondirale su vrednostima PAHs detektovanim u uzorcima sedimenta Dunava, Save i Tise na teritoriji Srbije (Crnković i sar., 2008; Sakan i sar., 2017). Prilikom tumačenja i komparacije rezultata, treba napomenuti da je u većini navedenih studija procenjen uticaj samo 16 EPA PAHs.

Poređenjem dobijenih koncentracionih nivoa PAHs sa propisanim vrednostima za sediment prema srpskoj legislativi (SGRS, 2012), može se ustanoviti da prema utvrđenom kriterijumu za ocenu kvaliteta, ispitivani sediment na svim lokalitetima pripada nultoj klasi, što znači da sedimenti na ispitivanim lokalitetima mogu biti dislocirani, ukoliko se za to iskažu potrebe, bez posebnih mera zaštite. Takođe, ispitivana grupa polutantata prema regulativi neće biti fundamentalni uzrok eko-hemijske i ekološke degradacije u ispitivanim sedimentima u reci Dunav na teritoriji Srbije.

Tabela 7.2. Prikaz registrovanih koncentracionih nivoa PAHs u sedimentima na različitim lokalitetima

Lokliteti uzorkovanja	Period uzorkovanja	Broj uzoraka	Broj ispitivanih PAHs	ΣPAHs - opseg (µg/kg d.w.)	Literaturni izvor
Dunav	2012	10	29	128,27- 676,85	
Zlin	2013	1	29	3966,64	
Dunav, Austrija	1991/1992	4	18	396 – 1,101	Chovanec i sar., 1994
Böse Sieben reka, Nemačka	1998	3	15	5,1 · 10 ³ – 10,4 · 10 ³	Vrana i sar., 2001
Dunav, Srbija	2001	6	16	307 – 1,452	Škrbić i sar., 2007
Gornji tok Dunava, Nemačka	2002	10	16	n.d.-26,32 · 10 ³	Keiter i sar., 2008
Tonghui reka, Kina	2002	16	16	127-928	Zhang i sar., 2004
Delta reke Yangzi, Kina	2005	38	15	91,3 – 614,4	Chen i sar., 2007
Dunav i Sava, Srbija	2005	2	16	D: 213,1- 575,4 S:416,2-595,3 D: < n.d.- 689	Crnković i sar., 2008
Dunav, Sava, Tisa, Srbija	2008	52	6	S: 240-395 T: 86,1-728	Sakan i sar., 2017
Mithi reka, Indija	2009-2011	3	17	1206,0-4735,0	Singare, 2015
Imam Khomeini Port, Iran	2010	5	16	2885,8- 5,482,23	Abdollahi i sar., 2013
Dunav obala ušća	2010	10	16	329,6 – 1,093,3	Tsymbalyuk i sar., 2011
Ušće reke Guan, Kina	2011	13	21	90 - 218	He i sar., 2014
Erjen reka, Taiwan	2010-2012	26	16	22-28,622	Wang i sar., 2015a
3 reke: Deûle, Sensée i Scarpe, Francuska.	2012	3	16	13,4 · 10 ³ – 33,7 · 10 ³	Net i sar., 2015
Weihe reka, Kina	2014	37	16	362 – 15,667,0	Chen i sar., 2015
Cauca reka, Kolombija	2010-2011	8	12	n.d.-3,7390,0	Sarria-Villa i sar., 2016
Žuta reka, Kina	2013	10	16	181,0-1,583,0	Zhao i sar., 2015

n.d.- nisu detektovani

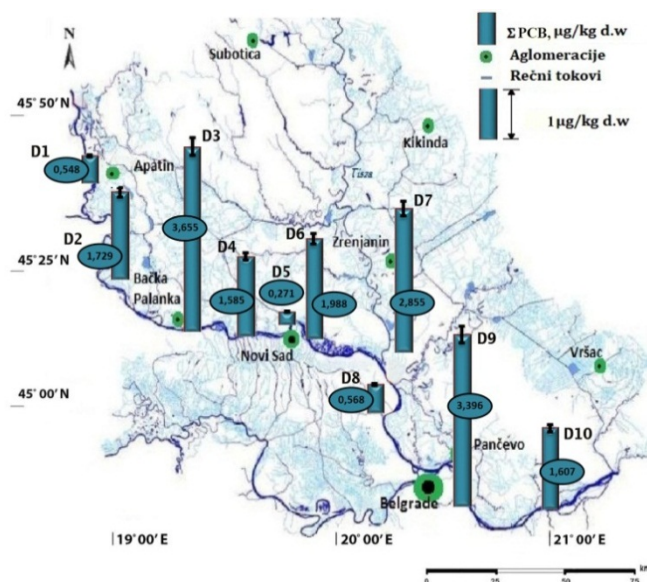
7.2. Polihlorovani bifenili

Koncentracioni nivoi i prostorni trend polihlorovanih bifenila na području ispitivanom u okviru doktorske disertacije prikazani su tabelarno i grafički (Tabela 7.3. i Slika 7.3.). U cilju procene stepena kontaminacije lokaliteta za referentna jedinjenja, odabrano je šest EPA indikatora: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 i PCB 180 i dodatnih dvanaest dl-PCB: PCB 77, PCB 81, PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 126, PCB 156, PCB 157, PCB 167, PCB 169, PCB 189. U tabelama su prikazane pojedinačne i ukupne vrednosti koncentracija, za svako mesto uzorkovanja. Najviše rezidualne koncentracije PCBs detektovani su na područjima industrijskih centara u AP Vojvodini, blizina Bačke Palanke (Neštin: 36,55 µg/kg d.w.) i Pančeva (Ritopek: 33,96 µg/kg d.w.), što se pretpostavlja da je posledica danas aktivne industrijska aktivnost, amplificirane istorijskim zagađenjem, manifestovanim u sve kompartmente životne sredine. Takođe, PCBs kontaminacija iz prošlosti, nakon NATO agresije 1999. godine, dovela je do akumulacije toksičnih polutanata u sedimentu Dunava.

Tabela 7.3. Koncentracioni nivoi PCBs (µg/kg d.w.) u sedimentu reke Dunav, Srbija

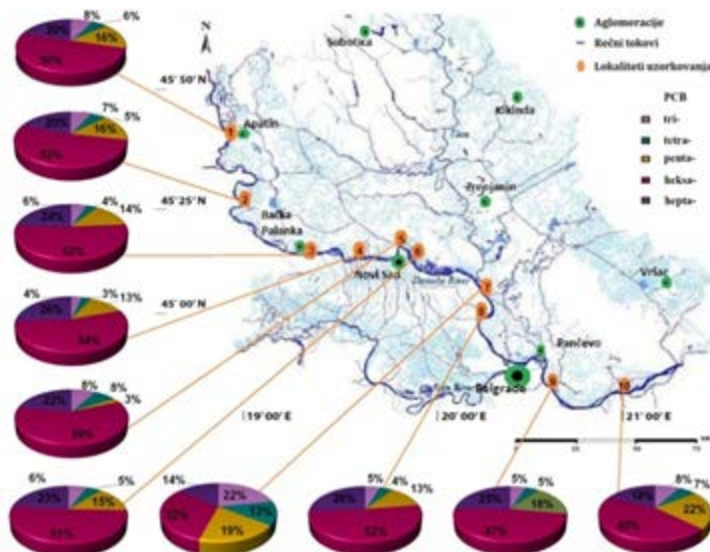
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
PCB 28	0,0440	0,1250	0,2000	0,0560	0,0230	0,1200	0,6270	0,0290	0,1810	0,1330
PCB 52	0,0260	0,0810	0,1210	0,0460	0,0170	0,0840	0,3130	0,0210	0,1510	0,0960
PCB 77	0,0045	0,0119	0,0200	0,0096	0,0036	0,0147	0,0632	0,0048	0,0118	0,0087
PCB 81	0,0002	0,0003	0,0006	0,0003	0,0001	0,0005	0,0024	0,0002	0,0005	0,0003
PCB 101	0,0450	0,1410	0,2910	0,1000	n.d.	0,1520	0,2290	0,0380	0,3190	0,1670
PCB 105	0,0072	0,0196	0,0303	0,0197	0,0052	0,0252	0,1065	0,0074	0,0407	0,0289
PCB 114	0,0005	0,0013	0,0020	0,0014	0,0005	0,0017	0,0081	0,0005	0,0024	0,0017
PCB 118	0,0320	0,1060	0,1950	0,0720	0,0140	0,1010	0,1840	0,0250	0,2260	0,1540
PCB 123	0,0017	0,0046	0,0075	0,0049	0,0012	0,0070	0,0196	0,0018	0,0076	0,0045
PCB 126	0,0003	0,0006	0,0012	0,0007	0,0002	0,0009	0,0016	0,0002	0,0012	n.d.
PCB 138	0,1100	0,3620	0,8110	0,3700	0,0610	0,4210	0,3460	0,1290	0,7130	0,3230
PCB 153	0,1580	0,4990	1,0380	0,4610	0,0930	0,5620	0,4900	0,1540	0,8430	0,3730
PCB 156	0,0048	0,0242	0,0257	0,0154	0,0029	0,0180	0,0353	0,0054	0,0339	0,0141
PCB 157	0,0008	0,0035	0,0050	0,0031	0,0006	0,0031	0,0063	0,001	0,0066	0,0033
PCB 167	0,0028	0,0128	0,0157	0,0099	0,0018	0,0107	0,0171	0,0036	0,0186	0,0072
PCB 169	n.d.	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0004	0,0001	0,0003	n.d.
PCB 180	0,1090	0,3310	0,8850	0,4110	0,0600	0,4620	0,3990	0,1460	0,8330	0,2900
PCB 189	0,0010	0,0056	0,0057	0,0038	0,0006	0,0040	0,0064	0,0013	0,0069	0,0023
Σ_{6EPA}PCBs	0,4920	1,5390	3,3460	1,4440	0,2540	1,8010	2,4040	0,5170	3,0400	1,3820
Σ_{dl}PCBs	0,0556	0,1904	0,3089	0,1408	0,0167	0,1871	0,4508	0,0513	0,3563	0,2250
Σ₁₈PCBs	0,5476	17,294	36,549	15,848	0,2707	19,881	28,548	0,5683	33,963	1,6070
min	n.d.	0,0002	0,0002	0,0002	n.d.	0,0002	0,0004	0,0001	0,0003	n.d.
max	0,1580	0,4990	1,0380	0,4610	0,0930	0,5620	0,6270	0,1540	0,8430	0,3730
sr.vrednost	0,0322	0,0961	0,2031	0,0880	0,0169	0,1105	0,1586	0,0316	0,1887	0,1004
medijana	0,0048	0,0162	0,0228	0,0126	0,0024	0,0164	0,0493	0,0051	0,0263	0,0215
SD	0,0481	0,1491	0,3392	0,1534	0,0286	0,1787	0,1972	0,0527	0,2954	0,1280

n.d.- nisu detektovani



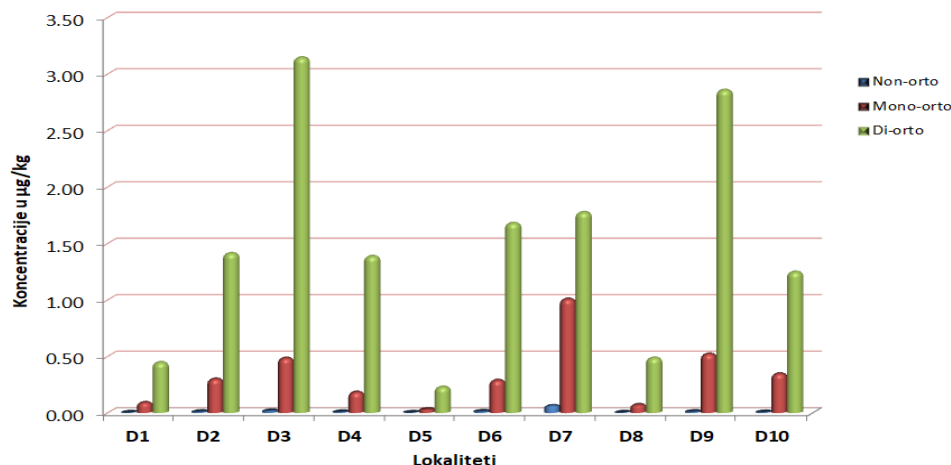
Slika 7.3. Ukupni koncentracioni nivoi PCBs u uzorcima sedimenta reke Dunav

Kapacitet sorpcije pojedinačnih PCBs kongenera zavisi od broja atoma hlora vezanih za bifenilnu strukturu. Raspodele PCB kongenera u uzorcima sedimenta grupisanih prema broju supstituisanih Cl atoma u benzenovomom prstenu prikazane su na Slici 7.4. Najčešće detektovani PCB kongeneri u uzorcima sedimenata bili su sa šest i sedam atoma hlora kolektovanih na tri lokaliteta u blizini Novog Sada (na lokalitetima Begeč, Ratno ostrvo i Šangaj udeo heksa- i hepta-PCB kongenera iznosio je 77,2%, 81,9% i 84,3%, respektivno) i na lokalitetu kod Pančeva (73,1% za Ritopek). Registrovano prisustvo polihlorovanih bifenila na ovim područjima rezultat je ratnih akcidenata, nekontrolisanog sagorevanja i razaranja skladišne i procesne opreme, kao i prisustva transformatora velike snage. Prisustvo PCB kongenera supstituisanih sa velikim brojem atoma hlora ukazuje na njihovo dugo prisustvo, distribuciju, a samim tim i na pojavu različitih interreagovanja sa abiotskim i biotskim komponentama procesom sorpcije na prirodnim koloidnim sistemima, posebno bioakumulacijom u živim organizmima.



Slika 7.4. Distribucija PCB kongenera u sedimentu Dunava prema broju supstituisanih atoma hlora

Kako bi se utvrdila korelacija između strukture pojedinih kongenera i njihovog toksikološkog potencijala, analizirane su detektovane koncentracije u zavisnosti od supstitucije PCB kongenera za citosolni Ah receptor. Lokaliteti D3 i D9 su pokazali značajno veće koncentracije kongenera di-orto supstituisanih polihlorovanih bifenila u poređenju sa non-orto i mono-orto supstituisanim polihlorovanim bifenilima (Slika 7.5.). Najviši detektovani koncentracioni nivoi mono-orto i di-orto iznosili su 35,4 % (lokalitet Knićanin) i 87,6 % (lokalitet Begeč) ukupnih koncentracija PCBs, respektivno, dok su najviše vrednosti non-orto polihlorovanih bifenila zabeležene na lokalitetu Dubravica i iznosile su 2,4 % od ukupnih izmerenih vrednosti PCBs u dunavskom sedimentu. Prema dobijenim rezultatima o koncentracijama PCB kongenera, kao i na osnovu njihove strukturne sličnosti sa dioksinima, može se ustanoviti da su non-orto-kongeneri PCB 77, 81, 126 i 169, najtoksičniji detektovani PCBs. Hlorisanje na jednoj ili dve orto pozicije dodatno smanjuje potencijal toksičnosti, zahvaljujući manjoj verovatnoći postizanja koplanarne konformacije. PCB kongeneri koji se ne vežu za Ah receptor izazivaju druge vrste toksičnih reakcija koje su nezavisne od Ah receptora.



Slika 7.5. Koncentracioni nivoi non-orto, mono-orto i di-orto supstituisanih polihlorovanih bifenila u sedimentima reke Dunav

Komparacijom ukupnih vrednosti koncentracija PCBs u uzorcima sedimenta reke Dunav i uzorka sa lokaliteta Zlin može se zaključiti da su vrednosti na lokalitetu Zlin za indikatorske PCBs bile od 3 (Ratno ostrvo) do 43 puta (Neštin) više u odnosu na ispitivani dunavski sediment, dok su vrednosti ispitivanih dvanaest dl-PCBs korespondirale najvišim kvantifikovanim vrednostima dunavskog sedimenta, na lokalitetu Knićanin.

Poređenjem eksperimentalno dobijenih koncentracionih nivoa PCBs u dunavskom sedimentu sa literaturno dostupnim podacima može se ustanoviti da su kvantifikovane vrednosti PCBs u dunavskom sediment mnogo niže od koncentracionih nivoa u analiziranim uzorcima sredimenta akvatičnih sistema širom sveta (Tabela 7.4.). Takođe, koncentracije analiziranih uzoraka bile su niže u poređenju sa PCBs vrednostima za dunavski sediment, detektovanih u okviru JDS2 i JDS3 ekspedicije tokom 2007. i 2013. godine. Komparacijom dobijenih vrednosti koncentracija PCB kongenera u sedimentu reke Dunav sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama propisanih Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl.glasnik RS", br. 50/2012), može se ustanoviti da na ispitivanim lokalitetima nije prekoračena remedijaciona vrednost sedimenta, koja iznosi 1 mg/kg. Takođe, koncentracione vrednosti na svim ispitivanim lokalitetima nisu prekoračile propisane ciljne vrednosti pa prema regulativi sediment pripada nultoj klasi, usled detektovane kontaminacije PCBs. S obzirom na to da PCBs predstavljaju lipofilne, perzistentne organske supstance izuzetno su signifikantni i provokativni kontaminanti koji mogu da doprinesu degradaciji kvaliteta zemljišta, sedimenta i permanentan su izvor zagađenja površinskih voda, jer dovode do direktnog negativnog impakta po zdravlje humane populacije, kao i akvatične i terestralne organizame. Na osnovu navedenog, neophodno je sprovesti sistematično praćenje (kontinualni monitoring) PCBs u životnom okruženju, abiotskim, biotskim i humanim sistemima na teritoriji Republike Srbije.

Tabela 7.4. Prikaz registrovanih koncentracionih nivoa PCBs u sedimentima na različitim lokalitetima

Lokliteti uzorkovanja	Period uzorkovanja	Broj uzoraka	Broj ispitivanih PCBs	Σ_6 PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	$\Sigma_{12\text{dl}}$ -PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg d.w.}$)	Literaturni izvor
Dunav	2012	10	18	0,254-3,346	0,017-0,451	
Zlin	2013	1	18	11,102	0,434	
Dunav, Rumunija	2001	3	6	n.d. (<2)	-	Covaci i sar., 2006
Besos i Llobregat, Španija	2002	15	12	-	0,2–63 pg g ⁻¹ dm,	Eljarrat i sar., 2002
Qiantang, Kina	2002	13	12	-	0,78–8,47	Zhou i sar. (2006)
Váh, Hron, Hornád, Nitra, Starina, Slovačka	2006-2007	34	18	0,56–1014		Čonka i sar., 2014
Mramorno more, Turska	2007	23	18	17,9 10 ⁻³ - 539,75		Okay i sar., 2009
Haihe reka, Kina	2007	25	32	n.d. - 253		Zhao i sar., 2010
Dunav, JDS2	2007	19	18	1,88-9,87ng WHO ₀₅ -TEQ/g	0,00018- 0,0014 ng WHO ₀₅ -TEQ/g	Liska i sar., 2015
Gornji tok Dunava	2007-2008	5	12		170–980 10 ⁻³	Kukučka i sar., 2015
Dunav, Srbija	2008	52	7	n.d.- 57,0	-	Sakan i sar., 2017
Nador Lagoon, Maroko	2009	4	127	2,50 – 20,7		Giuliani i sar., 2015
3 reke: Deûle,Sensée i Scarpe, Francuska	2012	3	28	D: n.d. – 15,6 Se: 15,1 – 34,0 Sc: 126,8 – 194,4		Net i sar., 2015
Dunav, JDS3	2013	23	18	2,00-12,50 ng WHO ₀₅ -TEQ/g	0,00018– 0,00090 ng WHO ₀₅ -TEQ/g	Liska i sar., 2015
Hooghly estuar, Indija	2014-2015	11	7	0,28-7,7		Mitra i sar., 2019
Yantze, Kina	2015	47	18	6,67 -37,10		Qadeer i sar., 2019
Someșu Mic, Rumunija	2017	16	20	2,7-252,7		Barhoumi i sar. 2019
<i>n.d.- nisu detektovani</i>						

7.3. Organohlorni pesticidi

Koncentracioni nivoi rezidua organohlornih pesticida u uzorcima sedimenta sa deset odabranih lokaliteta reke Dunav prikazani su u tabeli 7.5. Kvantifikacijom targetnih polutanata ustanovljeno je da su se vrednosti ukupnih organohlornih pesticida kretale u rasponu od 0,821 (lokalitet D8, Belegiš) do 17,203 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. (lokalitet D9, Ritopek), sa srednjom vrednošću sume koja je iznosila 6,553 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. i medijanom \pm SD od 4,848 \pm 5,137 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.

Tabela 7.5. Koncentracioni nivoi OCPs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.) u sedimentu reke Dunav, Srbija

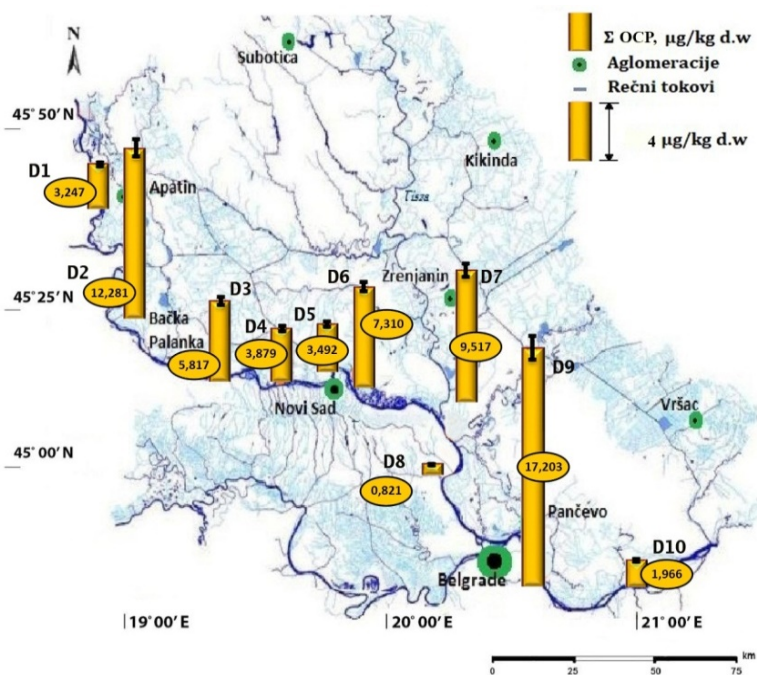
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
PeCB	0,035	0,106	0,185	0,078	0,029	0,127	0,059	0,028	0,097	0,025
HCb	0,055	0,246	0,624	0,276	0,077	0,326	0,155	0,058	0,331	0,09
α -HCH	0,057	0,125	0,088	0,092	0,053	0,108	0,164	n.d.	0,035	n.d.
β -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,138	n.d.	n.d.	n.d.
γ -HCH	0,827	2,151	1,349	1,698	0,908	1,834	1,907	0,035	0,09	0,042
δ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ϵ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
o,p'-DDE	n.d.	0,342	0,042	n.d.	0,018	0,042	0,096	n.d.	3,291	0,051
p,p'-DDE	0,297	1,441	1,627	0,652	1,725	1,116	2,967	0,248	1,468	0,649
o,p'-DDD	0,112	0,695	0,288	0,086	0,096	0,628	0,737	0,077	0,751	0,249
p,p'-DDD	0,41	1,757	1,041	0,332	0,293	1,663	2,126	0,236	1,304	0,449
o,p'-DDT	n.d.	2,126	0,047	0,049	n.d.	0,28	0,11	n.d.	6,583	0,094
p,p'-DDT	1,454	3,292	0,526	0,616	0,293	1,186	1,058	0,139	3,253	0,317
Σ CBs	0,09	0,352	0,809	0,354	0,106	0,453	0,214	0,086	0,428	0,115
Σ HCHs	0,884	2,276	1,437	1,79	0,961	1,942	2,209	0,035	0,125	0,042
Σ DDE	0,297	1,783	1,669	0,652	1,743	1,158	3,063	0,248	4,759	0,7
Σ DDD	0,522	2,452	1,329	0,418	0,389	2,291	2,863	0,313	2,055	0,698
Σ DDT	1,454	5,418	0,573	0,665	0,293	1,466	1,168	0,139	9,836	0,411
Σ DDT _{uk}	2,273	9,653	3,571	1,735	2,425	4,915	7,094	0,7	16,65	1,809
Σ OCPs	3,247	12,281	5,817	3,879	3,492	7,31	9,517	0,821	17,203	1,966
min	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
max	1,454	3,292	1,627	1,698	1,725	1,834	2,967	0,248	6,583	0,649
sr.vrednost	0,406	1,228	0,582	0,431	0,388	0,731	0,865	0,117	1,72	0,218
medijana	0,205	1,068	0,407	0,276	0,096	0,477	0,164	0,077	1,028	0,094
SD	0,501	1,093	0,574	0,528	0,574	0,671	1,024	0,093	2,1	0,217

n.d.- nisu detektovani

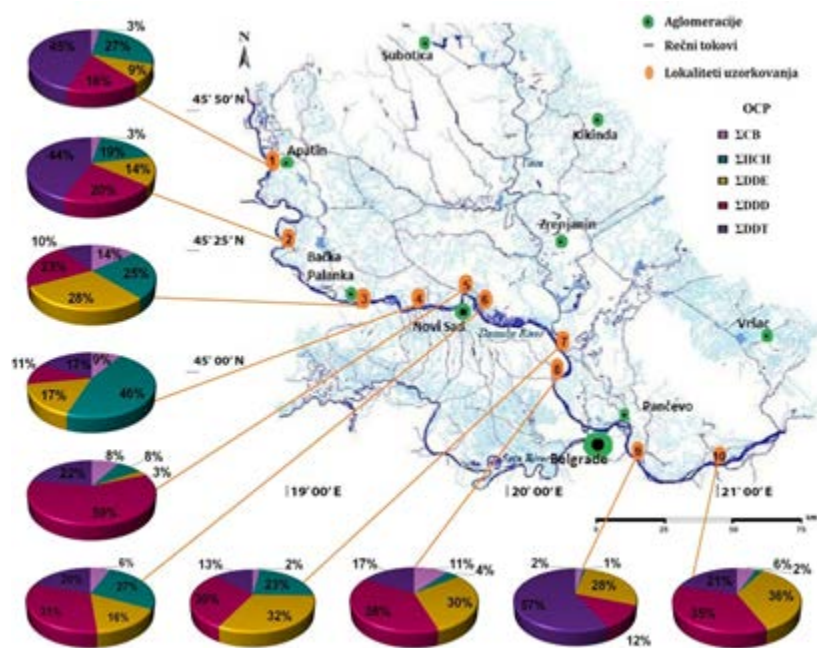
Registrovana prostorna distribucija jedinjenja ukazuje da su najviši koncentracioni nivoi OCPs detektovani na lokalitetima Ritopek (D9) i Labudnjača (D2) (Slika 7.6.), što je prouzrokovano intezivnim poljoprivrednim aktivnostima u blizini oba lokaliteta, atmosferskom depozicijom kao i nepropisnim odlaganjem pesticidnog ambalažnog otpada i drugih različitih hazardnih hemijskih specija u prošlosti.

Kompozicioni profil OCPs (Slika 7.7.) ukazuje na dominaciju Σ DDT_{uk} skoro na svim lokalitetima, a najviša procentualna vrednost sume DDT i njegovih metabolita zabeležena je na lokalitetu Ritopek i iznosi 96,8 %. Najviši procentualni udeli za DDT, DDD i DDE zabeleženi su na lokalitetima Ritopek (57,2 %), Belegiš (38,1 %) i Ratno ostrvo (38,1 %), respektivno. Udeo Σ CBs kretao se u rasponu od 2,2 % (Labudnjača) do 13,9 % (Neštin).

Značajno odstupanje u vrednosti frakcije za ΣHCH uočena je na lokalitetu Begeč i iznosila je 46,1 %, dok je na istom lokalitetu $\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$ iznosio 44,7 %.



Slika 7.6. Ukupni koncentracioni nivoi OCPs u uzorcima sedimenta reke Dunav



Slika 7.7. Distribucija OCPs u sedimentu Dunava

Pentahlorobenzen (PeCB) i heksahlorobenzen (HCB) detektovani su u svim uzorcima sedimenta, a ukupne vrednosti koncentracija kretale su se u opsegu od 0,086 do 0,809 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. sa srednjom vrednošću sume od 0,301 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. i medijanom \pm SD koja je iznosila 0,283 \pm 0,229 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. Na lokalitetu Neštin zabeležene su najviše vrednosti za PeCB i HCB i iznosile su 0,185 i 0,624 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w., respektivno. S obzirom na to da se pentahlorobenzen prvenstveno koristi kao hemijski intermedijer u sintezi fungicida, ali i pojedinih vrsta herbicida i pesticida, očekivano je bilo da će se rezidui detektovati na području AP Vojvodine, delu Srbije sa najvećom površinom obradivog poljoprivrednog zemljišta.

Koncentracioni nivoi tehničkog heksahlorcikloheksana predstavljeni su kao suma pet HCH izomera (α -, β -, γ -, δ - i ϵ - HCH). Vrednosti δ - i ϵ - HCH na svim lokalitetima bile su ispod nivoa detekcije, dok je β -HCH kvantifikovan jedino na lokalitetu D7, tako da su ove vrednosti izuzete iz daljeg tumačenja rezultata. Najveći doprinos ukupnoj kontaminaciji HCHs u uzorcima dunavskog sedimenta imao je γ -HCH, koji predstavlja 99 % lindana (Liu i dr., 2008) i nalazi se na listi prioriternih supstanci koje je potrebno pratiti u sedimentu prema Okvirnoj direktivi o vodama (2000/60/EC). Lindan se dodatno nalazi i na listi supstanci sa hormonskom aktivnošću (Agencija za zaštitu okoline Ujedinjenog Kraljevstva, UKEA). Najviše koncentracije lindana zabeležene su na lokalitetu Labudnjača (2,151 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.) i Knićanin (1,907 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.), dok su povišene vrednosti α -HCH dominirale lokalitetom D7 (Knićanin). Poznato je da su glavni izvori lindana u atmosferi fugalne čestice prašine nastale usled eolske erozije kontaminiranog zemljišta, isparavanjem iz tretiranog poljoprivrednog zemljišta i isparavanjem iz lišća agrarnih kultura tretiranih lindanom. S obzirom na to da se izdvojeni lokaliteti odlikuje intenzivnom poljoprivrednom aktivnošću, značajan doprinos povišenim koncentracionim nivoima, pored površinskog oticanja sa poljoprivrednog zemljišta tretiranog pesticidima, doprinosi i suva i vlažna atmosferska depozicija kao i povremeno paljenje useva.

Koncentracioni nivoi sume DDT i metabolita (o.p'-DDE, p.p'-DDE, o.p'-DDD, p.p'-DDD, o.p'-DDT i p.p'-DDT), u daljem tekstu $\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$, kvantifikovani su skoro na svim ispitivanim lokalitetima (Tabela 7.5.). Vrednost o.p'-DDE (za lokalitete D1, D4, D8) i o.p'-DDT za lokalitete D1, D5, D8) bila je ispod limita detekcije. Vrednosti koncentracija $\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$ kretale su se od 0,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. (D8, Belegiš) do 16,65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. (D9, Ritopek), sa srednjom vrednošću od 5,083 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. i medijanom \pm SD od 2,998 \pm 4,912 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. Najviše koncentracione vrednosti za DDE i DDT karakteristika su lokaliteta Ritopek koji se nalazi u blizini velikog industrijskog centra u Pančevu, mestu sa razvijenom poljoprivrednom aktivnošću u suburbanom delu. Povišena vrednost DDD, pored lokaliteta Ritopek, zabeležena je na lokalitetu Knićanin gde je praćen doprinos reke Tise ukupnoj kontaminaciji reke Dunav. Iako je upotreba DDT zabranjena je u Srbiji od 1989. godine detektovanje rezidualnih nivoa u akvatičnim sedimentima može se pripisati perzistentnosti ispitivanog pesticida u životnoj sredini.

Monitoring podaci rezidualnih koncentracija OCPs u različitim kompartmentima životne sredine Republike Srbije su malobrojni i retki. Osnovni uzrok navedenih nedostataka jesu izuzetno složene, ekonomski zahtevne i senzitivne metodologije kvantifikacije navedenih toksičnih hemijskih specija. Iz tog razloga, rezultati dobijeni istraživanjem predstavljaju vrednu bazu podataka neophodnu za komparaciju stanja

životnog sredine Srbije i drugih država u regionu, koja će pomoći u odlučivanju i definisanju strategije upravljanja ispitivanom grupom polutanata. Poređenjem registrovanog statusa dunavskog i sedimenta reke Morave utvrđeno je da koncentracioni nivoi ΣOCP u okrugu Zlin korenspondiraju najvišim kvantifikovanim vrednostima dunavskog sedimenta, na lokalitetu Ritopek. Sa druge strane, na istom referentnom lokalitetu reke Morave registrovane su dva puta niže vrednosti $\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$ nego na lokalitetu Ritopek (16,65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.) i sedam puta niže ukupne koncentracije HCHs u odnosu na najkontaminiraniji lokalitet, Labudnjaču (2,209 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.). Pregledom literaturnih podataka, zaključeno je da su registrovane koncentracije ΣOCP i drugih pesticida, na području reke Dunav u Srbiji, znatno niže nego u većini ispitivanih sedimentnih matriksa različitih regiona. U Tabeli 7.6 prikazani su rezultati relevantnih studija, iz koje se izdvajaju ispitivane grupe jedinjenja u sedimentu reke Gomti, Indija sa 47 puta višim koncentracionim nivoima nego u kolektovanom dunavskom sedimentu. Takođe, vrednosti ispitivanih uzoraka akvatičnog sedimenta u Slovačkoj Republici za ΣCB bili su preko 30 puta viši nego za sediment kolektovan sa ispitivanih lokaliteta duž reke Dunav. Neznatno viši koncentracioni nivoi $\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$ detektovani su u odnosu na kvantifikovane vrednosti ispitivane grupe polutanata u Kini (Zhou i sar., 2006, Li i sar., 2013). U studiji sprovedenoj od strane naučnika Covaci i sar. (2006) nisu detektovane koncentracije ΣCBs u uzorcima reke Dunav (Rumunija), dok su koncentracione vrednosti za ΣHCHs i $\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$ korespondirale koncentracijama ispitivanih polutanata detektovanim na ispitivanim lokalitetima koji su predmet doktorske disertacije (Tabela 7.6.).

Poređenjem registrovanih koncentracija HCHs, DDT i njegovih metabolita sa vrednostima propisanih Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Službeni glasnik RS”, br. 50/2012), može se zaključiti da jedino na lokalitetu Ritopek (D9) vrednosti znatno prekoračuju maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK: 1,2 i 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respektivno) za DDT i metabolite, dok su na lokalitetima D2, D3, D5, D6 i D7 prekoračene samo za DDE, a na lokalitetima D2, D6 i D7 samo za DDD. Propisane remedijacione vrednosti sedimeta od 4 mg/kg nisu prekoračene ni na jednom ispitivanom lokalitetu. Detektovane koncentracione vrednosti α -, β -, γ -HCH bile su znatno ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija propisanih regulativom Republike Srbije. Na osnovu $\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$ kontaminacije dunavskog sedimenta prema Uredbi, koncentracione vrednosti (16,65 $\mu\text{g}/\text{kg}$) su više od propisanih vrednosti limita (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$), a ispod verifikacionog nivoa (40 $\mu\text{g}/\text{kg}$) pa se može konstantovati da na lokalitetu Ritopek, sediment Dunava pripada drugoj klasi što znači da je neznatno zagađen i prilikom dislokacije dozvoljeno je odlaganje bez posebnih mera zaštite u pojasu širine do 20 m u okolini vodotoka.

Kao ključni segmenti antropogene sfere, agroekosistemi predstavljaju kontinualne izvore kontaminacije prirodnih recipijenata. Kontinuirani input organskih polutanata, naročito rezidua OCPs, rezultuje procesima bioakumulacije i biomagnifikacije izazivajući ubikvitarnu kontaminaciju svih matriksa životne sredine, praćene nizom zdravstvenih problema humane populacije. Povišen unos lipofilnih pesticidnih komponenata, naročito rezidua DDT, u akvatične sisteme indukuje niz lančanih biohemijskih reakcija koje remete prirodni balans ekostanja hidrosfere, atmosfere i pedosfere. Rezultati istraživanja toka reke Dunav na teritoriji Republike Srbije pokazali su da na ispitivanim lokalitetima još uvek postoje značajni primarni izvori zagađenja organohlorinim pesticidima. Iz tog razloga javlja

se potreba za opsežnijim monitoringom kojim bi se mapirali izvori kontaminacije i na taj način predložile preciznije mere kontrole upotrebe i uvoza preparata.

Tabela 7.6. Prikaz registrovanih koncentracionih nivoa OCPs u sedimentima na različitim lokalitetima

Lokliteti uzorkovanja	Period uzorkovanja	Broj uzoraka	Broj ispitivanih OCPs	ΣOCPs (µg/kg d.w.)	ΣCBs (µg/kg d.w.)	ΣHCHs (µg/kg d.w.)	ΣDDT (µg/kg d.w.)	Literaturni izvor
Dunav	2012	10	13	0,82 - 17,20	0,09-0,81	0,04-2,28	0,7-16,65	
Zlin	2013	1	13	11,19	2,11	0,33	8,76	
Dunav, Rumunija	2001	3	6	-	n.d. (<0,2)	0,9-6,8	0,9-17	Covaci i sar., 2006
Qiantang, Kina	2002	13	18	1,79-13,98	-	0,06-0,38	0,11-3,78	Zhou i sar. (2006)
Gomti reka, India	2004-2005	8	21	0,92 - 813,59	n.d.-0,98	1,63-368,70	n.d.-670,54	Malik i sar., 2009
Váh, Hron, Hornád, Nitra, Starina water reservoir, Slovačka	2006-2007	34	3	-	0,15 - 34,8	-	0,46-34,1	Čonka i sar., 2014
Haihe reka, Kina	2007	25	8	-	n.d.-835	0,997-1620	n.d.-155	Zhao i sar. (2010)
Dunav, Srbija	2008	52	16	-	-	-	n.d.-310,0	Sakan i sar., 2017
Xiangjiang reka, Kina	2010	19		3,0-29,8	0,6-14,2	0,3-4,9	1,6-12,5	Li i sar., 2013
Dunav i pritoke Jiu - Olt, Rumunija	2012	10	18	2,99 - 16,78	-	1,88-14,81	0,28 - 3,19	Roman i sar., 2014
Hooghly estuar, Indija	2014-2015	11	13	-	0,01-1,3	0,10-0,6	0,14-18,6	Mitra i sar., 2019
Indus Reka, Pakistan	2015	37	13	5,6-29,2				Ali i sar., 2016
Yantze, Kina	2015	47	20	7,90 - 30,21	-	1,74 - 28,78	0,88 - 25,45	Qadeer i sar., 2019
Someşu Mic, Rumunija	2017	16	11	2,07-44,28	0,19 - 1,33	0,77-11,87	1,00-39,24	Barhoumi i sar. 2019

n.d.- nisu detektovani

7.4. Polihlorovani dibenzo-p-dioksini i dibenzo furani

Koncentracioni nivoi jedinjenja iz grupe polihlorovanih dibenzo-p-dioksina i dibenzo furana u uzorcima dunavskog sedimenta kolektovani u okviru istraživanja na 10 ispitivanih lokaliteta, prikazani su u Tabeli 7.7. Vrednosti koncentracija u okviru diskusije izražene su u $\mu\text{g}/\text{kg}$ radi pojednostavljenog prikaza dobijenih rezultata i lakše komparacije sa rezultatima ranijih istraživanja. Na ispitivanim lokalitetima, zabeležene su značajne prostorne fluktuacije koncentracija pri depoziciji PCDDs i PCDFs (Slika 7.8.).

Tabela 7.7. Koncentracioni nivoi PCDD/Fs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.) u sedimentu reke Dunav, Srbija

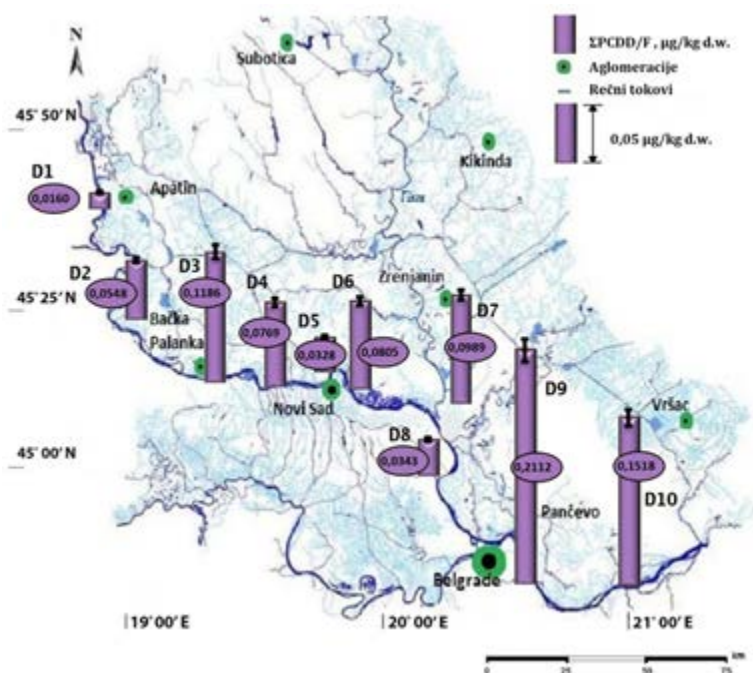
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
2378-TCDD	0,00006	0,00027	0,00031	0,00022	0,00004	0,00025	0,00016	n.d.	0,00014	n.d.
12378-PeCDD	0,00007	0,00019	0,00029	0,00021	n.d.	0,0002	0,00062	n.d.	0,00034	n.d.
123478-HxCDD	0,00004	0,00009	0,00015	0,00013	0,00004	0,00012	0,00037	n.d.	0,00032	n.d.
123678-HxCDD	0,00013	0,0004	0,00071	0,00046	0,00012	0,00045	0,0007	0,00021	0,00079	n.d.
123789-HxCDD	0,00011	0,00031	0,00049	0,00034	0,00009	0,0004	0,00117	0,00014	0,00082	n.d.
1234678-HpCDD	0,00161	0,00501	0,01087	0,00697	0,0017	0,0071	0,01075	0,00283	0,01804	0,00743
OCDD	0,01073	0,03784	0,08296	0,05271	0,01256	0,05704	0,06851	0,0236	0,16397	0,12799
2378-TCDF	0,0002	0,00055	0,00088	0,00066	0,00024	0,00062	0,0011	n.d.	0,00062	n.d.
12378-PeCDF	0,00009	0,00032	0,00059	0,00038	0,00029	0,00038	0,00072	0,00022	0,00052	n.d.
23478-PeCDF	0,00014	0,0004	0,00075	0,00053	0,00018	0,00052	0,00105	0,00026	0,00068	n.d.
123478-HxCDF	0,00017	0,00053	0,001	0,00072	0,00191	0,00065	0,0013	0,00048	0,00117	0,00068
123678-HxCDF	0,00011	0,00029	0,00062	0,00036	0,00064	0,00039	0,00086	0,00019	0,00085	0,00039
123789-HxCDF	0,00006	0,00012	0,00022	0,00015	0,00015	0,00016	0,00036	n.d.	0,00026	n.d.
234678-HxCDF	0,00011	0,00034	0,00065	0,0004	0,00019	0,00046	0,00108	0,00017	0,0008	0,00039
1234678-HpCDF	0,00061	0,00218	0,00455	0,00326	0,00411	0,00288	0,00371	0,00147	0,00619	0,00543
1234789-HpCDF	0,00008	0,00017	0,00038	0,00028	0,00096	0,00027	0,00038	0,00019	0,00049	n.d.
OCDF	0,00175	0,00578	0,01322	0,00912	0,00961	0,00863	0,00609	0,00455	0,01516	0,00945
SPCDD	0,01275	0,04411	0,09578	0,06104	0,01455	0,06556	0,08228	0,02678	0,18442	0,13542
SPCDF	0,00332	0,01068	0,02286	0,01586	0,01828	0,01496	0,01665	0,00753	0,02674	0,01634
SPCDD/F	0,01607	0,05479	0,11864	0,0769	0,03283	0,08052	0,09893	0,03431	0,21116	0,15176
min	0,00004	0,00009	0,00015	0,00013	0,00004	0,00012	0,00016	0,00014	0,00014	0,00039
max	0,01073	0,03784	0,08296	0,05271	0,01256	0,05704	0,06851	0,0236	0,16397	0,12799
sr.vrednost	0,00094	0,00322	0,00697	0,00452	0,00205	0,00473	0,00581	0,00285	0,01242	0,02168
medijana	0,00011	0,00034	0,00065	0,0004	0,000265	0,00045	0,00105	0,00024	0,00079	0,00543
SD	0,00257	0,00908	0,01995	0,01268	0,00372	0,01371	0,01638	0,00667	0,03941	0,04702

n.d.- nisu detektovani

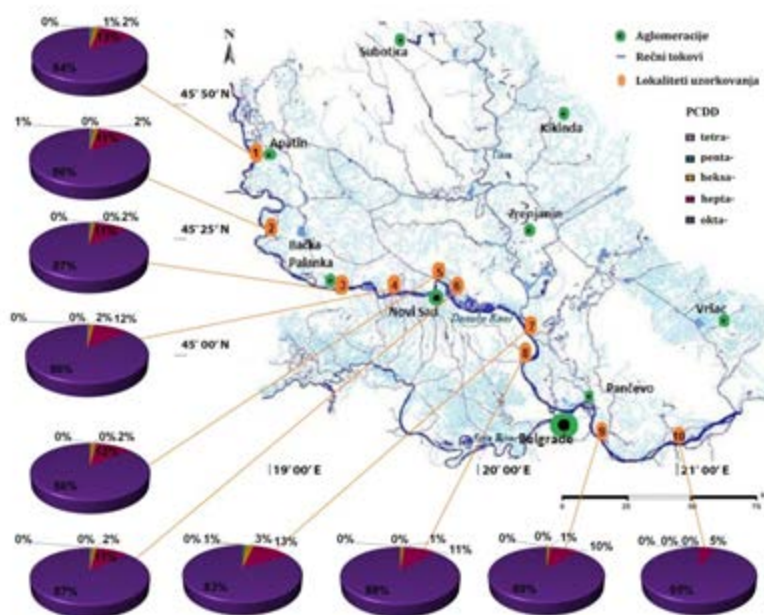
U uzorcima sedimenta, najveći sadržaj PCDDs/Fs, izražen preko sume sedam polihlorovanih dibenzo-p-dioksina i deset dibenzo furana, detektovan je na lokalitetu Ritopek ($0,211 \mu\text{g}/\text{kg}$, sa medijanom od $0,00079 \mu\text{g}/\text{kg}$ i srednjom vrednošću od $0,01242 \mu\text{g}/\text{kg}$), dok je najniža vrednost zabeležena na lokalitetu Apatin ($0,016 \mu\text{g}/\text{kg}$), sa srednjom vrednošću od $0,088 \mu\text{g}/\text{kg}$ i medijanom \pm SD od $0,079\pm 0,060 \mu\text{g}/\text{kg}$. Dobijene srednje

vrednosti bile su u opsegu koncentracija koje su detektovane u komparativnom uzorku sedimenta na lokalitetu Zlin (0,092 $\mu\text{g}/\text{kg}$), pri čemu je na lokalitetu D9 detektovana dvostruko viša vrednost ukupnih koncentracija nego u Češkoj Republici.

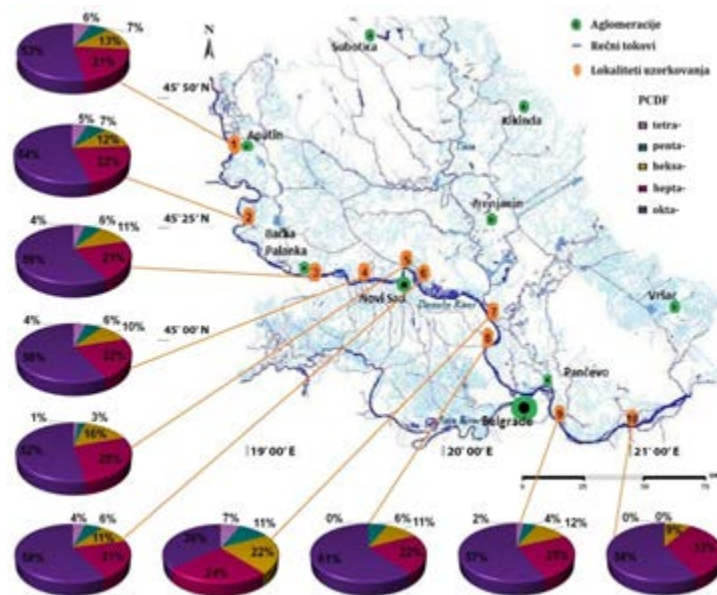
Prilikom analize kompozicionog profila, tj. udela pojedinačnih jedinjenja u ukupnom doprinosu kontaminacije PCDD/Fs u uzorcima sedimenta reke Dunav na teritoriji Srbije (Slika 7.9. i 7.10.), uočena je jasna dominacija PCDD/Fs sa osam supstituisanih atoma hlora, gde sadržaj OCDD predstavlja od 83,3 (D8) % do 94,5 % (D10) sumiranih koncentracija detektovanih dioksina, dok je udeo OCDF bio u rasponu od 36,6 % (D7) do 60,4 % (D8) ukupnih koncentracija furana. Frakcije ispitivanih jedinjenja detektovane u okrugu Zlin bile su niže za okta dioksine i furane i iznosile su 84,85 i 41,3 %, respektivno. U većini uzoraka, udeo 2378-TCDD bio je veoma nizak i najviše vrednosti su registrovane na lokalitetu Labudnjača (0,6 %). Na lokalitetu Knićanin registrovana je frakcija 2378-TCDF od 6,6 %. Dobijene vrednosti korespondiraju udelima detektovanim na lokalitetu Zlin (0,1 % za 2378-TCDD i 6,2 % za 2378-TCDF).



Slika 7.8. Ukupni koncentracioni nivoi PCDD/Fs u uzorcima sedimenta reke Dunav



Slika 7.9. Distribucija PCDDs u uzorcima sedimenta Dunava prema broju supstituisanih atoma hlora



Slika 7.10. Distribucija PCDFs u uzorcima sedimenta Dunava prema broju supstituisanih atoma hlora

U cilju poređenja rezultata dobijenih na teritoriji R. Srbije, prikupljeni su podaci o koncentracijama PCDDs/Fs detektovani u sedimentima različitih referentnih lokaliteta u svetu (Tabela 7.8.). Sa ciljem lakše komparacije rezultata, vrednosti dobijene u

predstavljenoj studiji prikazane su i preko ekvivalenta toksičnosti, TEQ, u $\mu\text{g}/\text{kg}$. U okviru realizovanog istraživanja, registrovane su neznatno niže koncentracije ispitivane grupe polutanata u odnosu na vrednosti koje su izmerene tokom JDS1 i JDS2. Sa druge strane u poređenju sa rezultatima dobijenim u okviru studije realizovane u Republici Slovačkoj, registrovane su i do 500 puta niže TEQ vrednosti (Čonka i sar., 2014). U dostupnoj literaturi, nije pronađen rečni sediment sa nižim koncentracionim nivoima PCDDs/Fs nego u sprovedenom istraživanju. Uzorak sedimenta reke Morave imao je najniži stepen kontaminacije PCDDs/Fs jedinjenjima.

Tabela 7.8. Diferencijacija ukupnih koncentracija PCDDs/Fs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.) u sedimentima ispitivanim na različitim lokalitetima u svetu

Lokliteti uzorkovanja	Period uzorkovanja	Broj uzoraka	Broj ispitivanih PCDD/Fs	Σ PCDD/Fs (μg WHO-TEQ/kg)	Literaturni izvor
Dunav	2012	10	17	0,016 -0,211 0,257-1,981 10^{-3} TEQ	
Zlin	2013	1	17	0,085 1,258 10^{-3} TEQ	
Besos i Llobregat, Španija	2002	15	15	0,3 - 75 10^{-3} TEQ	Eljarrat i sar., 2002
Elbe, Vltava (Moldau) i Mulde	2002	37	17	3-140 10^{-3} TEQ	Stachel i sar., 2004
Yellow, Tarim, Ertix, Yangtze, Pearl, Haihe i Liaohe, Kina	2003-2004	261	17	0,01-6,49 10^{-3} 0,003-4,27 10^{-3} TEQ	Wang i sar., 2016
Váh, Hron, Hornád, Nitra, Starina water reservoir, Slovačka	2006-2007	34	17	0,26-559 10^{-3} TEQ	Čonka i sar., 2014
Mramorno more, Turska	2007	23	17	2,04 - 60,5 10^{-3} 0,01 - 17,8 10^{-3} TEQ	Okay i sar., 2009
Dunav, JDS2	2007	19	17	0,77 - 7,7 10^{-3} TEQ	Liska i sar., 2015
Gornji tok Dunava	2007-2008	5	17	11-930 10^{-3} 0,19 - 5,7 10^{-3} TEQ	Kukučka i sar., 2015
Napoleon i Thurston zaliv, Afrika	2011	5	15	0,49-58,41 10^{-3} 0,07-5,53 10^{-3} TEQ	Ssebugere i sar., 2013
Dunav, JDS3	2013	23	18	0,69 - 4,1 10^{-3} TEQ	Liska i sar., 2015

n.d. - nisu detektovani

7.5. Polibromovani difenil etri

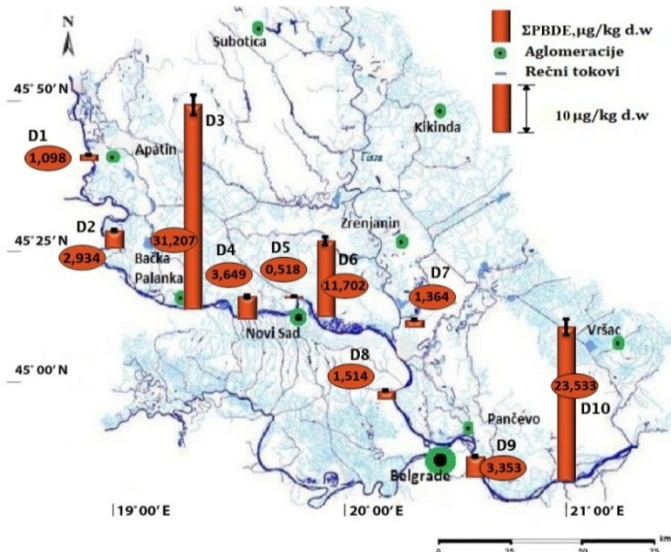
Koncentracioni nivoi i distribucija polibromovanih difenil etara (BDE 28, 47, 66, 85, 99, 100, 154, 153, 183 i 209) ispitivani su u deset uzoraka sedimenta reke Dunav. Sadržaj polibromovanih difenil etara u uzorcima sedimenta bio je detektabiln, ali veoma nizak, u pg/g, pa su za potrebe komparacije podataka u disertaciji dobijene vrednosti konvertovane u jedinicu $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Najniže ukupne koncentracije BDEs detektovane su u uzorku sedimenta na lokalitetu D5 (Ratno ostrvo) i iznosile su $0,52 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.w., dok je najviši nivo ukupnih koncentracija registrovan na lokalitetu D3 (Neštin) sa vrednošću od $31,21 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. (Tabela 7.9.). S obzirom na to da se u Bačkoj Palanci (7 km od mesta uzorkovanja) od šezdesetih godina prošlog veka proizvode podne obloge i sportske površine, povećan sadržaj BDE kongenera na lokalitetu Neštin očigledno je uzrokovan prisutnim tehnologijama na bazi primene BDEs i odlaganjem otpada sa visokim sadržajem BDEs. Samo na jednom od ispitivanih lokaliteta (D10) vrednost kongenera BDE 85 bila je ispod limita detekcije. Registrovan prostorni trend koncentracija BDEs u uzorcima sedimenta kolektovanih sa ispitivanih lokaliteta prikazan je na Slici 7.11.

Tabela 7.9. Koncentracioni nivoi PBDEs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.) u sedimentu reke Dunav, Srbija

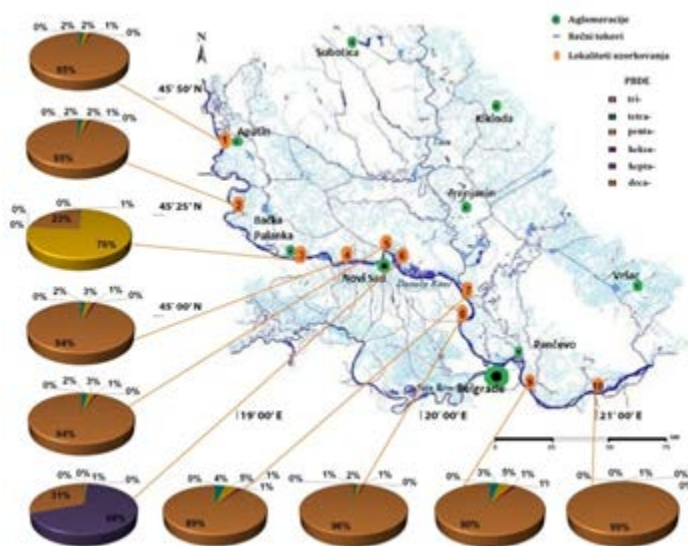
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
BDE 28	0,0006	0,0015	0,0034	0,0011	0,0004	0,0014	0,0017	0,0005	0,0018	0,001
BDE 47	0,0168	0,0489	0,1452	0,0538	0,0102	0,0571	0,0463	0,0161	0,0996	0,0477
BDE 66	0,0008	0,0025	0,0083	0,0033	0,0005	0,003	0,0024	0,0009	0,0051	0,0031
BDE 85	0,0004	0,0011	0,0067	0,0017	0,0003	0,0017	0,0022	0,0006	0,0039	n.d.
BDE 99	0,0187	0,0494	0,1581	0,0721	0,0108	0,07	0,0548	0,0221	0,1299	0,067
BDE 100	0,0047	0,0148	236,493	0,0261	0,0029	0,0194	0,0138	0,0067	0,0337	0,0162
BDE 153	0,0025	0,0083	0,0261	0,0141	0,0017	0,0106	0,0066	0,0036	0,0165	0,0088
BDE 154	0,0032	0,0087	0,0254	0,0147	0,0018	0,0122	0,0077	0,0044	0,0214	0,0108
BDE 183	0,0048	0,011	0,0301	0,0197	0,0021	7,924	0,0092	0,0045	0,0155	0,0113
BDE 209	10,455	27,878	71,543	34,427	0,4875	36,026	12,196	1,455	30,253	233,656
ΣBDE	10,977	29,338	31,207	36,494	0,5181	11,702	13,644	15,145	33,528	233,656
min	0,0004	0,0011	0,0034	0,0011	0,0003	0,0014	0,0017	0,0005	0,0018	n.d.
max	10,455	27,878	236,493	34,427	0,4875	7,924	12,196	1,455	30,253	233,656
sr.vrednost	0,1098	0,2934	31,207	0,3649	0,0518	11,702	0,1364	0,1514	0,3353	26,146
medijana	0,0039	0,0098	0,0281	0,0172	0,002	0,0158	0,0085	0,0045	0,019	0,0113
SD	0,3288	0,8766	75,508	10,817	0,1531	26,264	0,3811	0,4581	0,9462	77,816

n.d. - nisu detektovani



Slika 7.11. Ukupni koncentracioni nivoi PBDEs u uzorcima sedimenta reke Dunav

Analizirajući kompozicione profile PBDE kongenera na ispitivanim lokalitetima, ustanovljeno je da je BDE 209 bio najdominantniji, sa ukupnim doprinosom u rasponu od 22,9 % (lokalitet D3) do 99,3 % (lokalitet D10). U grupi niskobromovanih kongenera (tri- do penta-BDE), BDE 100 bio je najzastupljeniji (ističe se lokalitet D3). Kompozicioni obrasci PBDEs u sedimentima pokazali su da su tehničke smeše (dominacija deca-BDE) glavni izvori kontaminacije sedimenta reke Dunav, sa manjim doprinosom penta- i hepta- BDEs (Slika 7.12.). Dominantna zastupljenost kongenera BDE 209, ukazuje na činjenicu da su neuređene deponije, registrovane u blizini pojedinih lokaliteta uzorkovanja, primarni izvor kontaminacije okruženja sa aspekta komercijalnih deca-BDE kongenera.



Slika 7.12. Distribucija PBDEs u sedimentu Dunava prema broju supstituisanih atoma broma

Koncentracioni nivoi PBDEs detektovani u većini uzoraka sedimenta reke Dunav bili su znatno viši nego u sedimentu uzorkovanom na lokalitetu Zlin. Vrednosti BDE 209 kvantifikovane na lokalitetu Dubravica bile su skoro 30 puta više, dok su vrednosti od tri-do hepta-BDE na lokalitetu Neštin bile čak 114 puta više u odnosu na sediment ispitivan na lokalitetu Zlin. Upoređivanjem sa ranije realizovanim monitorinzima na svetski referentnim lokalitetima (Tabela 7.10.), ustanovljeno je da su koncentracije ukupnih PBDEs (posebno BDE 209) u sedimentima reke Dunav bile znatno niže od vrednosti kvantifikovanih u Španiji, Kini, Koreji i Tajvanu. Pretpostavlja se da je strategija upravljanja otpadom iz koga potiče analizirana grupa jedinjenja, u navedenim regionima, na znatno višem nivou. Zakonodavstvo Republike Srbije, odnosno Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012) ne definiše granične vrednosti i maksimalno dozvoljene koncentracije za ispitivane PBDE kongenere.

Tabela 7.10. Diferencijacija ukupnih koncentracija PBDEs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.) u sedimentima ispitivanim na različitim lokalitetima u svetu

Lokliteti uzorkovanja	Period uzorkovanja	Broj uzoraka	Broj kongenera	Tri- do hepta-BDE (osim BDE209)	BDE 209	Literaturni izvor
Dunav	2012	10	10	0,03-24,05	0,49-23,37	
Zlin	2013	1	10	0,21	0,79	
Cinca, Španija	1990-2000	4	40	0,40-34,10	2,10-39,90	Eljarrat i sar., 2004
Dunav, JDS1	2001			n.d. -13	n.d.-84	Sawai i sar., 2002
Dunav, Rumunija	2001	3		n.d. (<0,1)	n.d. (<0,1)	Covaci i sar., 2006
Yangtze Delta, Kina	2002 i 2004	32	13	n.d. - 0,55	0,16 - 94,6	Chen i sar., 2006
Fuhe, Severna Kina	2008	19	18	0,13-6,39	11,8-292,7	Hu i sar., 2010.
Četiri reke, Koreja	2005-2008	70	27	0,46-1760	0,34-1320	Lee i sar., 2012
Niagara, Kanada	2003-2006	20	17	n.d.-18,0	n.d.-170	Richman i sar., 2013
Liaohe, Kina	2013	29	8	0,04-4,65	0,12 13,50	Lv i sar., 2015
Gornji tok Dunava	2007-2008	5		0,02-0,24	0,06-40,20	Kukučka i sar., 2015
Vaal, Južna Afrika	2013	6	5	14,0-28,0	-	Chokwe i sar., 2016
Akumulacija tri kanjona, Kina	2012	5	37	0,08 - 0,30	0,08-10,00	Wang i sar., 2017
Danshui i Keelung, Tajvan	2015	33	19	1,4-52,7 3,9-96,1	0,9-1388,1 18,7-332,9	Cheng i Ko, 2018

n.d. - nisu detektovani

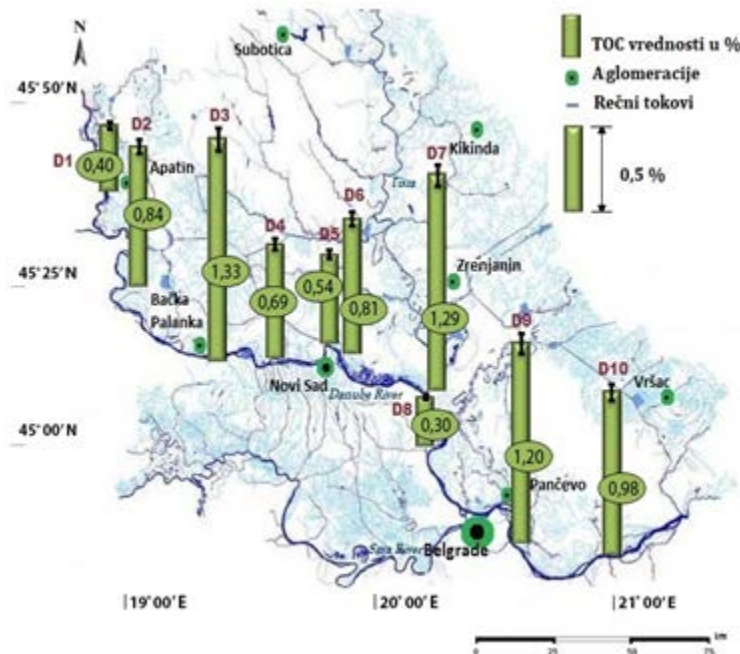
7.6. Sadržaj TOC u uzorcima sedimenta reke Dunav

Sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC) ima važan uticaj na distribuciju LP&EoP u akvatičnoj sredini, na taj način što značajno doprinosi povećanju adsorpcionog kapaciteta sedimenta. (Wang i sar., 2016). Ispitivani organski polutanti sa logaritamskom vrednošću koeficijenta raspodele oktanol-voda većim od 5 ($\log K_{ow} > 5$) imaju izražen afinitet prema organskoj materiji (OM) čvrste faze. Vrednost organskog ugljenika izračunata je na osnovu formule 5.6. Sabiranjem izmerenih frakcija f_{AOC} i f_{BC} dobila se vrednost za f_{TOC} (Tabela 7.11.). TOC vrednosti bile su niske i veoma niske i kretale su se između 0,3 i 1,3 % (Slika 7.13.). U okviru sprovedenog istraživanja, ispitane su korelacije između grupe targetnih polutanata i TOC vrednosti kako bi se odredio potencijal negativnih efekata.

Tabela 7.11. Frakcije organskog ugljenika u uzorkovanim sedimentima

Naziv lokaliteta	Oznaka lokaliteta	f_{AOC}	f_{BC}	f_{TOC}
Apatin	D1	0,0006	0,0034	0,0040
Labudnjača	D2	0,0017	0,0067	0,0084
Neštin	D3	0,0026	0,0107	0,0133
Begeč	D4	0,0014	0,0055	0,0069
Ratno ostrvo	D5	0,0009	0,0045	0,0054
Šangaj	D6	0,0017	0,0064	0,0081
Knićanin	D7	0,0027	0,0102	0,0129
Belegiš	D8	0,0006	0,0024	0,0030
Ritopek	D9	0,0024	0,0096	0,0120
Dubravica	D10	0,0020	0,0078	0,0098

AOC - amorfni,
BC - crni i
TOC - totalni organski ugljenik



Slika 7.13. Sadržaj TOC u uzorcima sedimenta Dunava, izražen u %

U okviru disertacije, ispitana je korelaciona zavisnost između ukupnih koncentracija 29 PAHs i sadržaja organskog ugljenika u uzorcima sedimenta. Za tu namenu, upotrebljena je Pirsonove korelacija. Statistička korelaciona analiza svih istraživanjem dobijenih rezultata pokazala je prisustvo slabe do umerene linearne korelacije između sadržaja TOC i ukupnih koncentracionih nivoa PAHs ($r = 0,60$, $p < 0,05$). Analiza Pirsonovog koeficijenta korelacije pokazala je da je samo nekoliko pojedinačnih poliaromatičnih ugljovodonika, na određenim lokalitetima, bilo u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa TOC vrednostima. Na lokalitetu D7, pozitivnu korelaciju sa TOC imala su sledeća jedinjenja: Ret ($r=0,75$, $p<0,05$) i Per ($r=0,72$, $p<0,05$). Varijabilnost sadržaja i tipa OM prisutne u sedimentu definiše sorpcioni kapacitet medijuma, što rezultira različitom korelacijom između koncentracija PAHs i TOC u uzorku. Sorpcija PAHs na sedimentnoj OM nije jasno vidljiva u rekama; alge i bakterije mogu imati efekat smanjenja koncentracije PAHs u vodenim sistemima (Lawal, 2017). Tako na primer, silikati prisutni u frustulama silikatnih algi (dijatoma) mogu biti uključeni u retenciju PAHs u sedimentu (Othman i sar., 2018), dok *Selenastrum capricornutum*, slatkovodni mikrofit, utiče na degradaciju viših PAHs (Ghosal i sar., 2016). Takođe, primećeno je da vodeni organizmi kao prokariotske i eukariotske fotoautotrofne alge (cijanobakterije, zelene alge i dijatome) mogu dezintegrirati naftalen na različite serije metabolita, dok su *Skeletonema costatum* i *Nitzschia sp.* sposobni da istovremeno akumuliraju i metaboliziraju Phe i Flu, u vodenim sistemima (Hong i sar., 2008). Shodno tome, niska korelacija PAHs sa TOC u ispitivanom sedimentu bila je očekivana. Takođe, slaba TOC korelacija sa ukupnim PAHs posledica je zadržavanja PAHs u sedimentu usled prisustva difuznih izvora kao što su drvni ostaci, crni ugljenik (čadž), pepeo i katran. Stoga se može zaključiti da TOC nema značajan uticaj na distribuciju PAHs u sedimentu.

Korelaciona analiza primenjena je kako bi se dobile informacije o međusobnim odnosima PCBs, OCPs i TOC. U ispitivanim uzorcima sedimenta, dobijena je značajna pozitivna i linearna korelaciona zavisnost između ukupnog sadržaja PCBs i sadržaja TOC (za $\Sigma_6\text{PCB}$: $r=0,93$; $p<0,01$ i za $\Sigma\text{dl-PCB}$: $r=0,80$; $p<0,01$). Između sadržaja organske materije i pojedinačnih koncentracionih nivoa PCB kongenera korelacije su imale vrednosti u rasponu od $r=0,60$ (PCB 81) do $r=0,95$ (PCB 118). Dobijene vrednosti su mnogo više od koeficijenata korelacije dobijenih u drugim studijama (Vane i sar., 2007; Hilscherova i dr., 2010). Vrednosti TOC značajno su korelirale sa ukupnim koncentracijama ΣDDE ($r=0,68$; $p < 0,05$) i ΣDDD ($r=0,66$; $p < 0,05$), a u manjoj meri sa ΣDDT ($r = 0,34$; $p < 0,05$). Utvrđene su značajne korelacije između koncentracija ΣDDT i ΣDDE ($r=0,77$; $p<0,05$).

Analiza Pirsonovog koeficijenta korelacije primenjena je i kako bi se ispitali odnosi između registrovanih nivoa PCDDs/Fs i TOC. Pozitivna, značajna korelacija karakteriše vezu između sume od 17 polutanata i TOC vrednosti i iznosi 0,75 za PCDDs i 0,76 za PCDFs. Značajna korelacija između individualnih PCDD/Fs i TOC bila je takođe izražena, a najviše vrednosti zabeležene su za 123678-HxCDD ($r=0,84$; $p < 0,01$) i 234678-HxCDF ($r=0,89$; $p < 0,01$).

Dobijeni rezultati potvrđuju da organska materija prisutna u sedimentu može imati važnu ulogu u depoziciji PCBs, OCPs i PCDD/Fs. Na osnovu sprovedene statističke analize može se zaključiti da dunavski sediment sa nižim sadržajem TOC dovodi do većeg procenta

PCBs i OCPs particionisanih u intersticijalnoj vodi i na taj način omogućuje lakšu adsorpciju jedinjenja u bentosne organizme.

U okviru realizovanog istraživačkog postupka analizirana je i korelaciona zavisnost između detektovanih koncentracija PBDEs i sadržaja TOC u sedimentu Dunava. Dobijena je pozitivna, ali slaba do umerena linearna korelacija ($r=0,52$; $p < 0,01$). Između sadržaja organske materije i gotovo svih pojedinačnih koncentracija PBDEs, dobijena je korelacija koja se kretala u opsegu od slabe do značajne u rasponu od $r = 0,48$ (za PBDE 100) do $r = 0,83$ (za PBDE 28). Nasuprot tome, pozitivna korelacija između TOC i BDE 183 i 209 nije utvrđena. Na osnovu prikazanih rezultata, zaključuje se da organska materija u sedimentu može igrati značajnu ulogu u vezivanju pojedinih PBDEs. Sadržaj TOC nije od presudne važnosti za distribuciju BDE 183 i 209 u sedimentu reke Dunav.

VIII

IDENTIFIKACIJA IZVORA EMISIJE

8.1. Dijagnostički odnosi

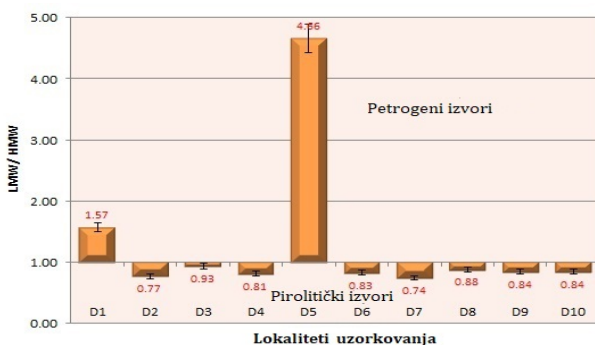
Analiza odnosa koncentracija specifičnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika detektovanih u uzorcima sedimenta uzorkovanih u reci Dunav realizovana je sa ciljem kvalitativne karakterizacije izvora emisije PAHs u sedimentu. U Tabeli 8.1. prikazani su dijagnostički koncentracioni odnosi izomernih molekula PAHs, dobijeni korišćenjem metode aktivnog uzorkovanja sedimenta.

Tabela 8.1. Dijagnostički odnosi i određivanje izvora PAHs u sedimentu na ispitivanim lokalitetima Republike Srbije

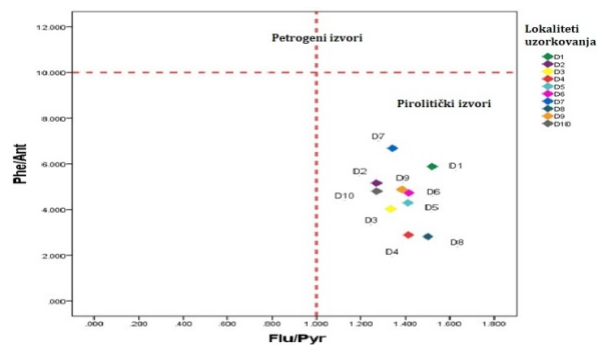
Dijagnost. odnosi	Izvor emisije	Opseg	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
LMW/ HMW	Pirolitički	<1	-	0,77	0,93	0,81	-	0,83	0,74	0,88	0,84	0,84
	Petrogeni	>1	1,57	-	-	-	4,66	-	-	-	-	-
Phe/Ant	Pirolitički	<10	5,88	5,16	4,03	2,89	4,29	4,73	6,68	2,82	4,88	4,8
	Petrogeni	>10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flu/Pyr	Pirolitički	>1	1,52	1,27	1,33	1,41	1,41	1,41	1,34	1,5	1,38	1,27
	Petrogeni	<1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fl/Fl+Pyr	Pirolitički	>0,5	0,6	0,56	0,57	0,59	0,59	0,59	0,57	0,6	0,58	0,56
	Sagorevanje tečnog goriva i ulja	0,5- 0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Petrogeni	<0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ant/178	Pirolitički	<0,1	0,15	0,16	0,2	0,26	0,19	0,17	0,13	0,26	0,17	0,17
	Petrogeni	>0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B(a)A / 228	Pirolitički	>0,35	0,49	0,47	0,5	0,52	0,46	0,49	0,44	0,5	0,48	0,45
	Mešoviti	0,2- 0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Petrogeni	<0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IP/IP + B(ghi)P	Pirolitički (sagorevanje biomase, drveta i uglja)	>0,5	0,59	0,59	0,61	0,62	0,58	0,6	0,57	0,61	0,6	0,58
	Sagorevanje fosilnih goriva	0,2- 0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Petrogeni	<0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ukupan PAH indeks			6,01	6,06	6,55	7,23	6,33	6,31	5,66	7,26	6,23	6,09
Poreklo PAH u sprovedenom istraživanju			Pirolitički / Petrogeni	Pirolitički	Pirolitički	Pirolitički	Pirolitički	Pirolitički / Petrogeni	Pirolitički	Pirolitički	Pirolitički	Pirolitički

Kako bi se utvrdilo poreklo kontaminacije sedimenta, korišteni su LMW/HMW indeksi, gde su LMW PAH = Nap + Acy + Ace + Fl + Phe + Ant + Flu + Pyr + B[a]A + Chr + Bip + Ret + B[b]Fl + Bnt + Tph, a HMW PAH = B[b]Flu + B[k]Flu + B[a]P + IP + DB[ah]A + B[ghi]P + B[ghi]Flu + Cp[cd]P + B[j]Flu + B[e]P + Per + DB[ac]Ant + Ant + Cor. Kao što je prikazano na Slici 8.1., osim na lokalitetima Apatin (D1) i Ratno ostrvo (D5) (sa odnosom

LMW/HMW od 1,57 i 4,66 respektivno), svi registrovani LMW/HMW odnosi bili su manji od 1. Dobijeni rezultati ukazuju da su detektovani PAHs na mestima uzorkovanja D2-D4 i D6-D10 pirolitičkog porekla, dok na lokalitetima D1 i D5 postoje petrogeni izvori. Pored intenzivnog drumskog i vodenog saobraćaja na obe lokacije, Dunavski robno-transportni centar ima značajan uticaja na lokalitetu D1, dok su naftna rafinerija i rečni saobraćaj doprineli kontaminaciji sedimenta na lokalitetu D5. Tsymbalyuk i sar. (2011) takođe su zaključili da PAHs sa 4 do 6 aromatičnih prstenova jasno dominiraju u sedimentima korita reke Dunav.



Slika 8.1. LMW/HMW odnos za 29 PAHs detektovanih u sediment Dunava



Slika 8.2. Plot dijagram vrednosti odnosa Phe/Ant upoređen sa vrednostima odnosa Flu/Pyr

U cilju procene izvora kontaminacije, odnosi Flu/Pyr i Phe/Ant analizirani su primenom još jedne metode. Pyr je termodinamički stabilniji od Flu, a superiornost i dominacija Flu nad Pyr je karakteristika pirolitičkih izvora, iako se Pyr nalazi u većem procentu u naftnim derivatima od Flu (Chen i sar., 2015). Iako i Flu i Pyr imaju molekulska masu od 202, poseduju različitu stereohemiju i stabilnost, te na taj način omogućavaju diferencijaciju između različitih pirolitičkih izvora (Giuliani i sar., 2015). Na isti način, odnos Phe/Ant (strukturni izomeri, molekulska masa 178), takođe je diskriminatoran. Opšte je prihvaćena činjenica da su niske vrednosti Phe/Ant (<10) i visoke vrednosti Flu/Pyr (>1) karakteristične za kontaminaciju pirolitičkog porekla (Perra i sar., 2011). Slika 8.2. prikazuje raspodelu odnosa Phe/Ant i Flu/Pyr za ispitivane lokalitete uzorkovanja. Rezultirajući dijagram ukazuje na to da su za analizirane sedimente reke Dunav odnosi Phe/Ant < 10, a za Flu/Pyr > 1, što ukazuje na pretežno pirogeno poreklo kvantifikovanih PAHs. Međutim, potvrđena je činjenica su dijagnostički odnosi Phe/Ant i Flu/Pyr često nepouzdati i mogu biti niži od onih koji se koriste kao pokazatelji izvora emisije (Ye i sar., 2014; Said i sar., 2015).

Izvori PAHs u sedimentu mogu se takođe identifikovati i analizom sledećih odnosa koncentracija: Fl/Fl+Pyr, Ant/178 (Ant/Ant+Phe), IP/IP+B[ghi]P and B[a]A/228 (B[a]A/B[a]A+Chr). U sprovedenoj studiji, vrednosti izračunatih odnosa ukazuju na dominaciju PAHs izvora nastalih procesom pirolize, pri čemu su najveće vrednosti utvrđene na lokalitetu D4 (Tabela 8.1). U određenim slučajevima, odnosi PAHs su

nekompatibilni i nejasni, iz razloga što poreklo emisija PAHs može biti vrlo heterogeno (Tsymbalyuk i sar., 2011). Da bi se redukovala nesigurnost, izračunat je ukupni PAHs indeks primenom jednačine 8.1. Korišćeni su eksperimentalno dobijeni pojedinačni indeksi za četiri dijagnostička odnosa, prikazani u Tabeli 8.1., normalizovani donjom granicom četiri razmatrana odnosa (petrogeni izvori u Tabeli 8.1.).

$$\text{Ukupan PAHs indeks} = \frac{Fl}{(Fl+Pyr)} + \frac{Ant}{178} + \frac{B[a]A}{228} + \frac{IP}{(IP+B[ghi]P)} \quad (8.1)$$

Ukoliko su vrednosti ukupnih PAH indeksa > 4 , smatra se da su visokotemperaturni procesi najznačajniji izvori PAHs, dok vrednosti < 4 ukazuju na dominaciju izvora nastalih isparavanjem ili sagorevanjem nafte (Tsymbalyuk i sar., 2011). Vrednosti ukupnih PAHs indeksa dobijene u prikazanom istraživanju kretale su se u opsegu od 5,66 do 7,27, što ponovo potvrđuje da su visokotemperaturni (pirolitički) procesi dominantni izvori PAH u sedimentu reke Dunav na teritoriji Srbije (Brborić i sar., 2019).

Dijagnostički odnosi određenih LP&EoP, kao što su α -HCH/ γ -HCH, DDTs/(DDEs+DDD), o,p'- DDT/p,p'-DDT i p,p'-DDT/p,p'-DDE, korišćeni se za identifikaciju izvora emisije organohlorinih pesticida u dunavskom sedimentu. Vrednosti odnosa izračunate su za ispitanih deset lokaliteta na teritoriji Srbije i dobijeni su sledeći rasponi: 0,05- 0,39 za α -HCH/ γ -HCH, 0,14-1,78 za DDTs/(DDEs+DDD), 0,08-2,02 za o,p'-/p,p'-DDT, i 0,17-4,90 za p,p'-DDT/p,p'-DDE.

U cilju utvrđivanja vremenskog okvira upotrebe HCHs u okviru disertacije poredio se odnos koncentracionih nivoa α - HCH i γ -HCH prisutnih u uzorku dunavskog sedimenta sa isto definisanim odnosom u dve vrste proizvoda na bazi HCHs, koji su se komercijano proizvodili (ili se još proizvode) : tehnička smesa HCHs (pored ostalih izomera sadrži 55-80% α -HCH i 8-15% γ -HCH) i lindan (sadrži $>99\%$ γ -HCH) (Li i sar., 2006). Već duži niz godina proizvodnja tehičke smese HCHs je zabranjena, dok je upotreba lindana još uvek dozvoljena u mnogim zemljama. Prema navodima Gong i sar. (2010) srednja vrednost odnosa α - HCH/ γ -HCH u tehničkoj smeši HCHs iznosi između 3:1 i 7:1, dok se sa dodatkom lindana ovaj odnos proporcionalno smanjuje. Niske vrednosti odnosa α -HCH/ γ -HCH dobijene za dunavski sediment ukazuju na potencijalno skorašnju upotrebu lindana. S obzirom da ni za jedan ispitivani lokalitet nije utvrđena vrednost odnosa α -/ γ -HCH veća od 3, može se zaključiti da nije bilo skorije primene tehničke smeše HCHs.

Usled niskih odnosa DDEs i DDD u tehničkim DDTs, opravdano je praćenje odnosa DDTs/(DDEs+DDD) u svim ispitivanim uzorcima sedimenta. Prema literaturnim izvorima, vrednosti odnosa $< 1,0$ generalno ukazuju na upotrebu jedinjenja u prošlosti, dok odnosi $> 1,0$ ukazuju na trenutnu upotrebu DDTs (Li i sar., 2014). Dobijeni odnosi DDTs/(DDEs+DDD) u analiziranim uzorcima sedimenta reke Dunav u blizini Apatina, Labudnjače i Ritopeka ukazuju na činjenicu da se DDT u našoj zemlji i dalje koristi, iako je njihova upotreba 70-ih godina zabranjena. Na ostalim lokalitetima odnos je < 1 i ukazuje na zagađenje izazvano u prošlosti. Takođe, metoda koja se zasniva na odnosima dva DDT izomera, o,p'-DDT i p,p'-DDT, uspostavljena je i korišćena za procenu doprinosa postojećih izvora DDT: depoziti iz prošlosti ili trenutno dozvoljeni pesticidi za upotrebu koji sadrže relativno male količine DDT (npr. insekticid dikofol koji se još uvek koristi u Kini) u odnosu

na tehnički DDT, čija je upotreba zabranjena. Tehnički DDT sadrži manji udeo o,p'- DDT (oko 15%) nego p,p'-DDT (oko 85%), dok se pesticidi kao što je dikofol odlikuju velikom vrednošću odnosa o,p'-/p,p'-DDT (Gong i sar., 2010). U slučaju uzoraka dunavskog sedimenta, najveće vrednosti odnosa o,p'-/p,p'-DDT od 2,02 zabeležene su na lokalitetu Ritopek, ukazujući na potencijalni skorašnji unos pesticida sa tragovima DDT. Relativno nizak nivo o,p'-DDT/p,p'-DDT na ostalim lokalitetima ukazuje na prisustvo tehničkih DDT formulacija i na nemogućnost zagađenja putem trenutne upotrebe dikofola. Pretpostavlja se da je depozicija DDT u analiziranom matriksu akvatičnog sistema posledica intenzivne primene jedinjenja u priobalnim područjima regiona pre zabrane, kao i atmosferskog transporta iz drugih kontaminiranih područja. Odnos p,p'-DDT/p,p'-DDE koristio se za diferencijaciju skorašnjih od unosa p,p'-DDT u prošlosti. S obzirom da su vrednosti odnosa bile iznad 0,5 za lokalitete Apatin (4,90), Labudnjača (2,28), Begeč (0,94), Šangaj (1,06), Belegiš (0,56) i Ritopek (2,22), može se pretpostaviti da je na navedenim lokalitetima došlo do "svežih" unosa p,p'-DDT.

8.2. Evaluacija rezultata analize glavnih komponenti i hijerarhijske klaster analize

Poliaromatični ugljovodonici u sedimentu

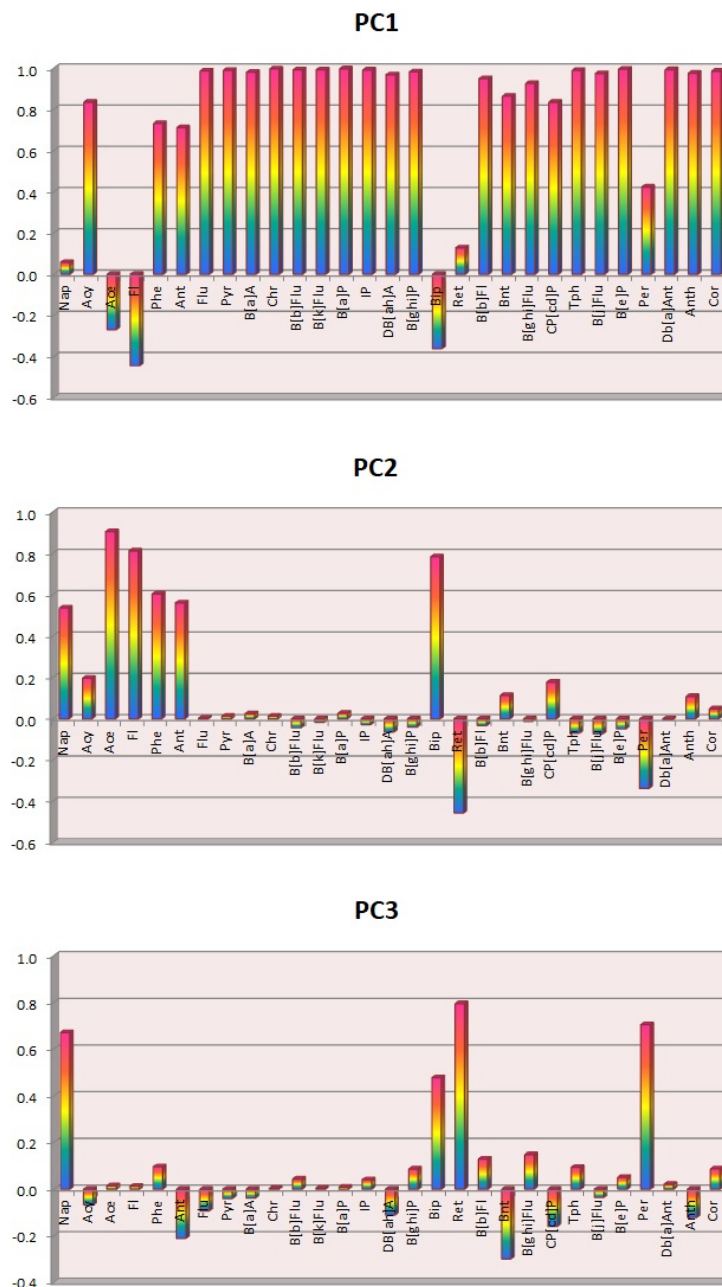
U disertaciji je primenjena analiza glavnih komponenti (PCA) sa Vrimaks rotacijom kako bi se utvrdio kvantitativni doprinos različitih izvora PAHs ukupnoj kontaminaciji lokaliteta. Tri glavne komponente koje objašnjavaju 92,1 % varijanse prikazane su na Slici 8.3.

PC 1 objašnjava oko 70,8 % varijanse, s visokim opterećenjima Acy, Phe, Ant, Flu, Pyr, B[a]A, Chr, B[b]Flu, B[k]Flu, B[a]P, IP, DB[ah]A, B[ghi]P, B[b]Fl, Bnt, B[ghi]Flu, Cp[cd]P, Tph, B[j]Flu, B[e]P, DB[a]Ant, Anth i Cor. Prema Irwin i sar. (1997,), Acy se unosi u životnu sredinu putem otpadnih voda rafinerija nafte i pogona za destilaciju ugljenog katrana, tretiranim komunalnim otpadnim vodama i procesima spaljivanja otpada. Sa druge strane, IP se može formirati tokom procesa sagorevanja pri povišenim temperaturama tako da najčešći izvori IP uključuju sagorevanje uglja, drva, biomase, benzina, spaljivanje komunalnog otpada, koksne peći i dim cigareta. Ant, Flu, Chr, B[a]A, B[b]Flu, B[b]Flu i B[a]P se smatraju specifičnim markerima za sagorevanje uglja, dok tipični pokazatelji sagorevanje drva uključuju Phe, Ant, Pyr, B[a]A i Chr (Hussain i sar., 2015). Schauer i sar. (2001) su analizirali stope emisije različitih PAHs nastale sagorevanjem različitih vrsta sirovog drveta (eukaliptusa, hrasta i bora) iz individualnih ložišta. Rezultati su pokazali dominantno prisustvo Ace, Acy, Fl, Phe, Ant, Ret, Flu, Pyr, B[ghi]Flu, Cp[cd]P, Chr, Tph, B[b]Flu, B[k]Flu, B[j]Flu, B[e]P, B[a]P, Per, IP i Anth u svim uzorcima dima. Gryglewicz i sar. (2002) su u ugljenom plamenu termoenergetskog postrojenja na ugalj detektovali značajno prisustvo Bnt. Veliki broj istraživanja registrovao je prisustvo povišenih koncentracionih nivoa B[e]P u sedimentima uzorkovanim u neposrednoj blizini elektrana koje koriste fosilna goriva (Ravindra i sar., 2008). Na osnovu analize velikog broja literaturnih podataka, smatrati da glavna komponenta 1 (PC1) predstavlja izvor **sagorevanje uglja, drveta i biomase**, kao rezultat zagrevanja objekata, industrijskih i poljoprivrednih

aktivnosti. Povećan broj tačkastih izvora emisije koji nastaju usled industrijske i individualne proizvodnje dimljenog mesa, visoko zastupljene u ispitivanom regionu, daje znatan doprinos ukupnoj emisiji PAHs. Podaci o frakcijama i koncentracijama pojedinih PAHs generisanih navedenim antropogenim aktivnostima literaturno nisu dostupni.

PC 2 objašnjava oko 12,0 % varijanse sa visokim opterećenjem Ace, Fl i Bip. Takođe, drugu glavnu komponentu karakteriše umereno opterećenje Nap, Phe i Ant. Viši koncentracioni nivoi Ace i Fl smatraju se indikatorima sagorevanja motornih vozila, dok kvantifikovana visoka koncentracija Nap upućuje na prisustvo izduvnih gasova iz dizel motora (Hussain i sar., 2015). Prema Irwin i sar. (1997b), Bip je detektovan u različitim naftnim derivatima. Takođe, učestala volatilizacija i/ili izlivanje naftnih derivata tokom vodenog saobraćaja doprinosi znatnom povećanju emisije Ace, Fl i Nap (Zakaria i sar., 2002; Ye i sar., 2006). Ravindra i sar. (2008) smatraju da emisije izduvnih gasova iz motora indukuju dominaciju Phe i Ant u profilima kontaminanata. Za Dunav je karakteristična intenzivna i raznovrsna plovna aktivnost, tako da PC 2 predstavlja izvore PAHs koji potiču od **emisije motornih vozila**.

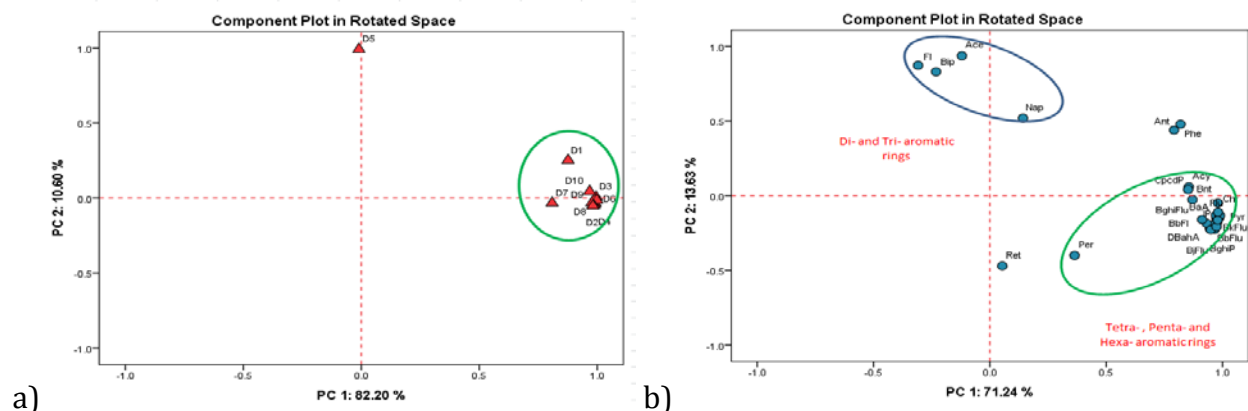
PC 3 je objasnio oko 9,3 % varijanse sa visokim opterećenjima Ret i Per i umerenim opterećenjem Nap. Sa izuzetkom pirolitičkog i petrogenog porekla, većina PAHs u sedimentima nastaje usled post-taložne modifikacije biogenih prekursora. (Vrana i sar., 2001). Per se najčešće posmatra kao kopneni indikator porekla organske materije u sedimentu (Ye i sar., 2006). Gocht i sar., (2007) su u okviru publikovanih istraživanja utvrdili postojanje prirodnih procesa koji na niskim temperaturama generišu Per, dok Zakaria i sar. (2002) pretpostavljaju da Per nastaje tokom procesa rane dijageneze sedimenta, kroz *in situ* biogenu konverziju. Rezultati koje su objavili Wen i sar. (2000) sugerišu da bi fitoplankton mogao biti potencijalni izvor Ret u sedimentima, dok Nap i Phe potiču iz prirodnih, bioloških i difuznih izvora (Maliszewska Kordebach i sar., 2009; Ene i sar., 2012). Na osnovu predstavljenih rezultata ranijih istraživanja, faktor PC 3 okarakterisan je kao **prirodni izvor** PAHs u sedimentu reke Dunav.



Slika 8.3 PCA dobijena Varimaks rotacijom za 29 PAHs u sedimentu uzorkovanom na odabranim lokalitetima reke Dunav

Komparacijom PCA „scatter plot“ koncentracija PAHs pre i posle normalizacije sa TOC, očigledno je nepostojanje značajne razlike u koncentracionim nivoima između lokaliteta. Lokacija D5 se jasno izdvaja od drugih lokacija sa aspekta sastava PAHs duž PC 1 i PC 2 (Slika 8.4a). PC 1 je pozitivno opterećen sa tetra-, penta- i hekso-homolozima HMW-PAH, dok je PC 2 pokazuje dominaciju LMW-PAHs, što implicira sveže izvore kontaminacije

sedimenta, iz razloga što je rastvorljivost PAHs sa dva i tri aromatična prstena u vodi mnogo veća u odnosu na one sa višom molekulskom masom (Slika 8.5b).



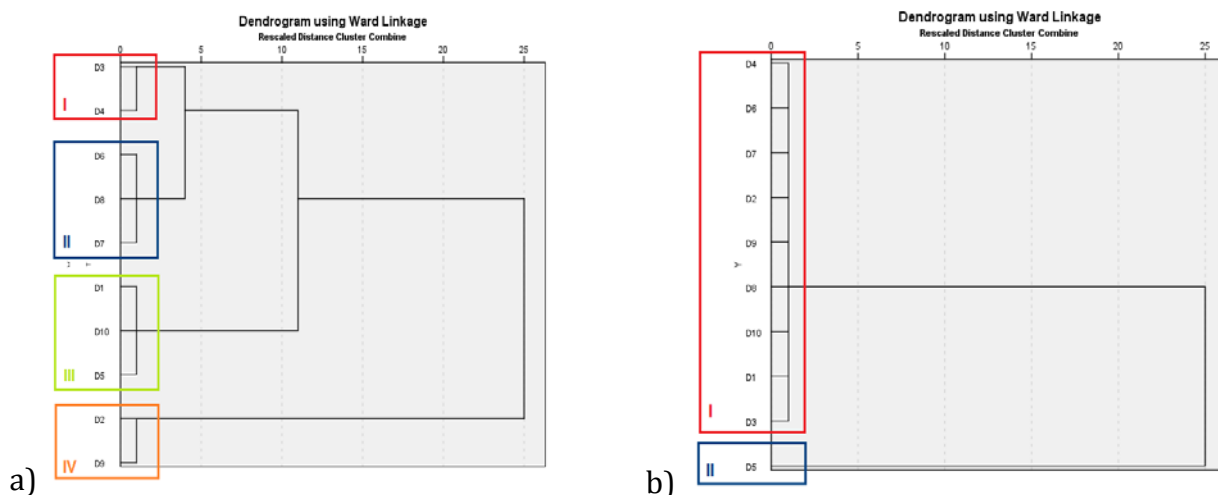
Slika 8.4. PCA prikaz rezultata za: (a) profile PAHs na istraživanim lokalitetima i (b) koncentracije 29 PAHs (normalizovani podaci)

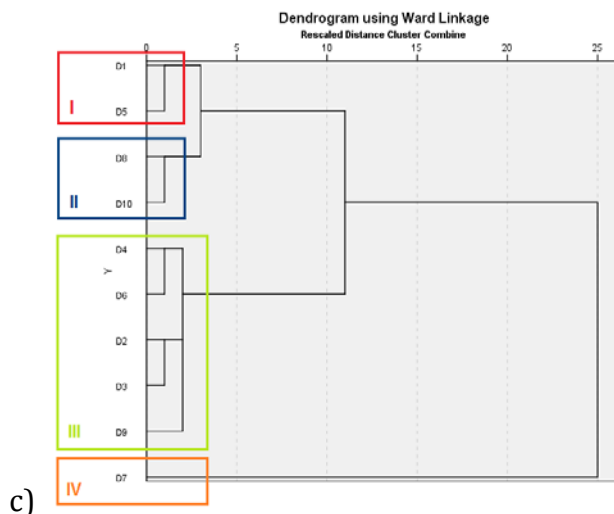
Rezultati hijerarhijske klaster analize (HCA) PAHs prikazani su grafički, u obliku stabla, dendrograma. Dendrogram lokaliteta uzorkovanja u odnosu na faktor PC1 prikazan je na Slici 8.5a. Prvi klaster obuhvata lokalitete uzorkovanja D3 i D4, izdvojene usled povećanih koncentracija Nap, Phe, Flu, B[a]A, Chr, B[b]Flu, B[k]Flu, IP, B[ghi]P i Tph. Zaključeno je da na ispitivanim lokalitetima, intenzivna emisija otpadnih gasova koju emituje obližnja fabrike cementa Beočin ima dominantan uticaj na registrovane povišene koncentracije navedenih PAHs. U drugom klasteru izdvojeni su lokaliteti D6, D7 i D8, gde je zabeležena umereno prisustvo PAHs. Dobijeni rezultati pripisuju se blizini ruralnih područja gde su sagorevanje uglja i drva u individualnim ložištima i nekontrolisano sagorevanje biomase na poljoprivrednim zemljištima intenzivno zastupljeni. Blizina rafinerije nafte "NIS Gazprom Neft" i kogeneracionog sistema (termoelektrana-toplana, TE-TO), značajno doprinose povećanim koncentracijama PAHs na lokaciji D6. Treći klaster čine lokaliteti D1, D5 i D10. Analiza dunavskog sedimenta u blizini navedenih lokaliteta pokazala je niske koncentracione nivoe PAHs koje nastaju iz procesa sagorevanja. D1 i D5 se nalaze u urbanim sredinama. Tokom perioda uzorkovanja, obližnje kogeneraciono postrojenje nije radilo punim kapacitetom. Proizvodni procesi koji uključuju sušenje mesnih delikatesa u fabrici mesa „Neoplanta“ (10 km od tačke uzorkovanja) imaju značajan uticaj na povišeno prisustvo PAHs na lokaciji D5. Takođe, značajan doprinos koncentracijama PAHs zabeleženim na lokalitetu D1 daju individualne proizvodnje i pogoni za preradu domaćeg suvog mesa. Za lokalitet D10, u blizini ušća reke Velike Morave u Dunav, karakteristično je prisustvo razblaženja i samim tim smanjenja koncentracije PAHs (Loos i sar., 2010). Četvrti klaster predstavljaju lokaliteti D2 i D9, koje su najviše kontaminirane PAHs generisanim procesima sagorevanja uglja, nafte i drveta. Ranije studije realizovane u ispitivanom regionu, registrovale su najveće zagađenje u blizini lokaliteta D9, koje se pripisuje blizini industrijskog kompleksa Pančevo, gde se nalaze "NIS Gazprom Neft" i "HIP-fabrika đubriva" (Turk Sekulić i sar., 2011; Beškoski i sar., 2013). Treba napomenuti da ne postoje zvanični

podaci o količinama dimljenog i sušenog mesa u domaćinstvima Srbije, kao ni o količinama spaljivanja trave i useva. Intenzivna poljoprivreda, prerada pšenice i kukuruza ključne su aktivnosti u istraživanom području, a spaljivanje rezidua nastalih usled navedenih aktivnosti predstavljaju značajne izvore PAHs.

Dendrogram odabranih lokaliteta, koji je u korelaciji sa drugim faktorom PC2 (Slika 8.5b), razdvaja sve lokacije na kojima su detektovane povišene koncentracije PAHs poreklom od emisije motornih vozila u dva klastera. Prvi klaster obuhvata lokalitet D5, dok drugi klaster grupiše sve ostale lokacije. Najviši koncentracioni nivoi Ace, Fl i Bip kvantifikovani su na mestu uzorkovanja D5 usled blizine urbane i industrijske zone grada Novog Sada (drugog po veličini grada u Srbiji sa 341.625 stanovnika (Zavod za statistiku, 2014). Novi Sad ima jednu od najvećih luka u regionu, kao i veliku frekvenciju drumskog saobraćaja, zbog čega su emisije iz motornih i rečnih vozila znatno veće od onih koje su prisutne na drugim lokalitetima.

Dendrogram odabranih lokacija u odnosu na treći faktor PC3 prikazan je na Slici 8.5c. S obzirom na to da faktor PC3 označava prirodne izvore PAHs, izdvojena su četiri klastera, pri čemu su najveće koncentracije Ret i Per zabeležene na lokalitetu D7. Pretpostavlja se da ušće reke Tise u Dunav, nekoliko kilometara uzvodno od tačke uzorkovanja, ima značajan uticaj na registrovan skok koncentracionih nivoa PAHs. Reka Tisa ima raznovrsnu floru i faunu koju između ostalog čine i *Chlorophita*, *Zignematophiceae*, bakterije i biljke koje biosintezom proizvode određene PAHs (Stamenković i Cvijan, 2009). Klaster sa srednjim opterećenjem obuhvata lokalitete D2, D3, D4, D6 i D9. Za navedene lokacije ne postoje podaci o izvorima prirodnih PAHs i iz tog razloga se pretpostavlja da su termalne vode Panonskog basena jedan od potencijalnih izvora. Zaključak je baziran na činjenici da postoje podaci o registrovanim koncentracijama „light“ PAHs u uzorcima termalnih voda regiona kolektovanih u dubljim slojevima zemljine kore, ispod 1.300 m. Sa druge strane, PAHs se javljaju i kao rezultat prirodnih akumulacija nafte i gasa u istom basenu, što je verovatno slučaj za lokacije sa niskim detektabilnim (D8 i D10) i izrazito niskim detektabilnim opterećenjem (D1 i D5).





Slika 8.5. Klaster dendrogrami 29 PAHs identifikovanih u deset ispitivanih uzoraka sedimenta reke Dunav korelisani sa prethodno definisanim a) PC1, b) PC2 i c) PC3

Organohlorna zagađujuća jedinjenja u sedimentu

1) PCB_{ind} i OCPS

Na odabrani skup podataka o statusu sedimenta sa aspekta kontaminacije organohlornim jedinjenjima, primenjena je multivarijantna PCA tehnika čiji je cilj bio redukcija broja promenljivih (detektovan sadržaj jedinjenja uzoraka) na uži skup ortogonalnih faktora radi lakše interpretacije dobijenih rezultata. Na taj način omogućen je jasan prikaz postojećih korelacija između izvornih varijabla. Broj faktora ekstrahovan iz promenljivih je određen prema Kaiserovom pravilu. Kriterijum zadržava isključivo faktore čije vrednosti prelaze jedan. Prvi korak multivarijantne statističke analize bila je primena PCA sa ciljem grupisanja pojedinačnih komponenata organohlornih zagađujućih jedinjenja, detektovanih na 10 selektovanih lokaliteta, primenom „loading plots“ dijagrama. S obzirom na to da su pojedini ulazni podaci pružili negativna opterećenja, primenjena je Varimaks rotacija na korelacije veće od 0,30 za koncentracije 6 PCB_{ind}, 2 CBs, 3 HCHs i 6 DDT, kao aktivnih promenljivih.

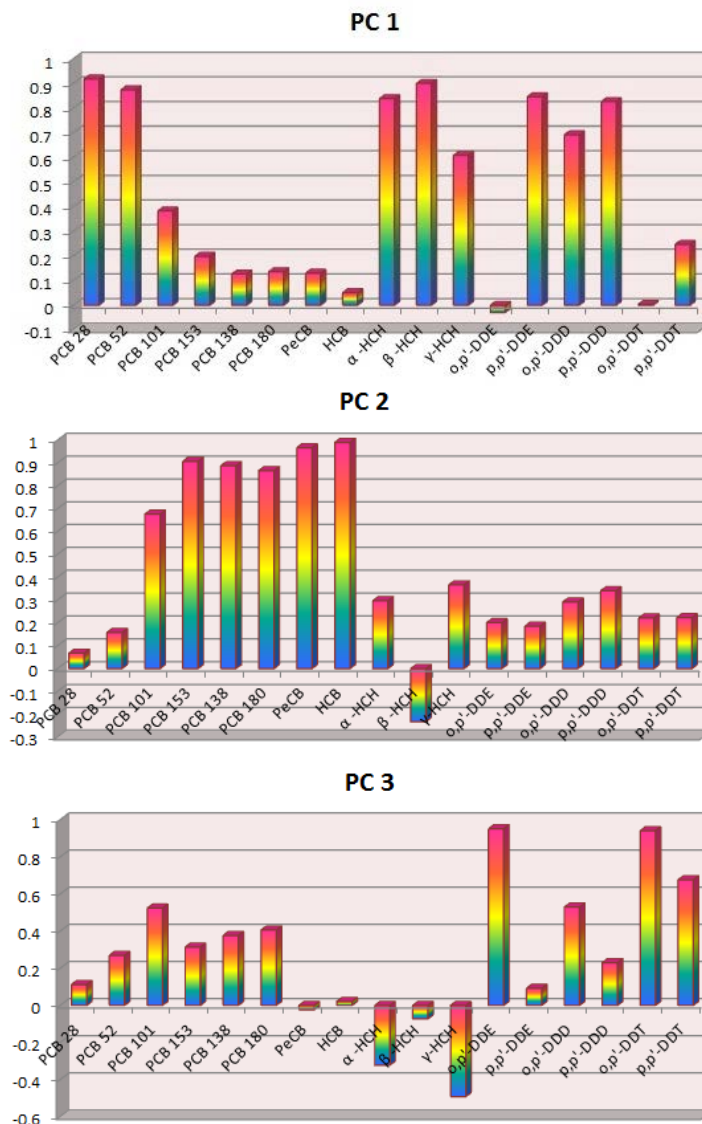
Primenom PCA na četiri grupe ispitivanih organohlornih polutanata, izdvojene su tri glavne komponente objašnjavajući ukupno 85,03 % kumulativne varijanse (Slika 8.6.).

PC 1 objašnjava približno 33,12 % ukupne varijanse i u značajnoj je korelaciji sa sadržajem niže halogenovanih PCBs (PCB 28, PCB 52), HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCH), p,p'-DDE, o,p'-DDD i p,p'-DDD. Dobijeni rezultati ukazuju na zajedničko poreklo izdvojenih klasa jedinjenja u ispitivanom sedimentu. Kao dominantan izvor detektovana je atmosferska depozicija, s obzirom na to da su PCB 28 i PCB 52 najisparljiviji i najpodložniji razgradnji u sedimentu od svih praćenih indikatorskih PCB kongenera. Dobijeni rezultati ukazuju da je prisustvo izdvojenih PCB kongenera u sedimentu rezultat atmosferskog transporta sa većih udaljenosti i intenzivne atmosferske depozicije, fenomena koji su karakteristični za čitavu klasu jedinjenja. Na prikazanom dijagramu jasno je uočljiva korelacija između α - i γ -HCH. Registrovane visoke koncentracije HCH rezultat su intenzivnog spiranja okolnog

poljoprivrednog zemljišta, odvodnjavanja i oticanja manjih vodenih tokova sa agrarnih površina (Qu i sar., 2018). Nije uočena značajna korelacija između o,p'- izomera DDT i metabolita (p,p'-DDE i p,p'-DDD), što potvrđuje složenost degradacionih procesa DDT u različitim ambijentalnim uslovima. Na osnovu navedenog, PC1 je označen kao proces **transporta polutanata, poljoprivredne aktivnosti i dehlorizacija viših polimera.**

PC 2 objašnjava oko 32,32 % varijanse i u značajnoj meri je povezan sa sadržajem više hlorovanih PCB kongenera (PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180), PeCB i HCB, potvrđujući činjenicu da su sadržaji viših PCBs u pozitivnoj korelaciji sa sadržajima CBs. Različito „ponašanje“ više i manje hlorovanih kongenera pripisuje se razlikama u strukturi koja utiče i na brzinu njihovog akumuliranja u akvatičnim sedimentima. Veći broj atoma hlora u bifenilnoj strukturi rezultira intenzivnijom akumulacijom kongenera u živim organizmima, usled njihove slabe metabolitičke razgradnje (Wingfors i sar., 2006). Za razliku od njih, manje hlorovani PCBs se lakše razgrađuju tako da se i u manjoj meri akumuliraju. Proizvodnja i upotreba komercijalnih proizvoda koji sadrže PCBs zabranjeni su u većini zemalja 1973. godine. Shodno tome, emisije PCBs tokom termičkih i havarijskih industrijskih procesa, kao i neadekvatnog rukovanja i odlaganja opreme sa sadržajem PCBs, postaju i postaću sve dominantniji izvori PCBs u okruženju. Izvori termičke emisije PCBs uključuju sinterovanje gvožđa, sekundarno topljenje obojenih metala, livenje gvožđa, koks i proizvodnju čeličnih konvertera (Wang i sar., 2016). Pored upotrebe u industrijske svrhe, a samim tim i odlaganjem istih na deponijama komunalnog otpada, PCBs mogu nastati i prilikom nekontrolisanog spaljivanja čvrstih i tečnih goriva, kao i biomase, što dovodi do povišenih koncentracionih nivoa u vazduhu, odnosno zemljištu i akvatičnim sistemima. S obzirom da je PeCB produkt degradacije HCB očekivano je bilo da se ove dve grupe polutanata izdvoje u istoj glavnoj komponenti. Iako je komercijalna proizvodnja HCB, u cilju zaštite useva, obustavljena duži niz godina, formiranje navedenih polutanata dešava se još uvek tokom procesa sagorevanja (iz istih izvora kao i kod PAHs). Na osnovu svega izloženog, PC2 predstavlja izvore nastale usled **potencijalnih industrijskih aktivnosti, istorijskog zagađenja usled odlaganja industrijskog otpada, kao i sagorevanja biomase sa poljoprivrednih zemljišta.**

PC 3 objašnjava oko 19,59 % varijanse, sa visokim opterećenjem o,p'-DDE, o,p'-DDT i p,p'-DDT. Ranija upotreba DDTs bila je u cilju kontrolisanja oboljenja humane populacije, kao i zaštitu useva u poljoprivredi. Detekcija DDT u dunavskom sedimentu ukazuje na ranije intenzivno korišćenje DDT i njegovu usporenu degradaciju ili, potencijano, na skoriju nekontrolisanu primenu preparata koji sadrže DDT. Primena DDT u Srbiji i regionu je zabranjena, tako da se drugoj premisi pridaje manji značaj. PC3 je definisan kao **uticaj upotrebe i razgradnje DDT.**



Slika 8.6. PCA dobijena Varimaks rotacijom za PCBs_{ind} i OCPs u sedimentu uzorkovanom na odabranim lokalitetima reke Dunav

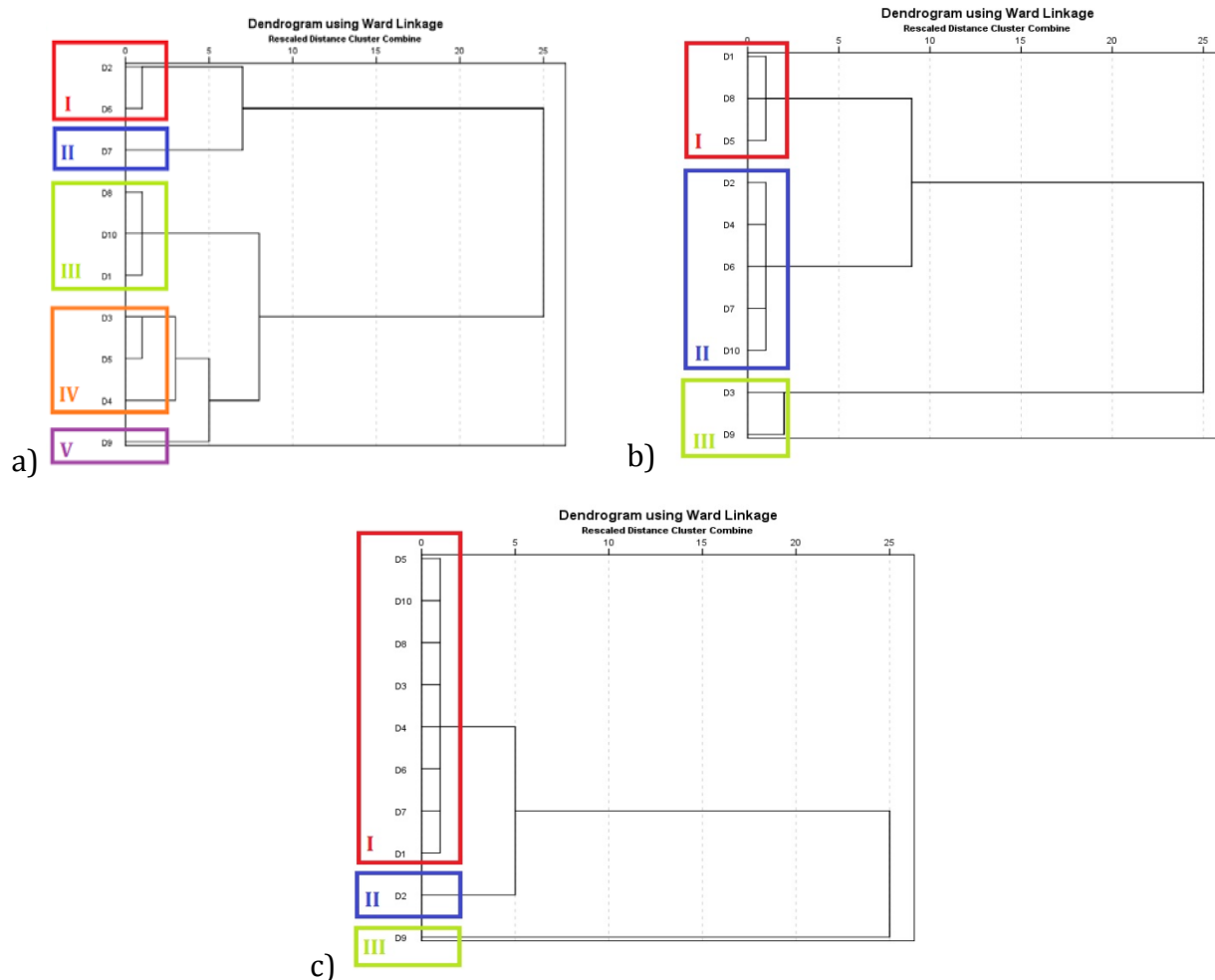
Hijerarhijska klaster metoda, kao jedna od visoko kotiranih multivarijantnih statističkih metoda, u zavisnosti od glavnih komponenti izdvojenih pomoću PCA, koristila se u cilju klasifikacije modelovanja i interpretacije većih skupova rezultata analize, doprinoseći smanjenju dimenzija broja podataka uz izdvajanje korisnih informacija za procenu kvaliteta ispitivanih uzoraka dunavskog sedimenta na odabranim lokalitetima.

Dendrogram odabranih lokaliteta koji je u korelaciji sa prvim faktorom PC 1 prikazan je na Slici 8.7a. Prvi klaster izdvojio je lokalitete Labudnjaču (D2) i Šangaj (D6), sa niskim opterećenjem ukupnih organohlorinih zagađujućih jedinjenja za koja su karakteristični jedino povećani koncentracioni nivoi HCHs izazvani usled površinskog otcinja sa poljoprivrednog zemljišta. Drugi klaster izdvojio je samo lokalitet Knićanin (D7) sa verovatnim uticajem reke Tise na koncentraciono povećanje dehlorovanih PCBs na

lokalitetu D7. Lokaliteti Apatin (D1), Belegiš (D8) i Dubravica (D10) čine treći klaster, ukazujući na umereno opterećenje lokaliteta koje se javlja kao rezultat kontaminacije nastale transportom polutanata sa okolnog, obradivog poljoprivredno zemljišta. Lokaliteti Neštin (D3), Begeč (D4) i Ratno ostrvo (D5) čine zaseban, četvrti klaster. Oba klastera (III i IV) karakteriše sličan trend varijacije parametara. Poslednji, peti klaster izdvojio je jedino lokalitet Ritopek (D9) koji predstavlja područje sa razvijenom poljoprivredom, naročito u domenu voćarstva. S obzirom na to da je AP Vojvodina područje sa najvećom rasprostranjenošću različitih obradivih poljoprivrednih površina u regionu, veoma je teško u toj oblasti, specificirati preciznije izvore emisije, posebno ukoliko su uslovljeni transportom polutanata. Iz tog razloga, izvodi se zaključak da izdvojeni klasteri imaju zajednički, sličan izvor kontaminacije.

Dendrogram lokaliteta uzorkovanja u odnosu na drugi faktor PC 2 prikazan je na Slici 8.7b. Odabrani lokaliteti su podeljeni u tri klastera. Apatin (D1) i Ratno ostrvo (D5) predstavljaju lokalitete gde su prisutni intenzivni negativni uticaji velikih industrijskih centara (Apatin, Novi Sad), dok ruralni lokalitet Belegiš (D8) u prvom klaster ukazuje na prisustvo organohlornih jedinjenja poreklom od intenzivnih poljoprivrednih aktivnosti. Drugi klaster obuhvatio je lokalitete Labudnjača (D2), Begeč (D4), Šangaj (D6), Knićanin (D7) i Dubravica (D10), ukazujući na umereno opterećenje indikatorskim visokohlorisanim PCBs, penta i heksa-CBs. Najveće opterećenje imaju lokaliteti Neštin (D3) i Ritopek (D9), čineći treći klaster. Povišene vrednosti na lokalitetu D9 i D3 verovatno su uslovljene blizinom beogradske deponije komunalnog otpada u Vinči, odnosno deponije komunalnog otpada u Bačkoj Palanci (udaljenost lokaliteta uzorkovanja manja od 10 km). Blizina industrijskih centara Beograda, Pančeva i Bačke Palanke, razvijena ratarska proizvodnja i prisustvo intenzivnog nekontrolisanog spaljivanja biomase na poljima uslovlili su izdvajanje dva lokaliteta, na osnovu najviših detektovanih koncentracionih nivoa praćenih hemijskih specija.

Treći dendrogram prikazuje lokalitete uzorkovanja koji su korelisani sa PC 3 (Slika 8.7c). Potencijalni uticaj na dobijeno grupisanje ispitivanih lokaliteta i izdvajanje Labudnjače (D2) (drugi klaster) i Ritopeka (D9) (treći klaster) kao najzagađenijih lokaliteta objašnjava se nekadašnjom intenzivnom upotrebom DDT u okviru poljoprivrednih aktivnosti, primarnih delatnosti ispitivanih lokaliteta.



Slika 8.7. Klaster dendrogrami PCBs_{ind} i OCPs identifikovanih u deset ispitivanih uzoraka sedimenta reke Dunav korelisani sa prethodno definisanim a) PC1, b) PC2 i c) PC3

2) Dioksini, furani i dl-PCBs

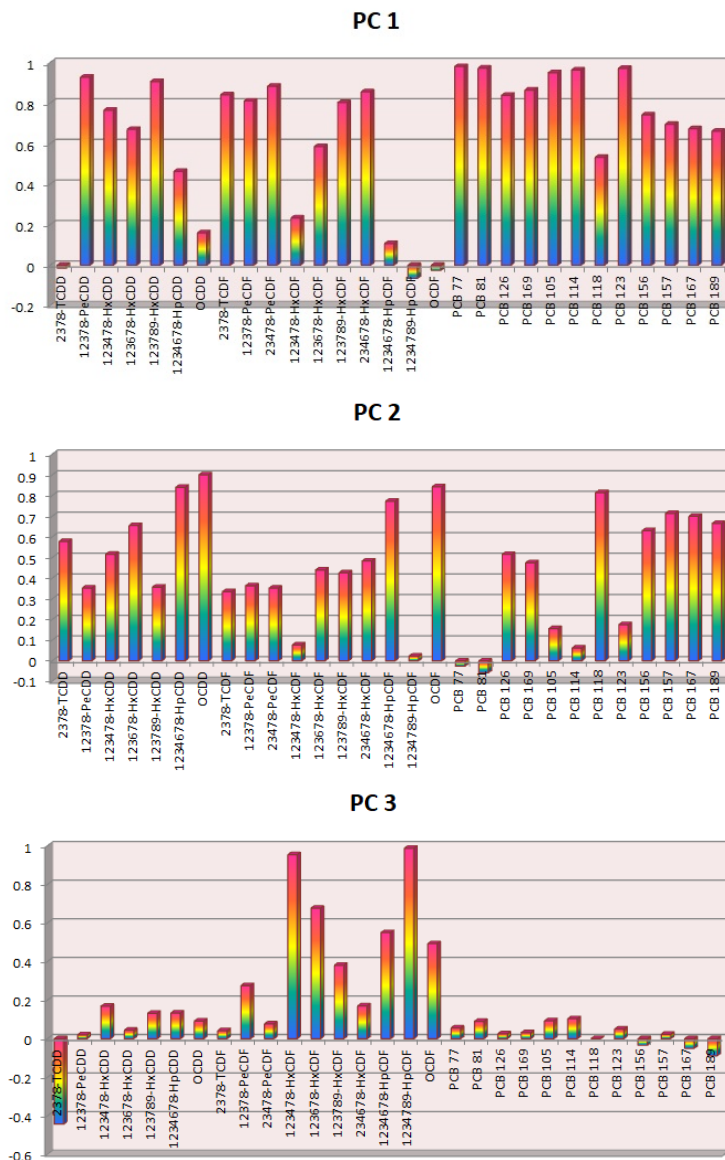
U okviru istraživanja sprovedenog na deset lokaliteta, sa ciljem utvrđivanja potencijalnih izvora emisije PCDDs/Ds i dl-PCBs u uzorcima dunavskog sedimenta, koncentracione vrednosti su obrađene primenom metode analize glavnih komponenti. Na osnovu dobijenih rezultata PCA analize izdvojena su tri glavna faktora koja ukazuju na potencijalne izvore emisije sa ukupnom varijansom od 92,47 %, objašnjavajući 52,47 %, 28,06 % i 11,94 %, za PC1, PC2, PC3, respektivno (Slika 8.8.).

PC 1 dominantno je opterećen sa 12378-PeCDD, 123478-HxCDD, 123678-HxCDD, 123789-HxCDD, 2378-TCDF, 12378-PeCDF, 23478-PeCDF, 123789-HxCDF, 234678-HxCDF, PCB (77, 81,105, 114, 123, 126,156, 169) potencijalno ukazujući na industrijske aktivnosti. Prema istraživanju Assefa i sar. (2014) HxCDDs, uz doprinos PeCDDs, nastaje destilacijom ulja i proizvodnjom celuloze i papira, dok TCDFs i PeCDFs mogu nastati u hlór-alkalnoj industriji prilikom upotrebe grafitnih elektroda i upotrebom hlórnih izbeljivača u industriji celuloze i papira. Vazdušne mase sa povećanim koncentracionim nivoima i višom frakcijom

niskohlorovanih PCDDs/Fs dominantno potiču iz urbanih i industrijskih područja (Sundqvist i sar., 2010). Rezultati Wang i sar., (2016), pokazali su da su koncentracioni nivoi dl-PCBs u uzorcima letećeg pepela iz procesa sinterovanja bili znatno viši nego u efluentima procesa izrade čelika u konvertoru, livenja gvožđa i sekundarne proizvodnje bakra. U okviru iste studije, PCB77, PCB105 i PCB123 bili su tri dominantna kongenera detektovana u dimnim gasovima na izlazima u sistem za odsumporavanje. Prema navodima Zhang i sar. (2017), nekontrolisani i minimalno kontrolisani procesi sagorevanje otpada na otvorenom još uvek su široko rasprostranjena praksa, naročito kod zemalja u razvoju, i predstavljaju značajne izvore dioksina. Na osnovu gore navedenog, faktor PC 1 se može označiti kao **nusprodukti industrijskih procesa (različitih tipova organske i hemijske industrije) i nepotpuno sagorevanje tokom spaljivanja otpada.**

PC2 je imao relativno veliko pozitivno opterećenje faktora za 2378-TCDD, 1234678-HpCDDs, OCDDs, 1234678-HpCDF, OCDFs, PCB 118, PCB 157, PCB 167 i PCB 189. Značajnim izvorom HpCDD, OCDD, HpCDF i OCDF smatraju se hlorofenolne formulacije za prezervaciju drveta (Assefa i sar., 2014). Prema Sundqvist i sar. (2010) HpCDD i OCDD kongeneri mogu biti dominantni u vazduhu i usled atmosferskog taloženje dospeti u udaljenija područja od mesta nastanka. Povišene koncentracije 2378-TCDD mogu nastati usled požara koji uključuju sagorevanje kondenzatora ili transformatora punjenim hlorobenzenom i PCBs, a često se javljaju i u plastičnoj ambalaži, vlaknima zaostanim u mašinama za sušenje veša, prašini vacuum-uisisavača, filterima za vazduh u prostorijama i automobilima, prašini u filterima peći i izbeljivanim papirnim proizvodima (ATSDR, 1998). Studija Urbaniak i sar. (2013) bila je usredsređena na prostornu raspodelu PCDD/Fs i dl-PCBs detektovanih u gradskim rezervoarima, čije prisustvo se povezuje sa atmosferskim padavinama, ali i izlivanjem netretiranih inustrijskih otpadnih voda. S obzirom na prethodno navedeno, PC 2 je označen kao **transport polutanata generisanih iz industrijskih procesa proizvodnje.**

Poslednji, treći factor, PC 3 značajno korespondira sa 123478-HxCDF, 123678-HxCDF i 1234789-HpCDF i ima umereno opterećenje sa 1234678-HpCDF i OCDF. Visoke kvantifikovane koncentracije PCDFs povezuju se sa proizvodnim procesima na visokim temperaturama, kao što su topionice metala, insineracije komunalnog otpada, ali i sa depozicijom iz kotaminiranog ambijentalnog vazduha (što implicira lokalni i regionalni uticaj) (Assefa i sar., 2014). Kongenerski obrazac faktora 3 pokazao je visoku frakciju PCDFs i samo mali doprinos PCDDs. Nijedan od dostupnih "fingerprint" stvarnog izvora nije pokazao potpuno podudaranje s trećim faktorom. Emisija PCDD/Fs iz visokotemperaturnih procesa ne prati uvek standardni obrazac, jer formiranje PCDD/Fs u znatnoj meri zavisi od faktora kao što su dizajn procesa, temperatura, vrsta goriva, sirovine itd. Međutim, nekoliko studija je potvrdilo dominaciju PCDFs u visokotemperaturnim procesima (Anderson i Fisher, 2002; Aries i sar., 2006). Na osnovu svih navedenih podataka, PC 3 je identifikovan kao **visokotemperaturni procesi, uključujući topljenje metala, spaljivanje i druge izvore sagorevanja.**



Slika 8.8. PCA dobijena Varimaks rotacijom za PCDD/Fs i dl-PCBs u sedimentu uzorkovanom na odabranim lokalitetima reke Dunav

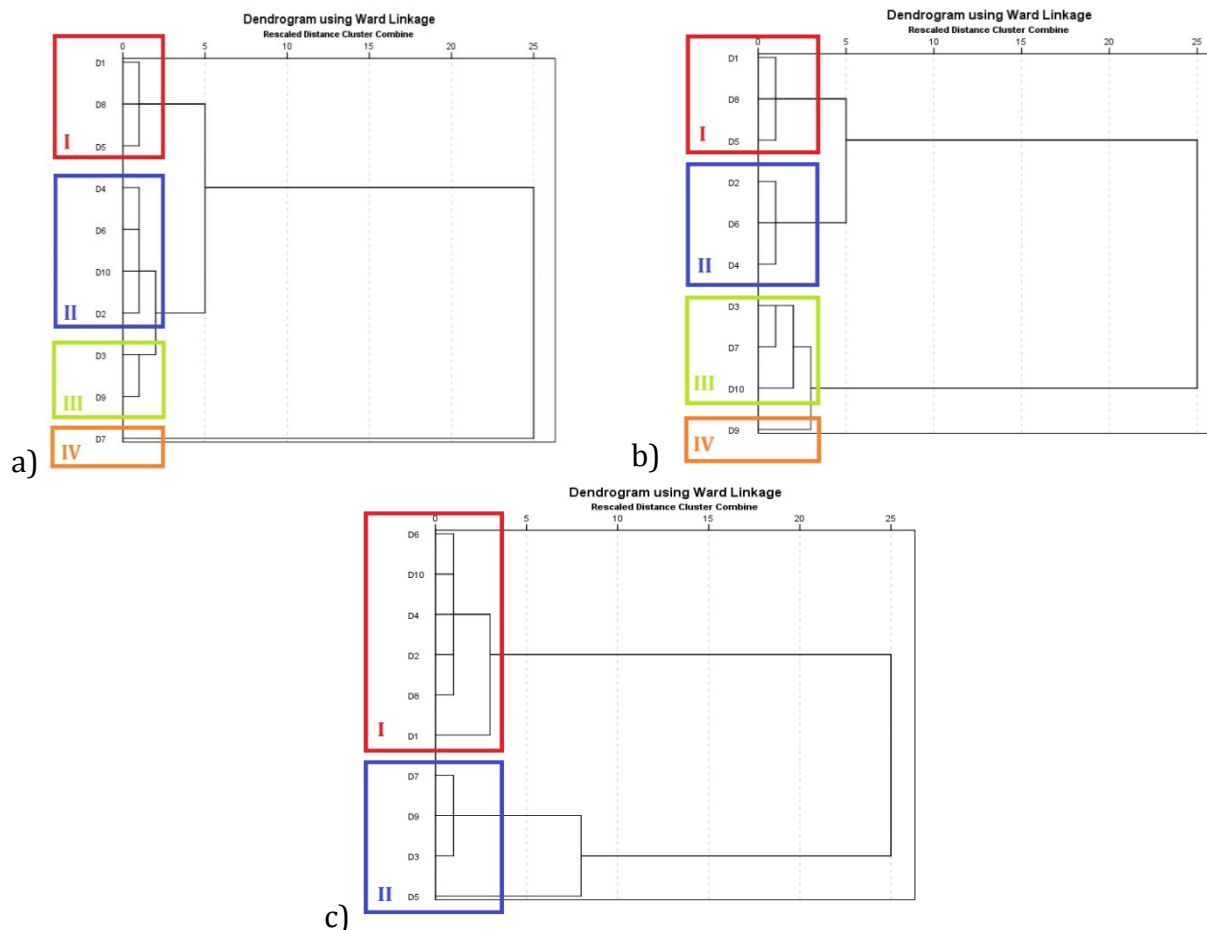
Hijerarhijska klaster analiza koja koristi Ward metodu primenjena je na rezultate analize glavnih komponenti u cilju grupisanja ispitivanih lokacija prema sličnosti u sastavu dunavskog sedimenta. Dobijeni dendogrami, sa izdvojenim klasterima lokaliteta, uzorkovanog dunavskog sedimenta prikazani su na Slici 8.10.

Na prvom dendogramu (Slika 8.9a) su se izdvojila četiri klastera. U prvom klasteru su grupisani lokaliteti Apatin (D1), Belegiš (D8) i Ratno ostrvo (D5). Na ispitivanim lokalitetima zabeleženi su najniži koncentracioni nivoi ispitivanih polutanata. Nekonrolisano spaljivanje otpada i industrijske aktivnosti u prošlosti, ipak su uslovile kvantifikaciju PCDD/Fs i dl-PCBs na ispitivanim delovima dunavskog basena. Drugi klaster obuhvatio je lokalitete Labudnjača (D2), Begeč (D4), Šangaj (D6) i Dubravica (D10) i

odražava umereno opterećenje kontaminanantima, usled industrijskih aktivnosti i prisustva procesa nepotpunog sagorevanja. Povišeni koncentracioni nivoi na lokalitetu D10 tumače se kao posledica blizine fabrike za proizvodnju čelika (u radijusu od 10 km), toplo i hladno valjanih proizvoda i belog lima u selu Radinac (Kompanija "HBIS GROUP Serbia Iron & Steel" d.o.o. Beograd, bivša "Železara Smederevo" d.o.o.). Lokaliteti D4 i D6, koji se nalaze uzvodno i nizvodno od Novog Sada, bili su izloženi dugogodišnjem negativnom uticaju fabrike delova za automobilsku industriju "Motins", fabrike kablova "Novkabel" i industrije za proizvodnju i preradu papira/kartona ("A-REA" d.o.o.- Kartonaža Novi Sad, "Neopak", Sremska Kamenica). Treći kaster izdvojio je lokalitete Neštin (D3) i Ritopek (D9), dok je četvrti separisao samo lokalitet Knićanin (D7) sa dominantnim uticajem reke Tise na dunavski sediment. Doprinos povišenim nivoima PCDD/Fs i dl-PCBs na lokalitetima D3 i D9 imali su industrija celuloze i papira u Beogradu (fabrika kartona "Umka" i preduzeće za proizvodnju transportne, komercijalne i kaširane ambalaže "Avala Ada") i Bačkoj Palanci ("Grafokartonka"), u neposrednoj blizini mesta uzorkovanja.

Drugi dendogram (Slika 8.9b) dobijen je u odnosu na PC 2 (transport polutanata) i izdvaja četiri klastera. Dobijena je slična podela lokaliteta po klasterima kao kod prvog dendograma, na taj način što su u prvom klasteru grupisani lokaliteti Apatin (D1), Belegiš (D8) i Ratno ostrvo (D5), a u drugom Labudnjaču (D2), Begeč (D4) i Šangaj (D6) (bez D10). Varijabilnost medijana rezultata analize u prvom i drugom klasteru nije značajna, iz čega se zaključuje da izdvojena dva klastera predstavljaju nisko do umereno opterećenje polutantima poreklom iz atmosferskog transpotra. Treći (Neštin (D3), Knićanin (D7) i Dubravica (D10)) i četvrti klaster (Ritopek (D9)) izdvojili su lokalitete sa najvišim opterećenjem. Tumači se da uzrok dobijenog grupisanja lokaliteta predstavljaju česti požari na okolnim neuređenim deponijama (u Vinči i Bačkoj Palanci), blizina poljoprivrednih obradivih površina, domaćinstava koja koriste fosilna goriva i industrijska okolnih urbanih sredina (metalna, metaloprerađivačka i hemijska industrija, proizvodnja i prerada nafte, naftnih derivata i prirodnog gasa, proizvodnja srednjih i niskonaponskih transformatora i elektropostrojenja, proizvodnja perlita i termoizolacionih materijala, proizvodnja i prerada drveta i plastičnih masa, proizvodnja kožne konfekcije, proizvodnja vojne opreme). Industrija, atmosferska depozicija i uticaj reka Tise i Velike Morave značajni su izvori PCDD/Fs i dl-PCBs na ispitivanom području.

Na trećem dendogramu (Slika 8.9c) dobijenom u odnosu na PC 3 (visokotemperaturni procesi) izdvajaju se dva klastera. Prvi klaster sadrži lokalitete Apatin (D1), Labudnjaču (D2), Begeč (D4), Šangaj (D6), Belegiš (D8) i Dubravica (D10) i odražava nisko opterećenje PCDD/Fs i dl-PCBs. Pretpostavlja se da je značajan doprinos kontaminaciji lokaliteta D4 imala fabrika cementa u Beočinu ("Lafarge") u kojoj se insineracijom spaljuju velike količine otpada različitog sadržaja. Drugi klaster obuhvatio je lokalitete Neštin (D3), Ratno ostrvo (D5), Knićanin (D7) i Ritopek (D9) ukazujući na visoko opterećenje ispitivanih polutanata emitovanih iz viskotemperaturnih procesa. Lokaliteti D5 i D9 istakli su se usled blizine rafinerije nafte i hemijske industrije, mada postoji mogućnost da su se na izdvojenom klasteru pokazale povišene koncentracije uslovljene nedavnim emisijama u atmosferu.



Slika 8.9. Klaster dendrogrami PCDD/Fs i dl-PCBs identifikovanih u deset ispitivanih uzoraka sedimenta reke Dunav korelisani sa prethodno definisanim a) PC1, b) PC2 i c) PC3

Polibromovani difenil etri

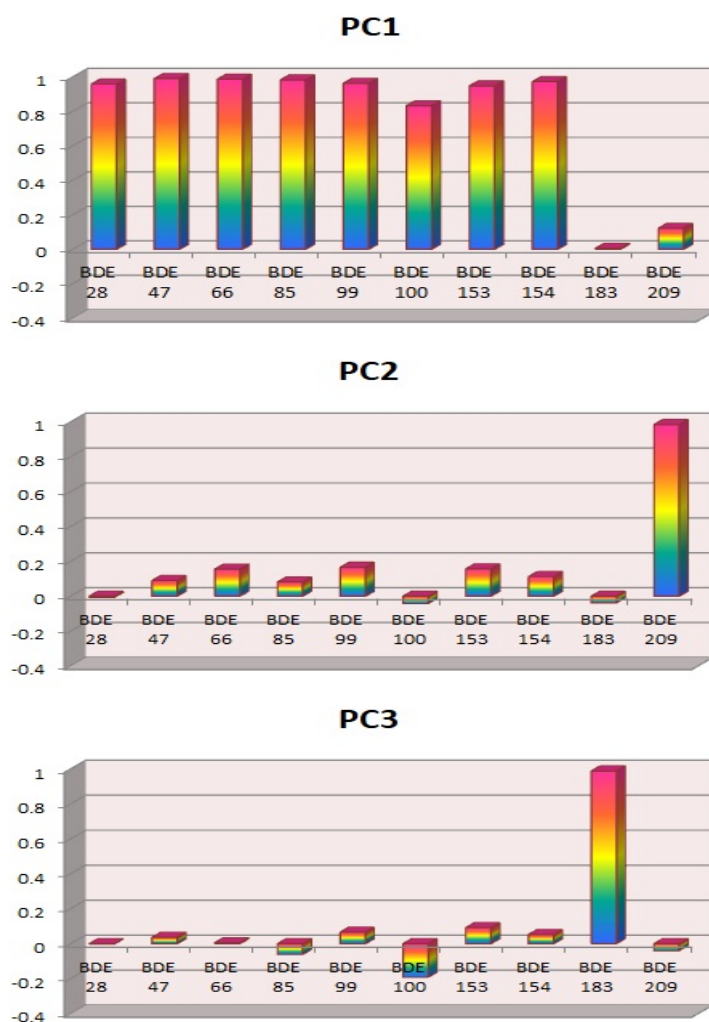
U cilju detekcije izvora PBDEs u uzorcima analiziranih sedimenata, urađena je analiza glavne komponente sa Varimaks rotacijom na korelacionoj matrici koncentracija deset PBDEs. Glavne komponente su ekstrahovane svojstvenim vrednostima >1 . Grafikon uticaja PCA za PBDEs prikazan je na Slici 8.10. Tri glavne komponente (PC1, PC2 i PC3) su ekstrahovane, što čini 94,37% ukupnih varijansi, sa vrednostima od 74,30 %, 10,55 % i 9,51 %, respektivno za PC1, PC2 i PC3.

PC1 je dominantno opterećen sa BDE 28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, koji predstavljaju osnovne komponente komercijalnih penta- i okta-BDE (La Guardia i sar., 2006; Wang i sar., 2015b). Nakon zabrane proizvodnje i rukovanja penta- i okta- BDE 2004. godine, većina proizvoda/uređaja koji su sadržali ispitivane polutante su povučeni iz upotrebe. Proizvodi koji su ipak još uvek u upotrebi ili su nepropisno deponovani, predstavljaju izvore kontaminacije svih matriksa životne sredine. Iz proizvoda/uređaja, BDE kongeneri su ispušteni u okolna zemljišta i atmosferu, sa mogućnošću depozicije u akvatične sisteme preko površinskog spiranja kontaminiranih zemljišta i atmosferskog taloženja (Wang i sar., 2015b; Kukučka i sar., 2015). U akvatičnim sistemima, procesi

fotolize, anaerobne degradacije i metabolizmi biote mogu dovesti do debrominacije viših PBDE kongenera, koji potencijalno formiraju PBDEs sa manje supstituisanih atoma broma značajno veće toksičnosti, postojanosti i bioakumulativnog potencijala (Jiang i sar., 2010). Stoga je PC1 označen kao **procesi transporta polutanata i debrominacija viših PBDEs**.

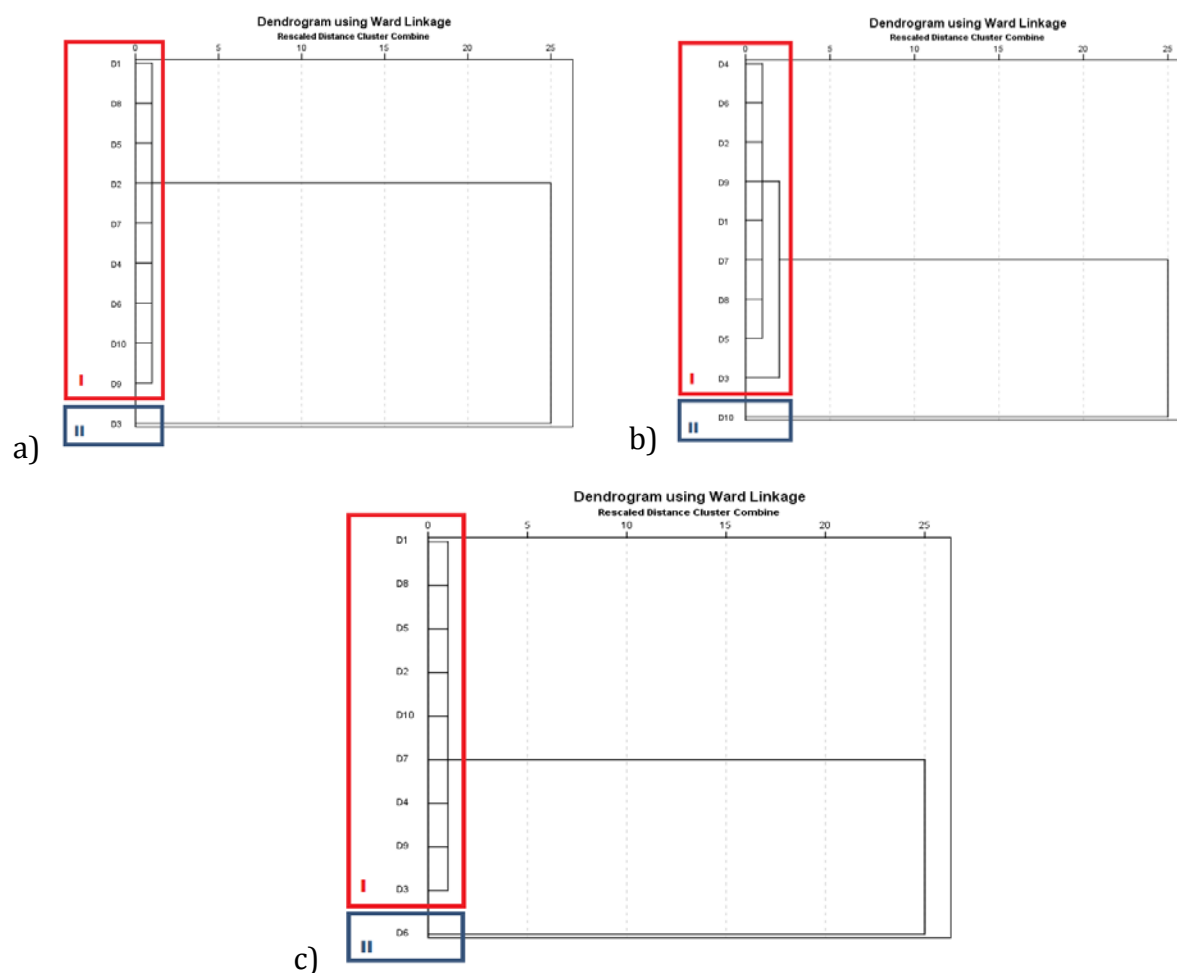
PC2 je u velikoj meri zavisio od BDE 209, što je pokazatelj prisustva komercijalnog deca-BDE. BDE 209 je kongener sa najvišim vrednostima K_{ow} ($\log K_{ow} \approx 10$) i mogućnošću atmosferskog transporta, ali na male udaljenosti (Wang i sar., 2015b). S obzirom na to da ima tendenciju deponovanja u blizini mesta emisije, PC2 je okarakterisan tako da predstavlja direktan **uticaj antropogenih aktivnosti na lokalnom nivou**.

PC3 je faktor sa visokim opterećenjem BDE 183, čije se prisustvom medijumima životne sredine često dovodi u vezu sa procednim vodama generisanim na neuređenim deponijama električne i elektronske opreme, ili emisijom iz akrilonitril butadien stirena sadržanog u plastičnim materijalima, ali i polistirena, polibutilen tereftalata i poliamida. Stoga se faktor PC3 može označiti kao **neadekvatno odlaganje otpada**.



Slika 8.10. PCA dobijena Varimaks rotacijom za PBDEs u sedimentu uzorkovanom na odabranim lokalitetima reke Dunav

Nakon multiparametarske metode PCA, koja je korišćena za identifikaciju tri kategorije izvora, HCA je primenjena kako bi se raspodelili lokaliteti i doprinosi izvorima PBDE u klastere zavisne od prethodno definisanih faktora, glavnih komponenti. Na svakom dendrogramu, izdvaja se po jedan od najvažnijih lokaliteta najviše korelisan odabranim faktorom (Slika 8.11a.). Na osnovu dobijenih rezultata, zaključuje se da je lokalitet Neštin tačka sa najizraženijim prisustvom penta- i okta BDE u Srbiji. S obzirom na to da na ispitanom lokalitetu ne postoji specifičan primarni izvor emisije, povišene koncentracije se pripisuju difuziji i transportu polutanata (industrijske aktivnosti u Bačkoj Palanci) i debrominacije viših kongenera PBDEs. Prisustvo deka-BDE na lokalitetu Dubravica (Slika 8.11b) rezultat je blizine razvijene tekstilne industrije u Smederevu na samo 10 km od mesta uzorkovanja. U prethodnom periodu, primena BDE 209 pri izradi dušeka za spavanje bila je široko rasprostranjena, omogućujući finalnom proizvodu termičku stabilnost i izuzetno pristupačnu prodajnu cenu. Primena deka-BDE vrlo česta je bila i pri proizvodnji draperija, zavesa, tapaciranog nameštaja i pokrivnih delova transportne opreme. Na trećem dendrogramu (Slika 8.11c) uočava se da su najviše vrednosti BDE 183 registrovane nizvodno od Novog Sada, koji poseduje jednu od najvećih kontrolisanih deponija čvrstog otpada u Vojvodini.



Slika 8.11. Klaster dendrogrami PBDEs identifikovanih u deset ispitanih uzoraka sedimenta reke Dunav korelisan sa prethodno definisanim a) PC1, b) PC2 i c) PC3

8.3. Kohonenove samoorganizujuće mape

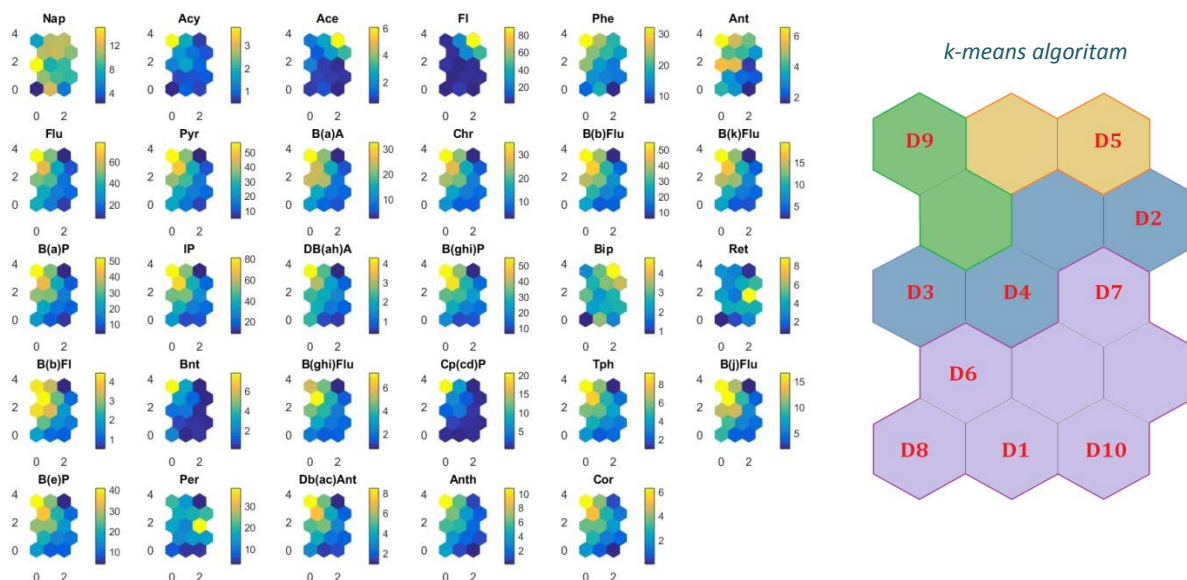
U svrhu jasnije vizualizacije dobijenih rezultata i jednostavnijeg tumačenja kompleksnih višedimenzionalnih skupova podataka, u okviru disertacije primenjena je klasa veštačkih neuronskih mreža sa nenadgledanim učenjem - Kohonenove samoorganizirajuće mape (KSOM), podvrsta ANN. KSOM dopunjuje percepciju postojećih statističkih alata, u cilju detaljnijeg ispitivanja odnosa između različitih vrsta promenljivih, vizuelnim predstavljanjem podataka (Yang i sar., 2015).

Primena Kohonenovih samoorganizirajućih mapa na samom početku je podrazumevala klasifikaciju selektovanih LP&EoP u: dvadesetdevet parametara za PAHs, sedamnaest parametara za organohlorna jedinjenja (PCBs i OCPs), dvadesetdevet parametara za PCDD/Fs i dl-PCBs i deset parametara za PBDEs, koji su predstavljali ulazne vektore. Definisani vektori povezani su sa 10 neurona koji predstavlja 10 ispitivanih uzoraka sedimenta. Sve vrednosti u bazi podataka su normalizovane korišćenjem formule: $(x - \text{srednja vrednost}) / \text{standardna devijacija}$, kako bi se prilagodile funkciji zahteva prenosa koju koriste neuronske mreže. U okviru istraživanja, izabrana je mapa od 15 neurona (3x5), sa niskim topografskim greškama i greškama kvantizacije. Nakon dobijanja adekvatne KSOM, vrednosti vektora su unete u *k-means* algoritam, kako bi se deset lokaliteta grupisalo u klastere sa ciljem procene stepena kontaminacije ispitivanim polutantima. Cilj primene opisanog neuronskog alata bio je da se definišu slični obrasci između LP&EoP i ispitivanih lokaliteta.

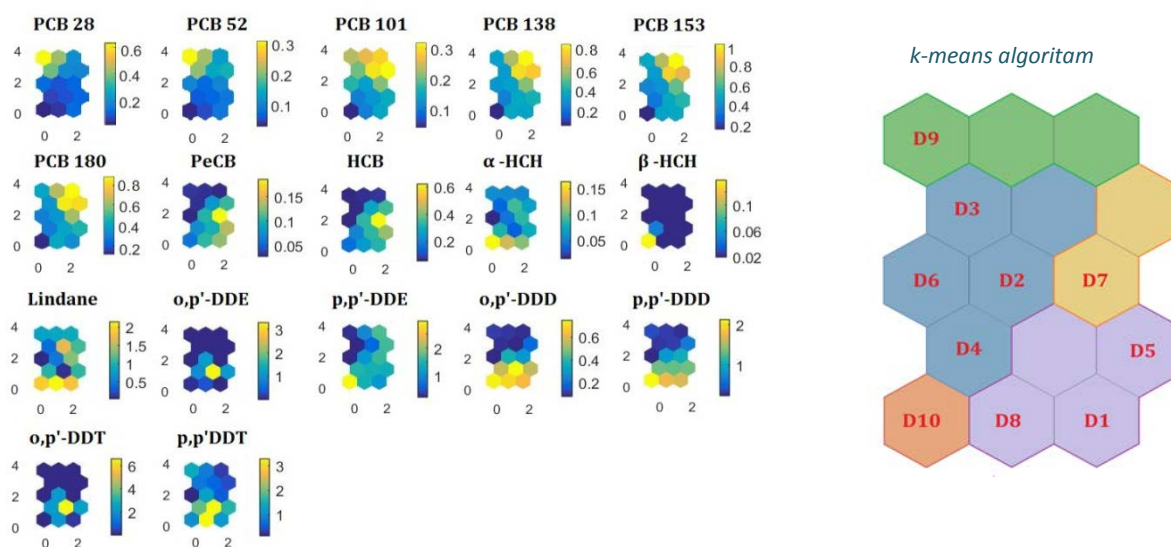
Komponentni paneli (slojevi koeficijenata) dobijene pomoću KSOM, koje su bile trenirane koristeći koncentracije grupisanih ispitivanih LP&EoP prikazane su na Slikama 8.12.-15. Slikama su predstavljeni grafikoni generisani KSOM modelom, koji omogućavaju vizuelnu komparaciju korelacija prisutnih između promenljivih. Korelacije između svake od promenljivih izvode se na osnovu obrazaca boja za pojedinačne mape. Visoke koncentracione vrednosti označene su paletom žutih boja, niske paletom plavih. Obrasci boja u svakom polju označavaju raspon vrednosti za svaku promenljivu. Poređenjem obrazaca između polja učene su istovremeno korelacije između svih promenljivih, definisanih primenom veštačkog neuronskog mrežnog modela. Slična područja boja unutar panela ukazuju na pozitivne korelacije između varijabli, dok suprotne boje na istom području impliciraju negativne. Na ovaj način, odnosi između svih varijabli u modelu mogu se ispitati istovremeno ili u određenim setovima.

Analizom PAHs obrazaca uočena je značajna povezanost u nivoima koncentracija aromaatičnih ugljovodonika sa 4, 5 i 6 prstenova, što ukazuje da su obrasci distribucije ispitivane grupe polutanata slični prema mestu nastanka. Obrasci distribucije penta-PCBs, lindana i DDT, kao i dl-PCBs sa visoko hlorisanim PCDD/Fs pokazali su sličan trend. DekabDE, analogno PCA i HCA analizama, izdvojio se od ostalih ispitivanih PBDE kongenera. Na Slikama 8.12-15, primenom KSOM, prikazane su i raspodele deset ispitivanih lokaliteta na panelu. Oznake unutar svake jedinice panela odgovaraju kolektovanim dunavskim uzorcima sedimenta koji su analizirani. U okviru panela izdvojeno je četiri (za PAHs i PBDEs), odnosno pet klastera (za PCBs+OCPs i PCDD/Fs+dl-PCBs) primenom *k-means* algoritma na vektore težina deset ulaznih promenljivih. Za grupe PAHs, PCBs i OCPs, PCDD/Fs i dl-PCBs, lokaliteti sa najvećim opterećenjem izdvojeni su klasterima zelene boje,

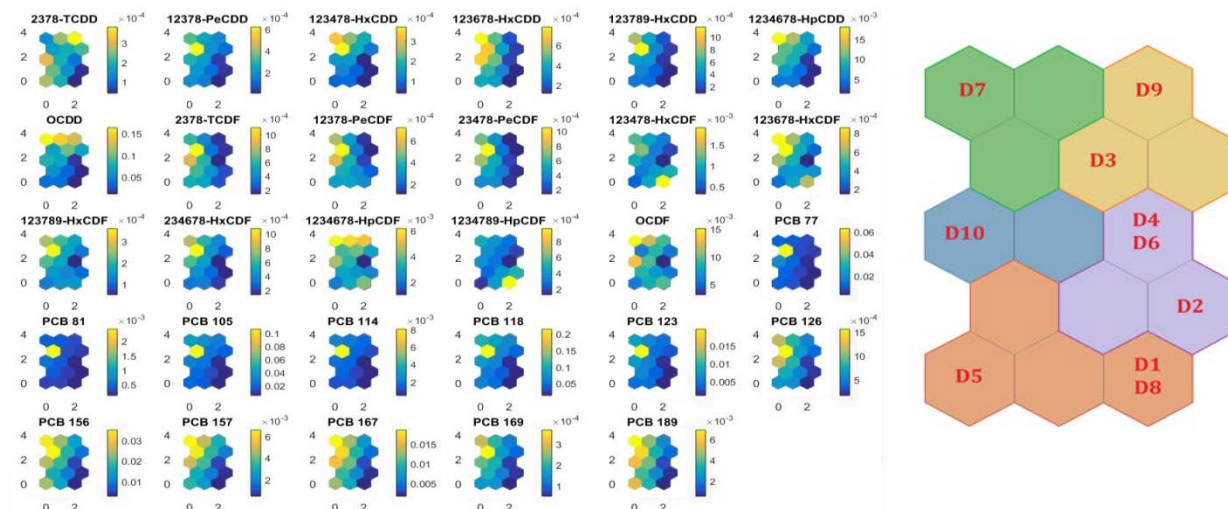
klasteri žute i plave boje označavaju lokalitete sa umerenim opterećenjem, dok ljubičasti i crveni klasteri grupišu lokalitete sa najmanjim opterećenjem. Za PBDEs, lokaliteti D3 i D10 predstavljaju tačke dominantne visoke kontaminacije kongenera BDE-100 i BDE 209, respektivno. Iz tog razloga, dominacija klastera zelene boje ne izdvaja lokalitete sa najvećim opterećenjem, kao što je to bio slučaj kod ostalih grupa polutanata. Dva navedena lokaliteta izdvojena su na osnovu najviših detektovanih koncentracionih nivoa PBDEs, dok ostali lokaliteti (označeni klasterom zelene i žute boje) predstavljaju umereno opterećenje ispitivanih lokaliteta.



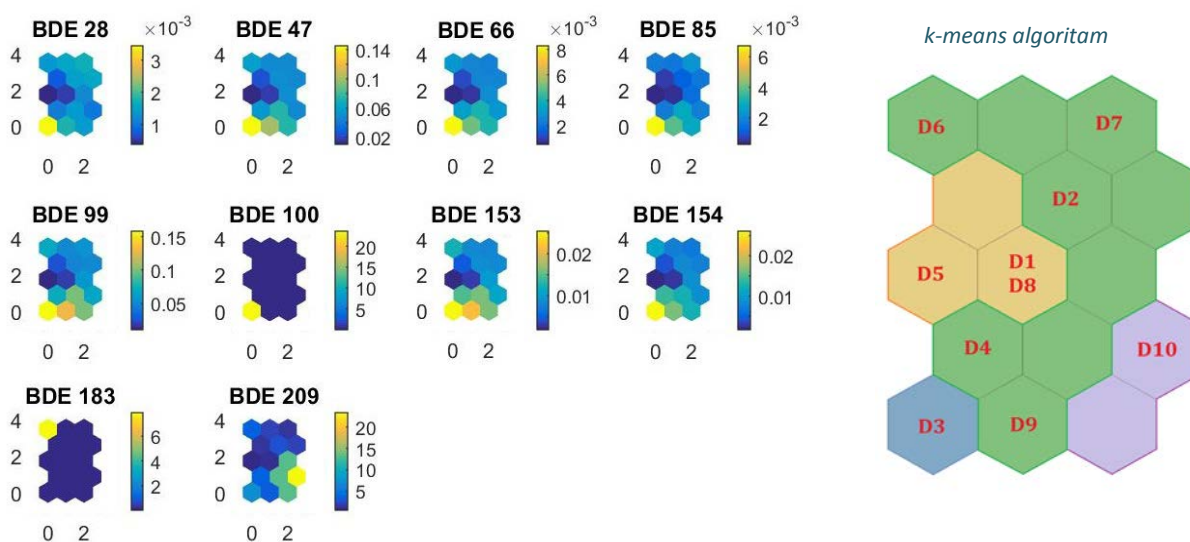
Slika 8.12. Komponentni paneli i *k-means* algoritam za PAHs dobijeni pomoću Kohonen-ovih samoorganizujućih mapa



Slika 8.13. Komponentni paneli i *k-means* algoritam za PCBs i OCPs dobijeni pomoću Kohonen-ovih samoorganizujućih mapa



Slika 8.14. Komponentni paneli i *k-means* algoritam za PCDD/Fs i dl-PCBs dobijeni pomoću Kohonen-ovih samoorganizujućih mapa



Slika 8.15. Komponentni paneli i *k-means* algoritam za PBDEs dobijeni pomoću Kohonen-ovih samoorganizujućih mapa

Veštačka neuronska mreža, sastavljena iz grupe međusobno povezanih neurona, omogućila je potvrdu i proveru ranije dobijenih rezultata i modaliteta distribucije lipofilnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata, obuhvaćenih doktorskom disertacijom. Obrada podataka realizovana je pomoću veza između neurona. Veštačka neuronska mreža poslužila je kao adaptivan sistem čija se struktura menjala pod uticajem spoljnih i unutrašnjih informacija koje su tekle kroz mrežu tokom faze obuke (nenadgledano učenje). U analizi rezultata sprovedenog istraživanja bila je alat za modelovanje nelinearnih statističkih podataka.

IX

PROCENA RIZIKA LIPOFILNIH ORGANSKIH POLUTANATA DETEKTOVANIH U SEDIMENTU REKE DUNAV

9.1. Ekološka procena rizika

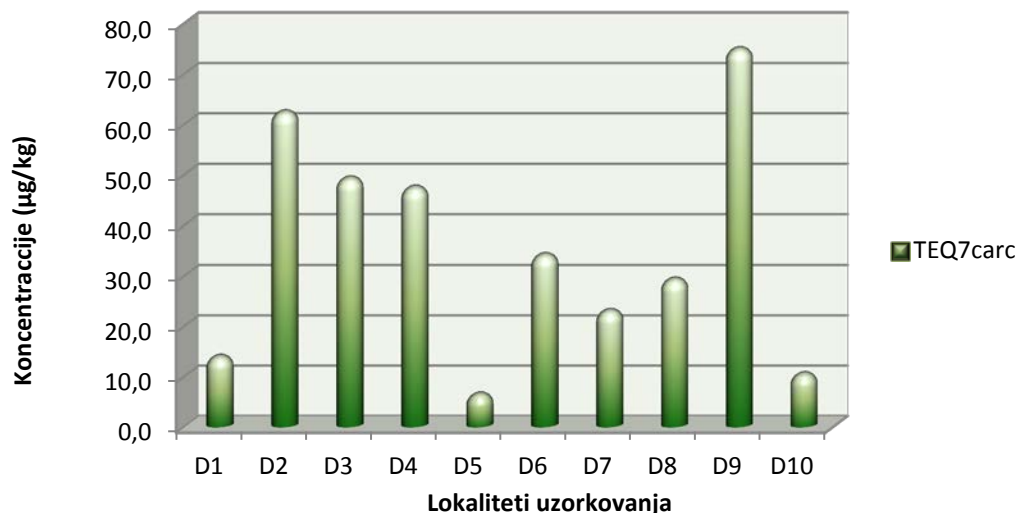
Lipofilni perzistentni i emergentni organski polutanti se u sedimentu javljaju kao kompleksna smeša jedinjenja, što rezultira kumulativnim efektima na biotski matriks akvatične sredine. U sedimentu, navedeni polutanti predstavljaju potencijalni rizik za vodene ekosisteme, te procena ekološkog rizika LP&EoP ima izuzetan značaj.

Iako za Republiku Srbiju trenutno nisu dostupne smernice o proceni kontaminacije sedimenta, poređenje sa smernicama propisanim od strane drugih zemalja, (npr. Kanada, Japan ili SAD) omogućilo je sagledavnije opšteg statusa kontaminacije i potencijalni rizik koji predstavljaju akvatični sedimenti u Srbiji. Za procenu LP&EoP kontaminacije specifične za određeni lokalitet, neophodno je u bliskoj budućnosti uspostaviti adekvatne smernice koje će se koristiti u proceni rizika pomenutih hemijskih specija.

9.1.1. Potencijalni rizik od toksičnosti

Procena toksičnosti sedimenata kolektovanih na 10 lokacija duž Dunava izvršena je na osnovu sumiranih koncentracija sedam dokazano/verovatno kancerogenih individualnih PAHs (PAHs^{carc}): B[a]A, Chr, B[b]Flu, B[k]Flu, B[a]P, DB[ah]A and IP (Chen i sar., 2013). Zbirne vrednosti koncentracije sedam PAHs^{carc} (PAH₇^{carc}) bile su u opsegu od 26,54 do 277,54 µg/kg, sa prosečnom koncentracijom od 135,31 µg/kg. Uzorci sedimenta sakupljeni sa lokaliteta D9 sadržali su povišene koncentracione nivoe PAHs^{carc} u odnosu na vrednosti sa drugih lokaliteta, dok je sediment prikupljen na lokaciji D5 imao najnižu nivo kontaminacije. Vrednosti detektovane u okviru prikazanog istraživanja bile su značajno niže od vrednosti koncentracija PAH₇^{carc} određenih u površinskim sedimenatima kolektovanih na ušću reke Dunav (PAH₇^{carc}: 130,5-551,9 µg/kg (Tsimbaliuk i sar., 2011)) i u reci Mithi, Indija (PAH₇^{carc} za tri mesta uzorkovanja: 1,513 ± 238, 1,369 ± 242 i 1,018 ± 130 µg g (Singare, 2015)). Benzo[a]piren je jedinstven poliaren za koji postoje objavljeni brožani toksikološki podaci za proračun faktora kancerogene potencije. Iz tog razloga, toksičnost sedimenta Dunava procenjena je određivanjem ukupnog toksičnog ekvivalenta B[a]P (TEQ^{carc}) za sve PAHs^{carc} (jednačina 6.1.), primenom ekvivalenta toksičnosti (TEF^{carc}) za svaki PAH. Kao što je prporučeno od strane USEPA (1993), TEF vrednosti za B[a]A, Chr, B[b]Flu, B[k]Flu, B[a]P, DB[ah]A i IP iznosile su 0,1, 0,01, 0,1, 0,1, 1, 1 i 0,1, respektivno. U analiziranim uzorcima dunavskog sedimenta ukupni TEQ^{carc} kretao se u rasponu od 6,49 do 74,94 µgTEQ/kg, sa prosečnom koncentracijom od 35,20 µgTEQ/kg (Slika 9.1.). Analizom literaturno dostupnih podataka, utvrđeno je da su istraživanjem dobijene TEQ₇^{carc} vrednosti bile neznatno veće od vrednosti registrovanih u rekama Mvudi i Nzhelele, Južnoafrička Republika (TEQ₇^{carc}: 24,86 µgTEQ/kg i 18,40 µgTEQ/kg, (Edokpayi i sar., 2016)). Ukupne TEQ₇^{carc} vrednosti određene u sedimentima ušća Dunava (TEQ₇^{carc}: 34,9 - 195,1 µgTEQ/kg (Tsimbaliuk i sar., 2011)), Taihu jezera, Kina (TEQ₆^{carc}: 10,5 - 92,2 µgTEQ/kg (Zhang i sar., 2012)) i Mithi reke u Indiji (TEQ₇^{carc} za tri stanice za uzorkovanje: 322,6, 255,28 i 188,21 µgTEQ/kg (Singare, 2015)) bile su više od vrednosti registrovanih na lokalitetima u Srbiji, obuhvaćenih predstavljenim istraživanjem. Niske i umerene TEQ₇^{carc} vrednosti impliciraju nisku karcinogenost po biotu, a samim tim i na humanu populaciju. Doprinos pojedinih kancerogenih PAHs u ukupnom TEQ^{carc} sedimenta Dunava bio je

sledeći: B[a]P (67,66 %), IP (11,29 %), B[b]Flu (19,6 %), DB[ah]A (5,9 %), B[a]A (4,40 %), B[k]Flu (2,84 %) i Chr (0,47 %).



Slika 9.1. Ukupni TEQ^{carc} u ispitivanim uzorcima dunavskog sedimenta

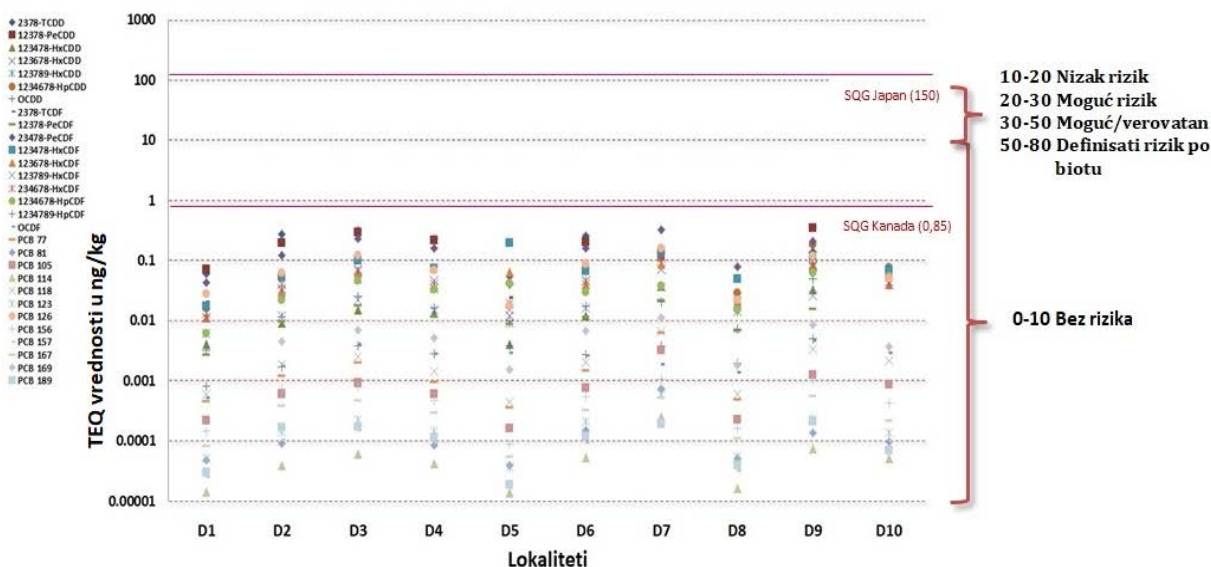
Za proračun toksičnih ekvivalenta (TEQ) smeše dioksina korišćeni su faktori ekvivalentne toksičnosti, propisani 2005. godine od strane Svetske zdravstvene organizacije za sisare (Van den Berg i sar., 2006) (Tabela 9.1.). TEF vrednosti za sisare više su od vrednosti propisanih za ribe i ptice (za određene kongenere) pa TEQ vrednosti izračunate u disertaciji predstavljaju najekstremniji scenario. S obzirom na činjenicu da se dioksini obično javljaju kao kompleksne smeše PCDD, PCDF i dl-PCB kongenera, u svrhu procene rizika, razvijen je koncept faktora ekvivalentne toksičnosti kako bi se mogla proceniti kumulativna toksičnost smeše dioksina i dl-PCBs. Kao referentno jedinjenje posmatran je najtoksičniji kongener 2,3,7,8 PCDD, TEF vrednost je 1. Relativna toksičnost svih ostalih dioksina i dioksin sličnim jedinjenjima (PCDDs, PCDFs i dl-PCBs) prikazuje se u odnosu na referentni kongener. Toksični ekvivalenti smeše dioksina, predstavljeni sumom TEF vrednosti pojedinačnih kongenera pomnoženih sa njihovom detektovanom koncentracijom u dunavskom sedimentu, prikazani su na Slici 9.2.

Najniže vrednosti toksičnih ekvivalenata za Σ PCDD/Fs (TEQ_{PCDD/Fs}) i Σ dl-PCBs (TEQ_{PCBs}) zabeležene su na lokalitetu Belegiš, sa iznosom od 0,26 ng/kg i 0,03 ng/kg, respektivno. Najviše detektovane vrednost istog parametra registrovane su na lokalitetu Knićanin sa 1,98 ng/kg za Σ PCDD/Fs i 0,19 ng/kg za Σ dl-PCBs. TEQ vrednosti izračunate za sediment reke Dunav bile su ispod propisanih vrednosti za Kanadi (0,85 ng/kg), Japan (150 ng/kg) i Ameriku (0-10 ng/kg) (Naile i sar., 2011). Na osnovu poređenja rezultata dobijenih na teritoriji Republike Srbije sa referentnim lokalitetom u Republici Češkoj, izvodi se zaključak da TEQ_{PCDD/Fs} vrednost detektovana na lokalitetu Zlin (0,02-0,29 ng/kg) korespondira sa vrednostima dobijenim za dunavski sediment, dok je TEQ_{PCBs} na istom lokalitetu sto puta viša nego maksimalne TEQ_{PCBs} vrednosti registrovane u Srbiji.

Komparacijom rezultata dobijenih u okviru disertacije, sa rezultatima monitoringa reke Moreve, Republika Češka, utvrđeno je da su na svim lokalitetima TEQ_{PCBs} vrednosti bile približno iste, dok su $TEQ_{PCDD/Fs}$ u Moravi bile oko tri puta niže (Kukučka i sar.,2015).

Tabela 9.1. Vrednosti faktora ekvivalentne toksičnosti propisane 2005. godine od strane WHO (Van den Berg i sar., 2006)

Jedinjenje	TEF vrednosti	Jedinjenje	TEF vrednosti	Jedinjenje	TEF vrednosti
Polihlorovani dibenzo-p-dioksini		Polihlorovani dibenzo furani		dl- PCB	
2378-TCDD	1	2378-TCDF	0,1	PCB 77	0,0001
12378-PeCDD	1	12378-PeCDF	0,03	PCB 81	0,0003
123478-HxCDD	0,1	23478-PeCDF	0,3	PCB 105	0,00003
123678-HxCDD	0,1	123478-HxCDF	0,1	PCB 114	0,00003
123789-HxCDD	0,1	123678-HxCDF	0,1	PCB 118	0,00003
1234678-HpCDD	0,01	123789-HxCDF	0,1	PCB 123	0,00003
OCDD	0,0003	234678-HxCDF	0,1	PCB 126	0,1
		1234678-HpCDF	0,01	PCB 156	0,00003
		1234789-HpCDF	0,01	PCB 157	0,00003
		OCDF	0,0003	PCB 167	0,00003
				PCB 169	0,03
				PCB 189	0,00003



Slika 9.2. TEQ vrednosti za PCDD/Fs i dl-PCBs u ispitivanim uzorcima dunavskog sedimenta

9.1.2. Biološki efekti LP&EoP

Izvođenje, upotreba i interpretacija pogodnih limita (pragova) za restauraciju akvatičnih staništa usled povišenih koncentracija LP&EoP su postupci složene i subjektivne prirode, tako da vrednosti propisane internacionalnim smernicama za kvalitet sedimenta (SQGs), korišćene pri analizi praga (ERL/TEL i ERM/PEL), izvedene su iz statističkih analiza obimnih skupova podataka koji se odnose na koncentracije LP&EoP u sedimentu rezultirajući visokim potencijalom sedimenta da bude toksičan za bentosne organizme (Chen i sar., 2013). SQG vrednosti nisu regulatorni kriterijumi, već „alati“ koji se mogu koristiti kako bi se ukazalo na potencijalnu verovatnoću da sediment sa određenom koncentracijom LP&EoP može biti toksičan na ispitivanom lokalitetu. Iako se radi o pojednostavljenju, jedan od načina za upotrebu i tumačenje pragova SQGs je da:

1. Ukoliko su koncentracioni nivoi svih polutanta u uzorku sedimenata niža od ERL/TEL, sediment se može smatrati „čistim“ i pogodan za obnavljanje vodenih staništa
2. Ukoliko je koncentracija najmanje jednog polutanta u uzorku sedimenta veća od ERL/TEL, a koncentracije svih ostalih ispitivanih polutanata su manje od ERM/PEL, mala je verovatnoća da sediment može biti toksičan za akvatičnu biotu i
3. Ukoliko je koncentracija najmanje jednog polutanta u uzorku sedimenta veća od ERM/PEL, postoji umerena verovatnoća da sediment može biti toksičan za akvatičnu biotu.

Vrednosti ERL/ERM i TEL/PEL za ispitivane lokalitete na Dunavu za koje su PAHs bile u granicama definisanim u međunarodnim smernicama za kvalitet sedimenta prikazane su u Tabeli 9.2. Poređenje nivoa polutanata sa SQGs potvrdilo je da su nivoi koncentracije praktično svih PAHs bili manji od njihovih odgovarajućih vrednosti ERM i PEL na svih 10 ispitivanih lokacija. Koncentracije Fl u sedimentu korita reke na lokalitetu D5 (88 µg/kg) bile su u srednjem stepenu (ERL/TEL i ERM/PEL) i bile su ispod ERL/TEL na preostalih devet lokacija. S obzirom na to da se lokacija D5 odlikuje visokom kontaminacijom i niskim sadržajem TOC, ovi rezultati su se mogli očekivati. Povišeni nivoi su zabeleženi samo za tzv. „light“ PAHs i na ovom lokalitetu se ne očekuju negativni biološki efekti. Pored toga, na lokalitetu D9 (677 µg/kg), ukupna koncentracija svih kvantifikovanih PAHs je bila viša od vrednost TEL, ali nije prelazila granice ERL. Dobijeni rezultati su u skladu sa činjenicom da koncentracije PAHs utvrđene u sedimentima Dunava ne mogu biti povezane sa značajnim rizikom po humanu populaciju i biotu. Međutim, ovi polutanti su pseudo-perzistentni u životnoj sredini i karakterišu ih liposolubilnost i karcinogena svojstva (Giuliani i sar., 2015) te je stoga potreban opsežniji monitoring duž čitavog toka Dunava.

Kao što je prikazano u Tabeli 9.2, koncentracije Σ_{GEPAPCB} i $\gamma\text{-HCH}$ bile su ispod ERL, sugerišući da ne postoje potencijalni ekološki rizici od prisustva ovih polutanata. Slični zaključci izvedeni su i u studiji sprovedenoj u Šangaju, gde je samo jedan od 47 uzoraka bio između ERL i ERM vrednosti (Qadeer i sar., 2019).

Međutim, koncentracija $\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$ na 7 lokaliteta (Apatin, Labudnjača, Neštin, Ratno ostrvo, Šangaj, Knićanin i Ritopek) bila je između ERL i ERM vrednosti, ukazujući da postoji

moćnost nastanka ekotoksikoloških problema na ovim lokalitetima. Vrednosti p,p'-DDD (tri lokaliteta) i p,p'-DDT (četiri lokaliteta) koje su se nalazile u opsegu između ERL i ERM takođe potvrđuju ovo zapažanje pa je zbog toga potrebno posvetiti više pažnje u cilju smanjenje DDT kontaminacije u proučavanom području, jer se povremeno mogu dogoditi štetni uticaji na akvatične organizme koji žive u sedimentu.

S obzirom na to da su na pojedinim lokalitetima detektovane koncentracija polutanata između ERL i ERM vrednosti, može se ustanoviti da je verovatnoća bioloških efekata između 10 i 50 procenata. Tek ukoliko koncentracija kontaminanta bude veća od ERM, verovatnoća bioloških efekata biće veća od 50% (Wang i sar., 2018).

Tabela 9.2. Odgovarajuće SQG vrednosti i poređenje sa koncentracionim nivoima LP&EoP detektovanih u uzorcima sedimenta prikupljenih sa deset lokaliteta duž toka Dunava

LP&EoP	SQG ^a ERL- ERM (µg/kg d.w.)	Mesto uzorkovanja ^b			Procenat učestalosti efekta (%)			SQG ^a TEL- PEL (µg/kg d.w.)	Mesto uzorkovanja ^b			Procenat učestalosti efekta (%)		
		<ERL	ERL- ERM	>ERM	<ERL	ERL- ERM	>ERM		<TEL	TEL- PEL	> PEL	<TEL	TEL- PEL	> PEL
Nap	340- 2100	D3	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	35-391	D3	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Acy	44-640	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	6-128	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Ace	16-500	D5	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	7-89	D5	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Fl	35-640	D1	D5	-	90 (9/10)	10 (1/10)	0 (0/10)	21-144	D1	D5	-	90 (9/10)	10 (1/10)	0 (0/10)
Phe	225- 1380	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	42-515	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Ant	85-960	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	47-245	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Flu	600- 3600	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	111- 2355	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Pyr	350- 2200	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	53-875	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
B[a]A	230- 1600	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	75-693	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Chr	400- 2800	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	57-862	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
B[b+k]Fl	-	-	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	-	-	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
B[a]P	400- 2500	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	32-782	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
IP	-	-	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	-	-	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
DB[ah]A	63-260	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	6-135	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
B[ghi]P	-	-	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	-	-	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
Σ ₁₆ PAHs	4000- 35000	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	655- 6676	D2	D9	-	90 (9/10)	10 (1/10)	0 (0/10)
LMW PAH	552- 3160	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	-	-	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
HMW PAH	1700- 9600	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	-	-	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
γ-HCH	2,37-4,99	D2	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	0,94-1,38	D5	D2,D3 ,D4,D 6,D7	-	50 (5/10)	50 (5/10)	0 (0/10)
p,p'-DDE	2,1-27,0	D5	D7	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	1,42-6,75	D6	D2,D3 ,D5,D 7,D9	-	50 (5/10)	50 (5/10)	0 (0/10)
p,p'-DDD	1,2-20,0	D3	D2,D6 ,D7, D9	-	60 (6/10)	40 (4/10)	0 (0/10)	3,54-8,51	D7	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
p,p'-DDT	1,2-7,0	D6	D1,D2 ,D9	-	70 (7/10)	30 (3/10)	0 (0/10)	1,19-4,77	D7	D1,D2 ,D6,D 9	-	60 (6/10)	40 (4/10)	0 (0/10)

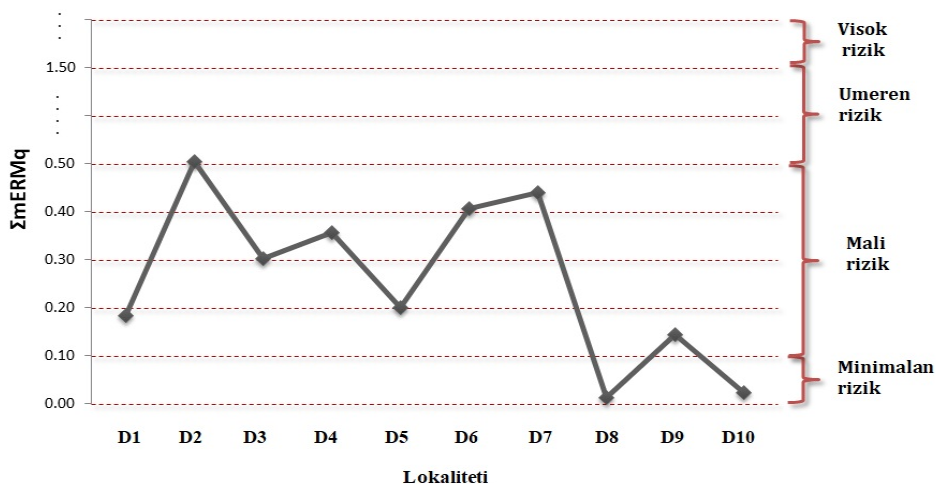
$\Sigma\text{DDT}_{\text{uk}}$	1,58-46,1	D4	D1,D2 ,D3,D 5,D6, D7,D9	-	30 (3/10)	70 (7/10)	0 (0/10)	3,89- 51,70	D6	D2,D7 ,D9	-	70 (7/10)	30 (3/10)	0 (0/10)
$\Sigma_{\text{EPA}}\text{PCB}$	22,7- 180,0	D9	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)	34,1-277	D7	-	-	100 (10/10)	0 (0/10)	0 (0/10)
PCDD/Fs TEQ	0,000853 -0,0215	D5	D2,D3 ,D4,D 6,D7, D9	-	40 (4/10)	60 (6/10)	0 (0/10)	-	-	-	-	-	-	-

^a SQG vrednosti preuzete od MacDonald i sar. (2000), MacDonald i sar. (1996), Qadeer i sar. (2019) i CSQG (2001).

^b Mesto uzorkovanja koja ima najveću vrednost, tj. vrednost koja je najbliža propisanim vrednostima SQG setova.

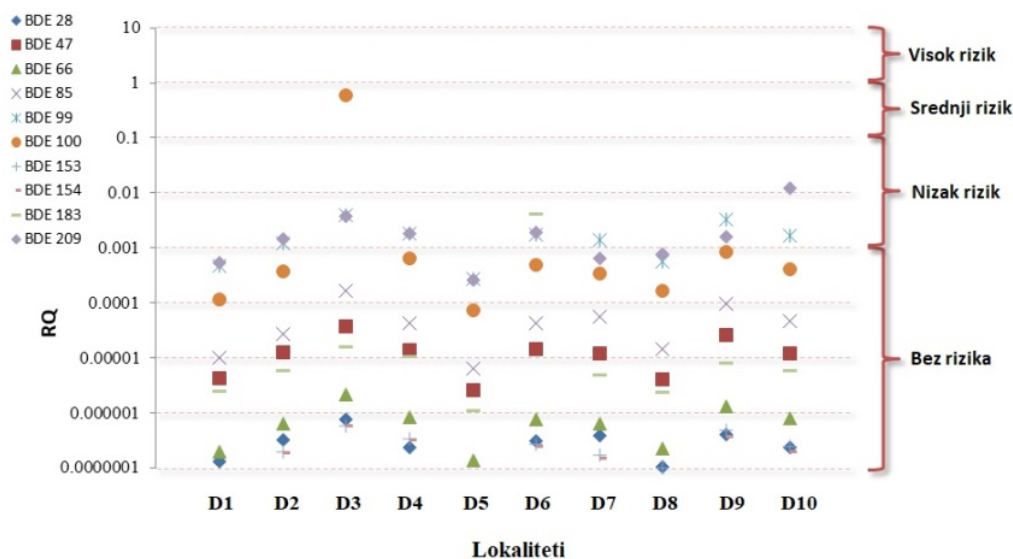
S obzirom da pojedini kontaminanti mogu biti potencijalni uzrok degradacije matriksa životne sredine i uzročnici toksičnih efekata, za individualna PAH jedinjenja, PCB kongenere, γ -HCH, DDT izomere (kao i ΣDDT) i PCDD/Fs, na osnovu literaturno dostupnih vrednosti, izračunat je srednji ERM koeficijent (mERMq). Ranije realizovana istraživanja su pokazala da mERMq, usled kombinovanog uticaja ispitivanih jedinjenja, odražava integrisani ekotoksikološki rizik u medijumu. Pretpostavlja se da: (i) PAHs, PCBs, γ -HCH, DDT, γ -HCH i PCDD/Fs aditivno doprinose celokupnoj toksičnosti, ne antagonistički ili sinergistički i (ii) uzorci sa istim mERMq predstavljaju slične ekotoksikološke rizike (Mitra i sar., 2019).

Uzimajući u obzir kumulativni efekat ispitivanih kontaminanata, trend mERMq vrednosti se kretao između 0,01 (Belegiš) i 0,50 (Labudnjača) (Slika 9.3.). Na lokalitetu Labudnjača, mERMq vrednosti je bila malo iznad granice od 0,5, ukazujući na umeren rizik toksičnosti za akvatične organizme sa 49% verovatnoće. Na ostalim lokalitetima, mERMq je bio između 0,1 i 0,5, implicirajući prisustvo niskog rizika, sa verovatnoćom od 21 % da prisutni LP&EoP imaju toksično dejstvo na biotu. Jedino su na lokalitetima Belegiš (D8) i Dubravica (D10) vrednosti bile <0,1 i ukazivale na minimalan rizik sa samo 9 % verovatnoće toksičnosti.



Slika 9.3. Srednji ERM koeficijent (mERMq) za svaki ispitivani lokalitet

U Republici Srbiji još uvek nisu uspostavljene smernice za ekološku procenu akvatičnog sedimenta kontaminiranog LP&EoP. Od svih istraživanjem analiziranih lipofilnih polutanata, jedino za PBDEs SQG vrednosti nisu dostupne u literaturi. Iz tog razloga, u cilju procene rizika po akvatične ekosisteme, u okviru disertacije su za PBDEs korišćene Savezne smernice za kvalitet životne sredine u Kanadi (eng. *Environment Canada Federal Environmental Quality Guidelines*, FEQG). Ekološka procena rizika PBDE kongenera je urađena izračunavanjem koeficijenta rizika (eng. *Risk Quotient*, RQ), koji predstavlja odnos koncentracije jedinjenja izmerene u sedimentu i njegove preporučene referentne vrednosti. Izmerene koncentracije PBDEs u sedimentu normalizovane su na 1 % TOC vrednosti, i zatim podeljene FEQG propisanim vrednostima. Na taj način su izračunate koeficijenti rizika za svaki polutant. FEQG za tri- BDE, tetra- BDE, penta- BDE, hexa- BDE, hepta- BDE i deka- BDE iznosile su 44, 39, 0,4, 440, 19, respektivno. RQ je kategorizovan u tri nivoa: nizak rizik ($0,01 \leq RQ < 0,1$), srednji rizik ($0,1 \leq RQ < 1$) i visok rizik ($RQ \geq 1$) (Wang i sar., 2015b). Na osnovu relativno niskih detektovanih koncentracija PBDEs, na ispitivanim lokalitetima se očekivao zanemarljiv ekološki rizik (Environment Canada, 2013). Kao što je prikazano na Slici 9.4., vrednosti koeficijenta RQ su to i potvrdili. RQ vrednosti bile su ispod ili unutar kategorije bez ili sa niskim ekološkim rizikom za većinu PBDEs u kolektovanim rečnim sedimentima. Odstupanje od zapaženog trenda pojavilo se samo na lokalitetu D3 za polutant BDE 100, gde je registrovan srednji rizik. Kako su glavni izvori PBDEs proizvodnja i elektronski otpad, kontinualni monitoring navedene grupe jedinjenja predstavlja imperativ Srbije, kao i drugih zemalja u razvoju, koje predstavljaju atraktivne destinacije za odlaganje elektronskog otpada generisanog u zemljama sa razvijenom industrijskom tradicijom.



Slika 9.4. RQ koeficijent za PBDE kongenere u reci Dunav izračunat na osnovu kanadskih smernica

9.2. Procena rizika po humanu populaciju

Procena rizika po humanu populaciju je integralni deo kompleksnih procesa identifikacije hazarda, sa definisanom verovatnoćom i uticajem svakog rizika u istraživanju uz mogućnost predlaganja odgovarajućih mitigacionih mera. Procena rizika je kvantitativni parametar vrednosti rizika koji se odnosi na izučavane kontaminacione fenomene i u direktnoj vezi je sa negativnim posledicama koje rizik izaziva. Shodno tome, u svrhu procene rizika po humanu populaciju usled izloženosti ispitivanim LP&EoP izabran je indirektan pristup, izvođenjem proračuna baziranog na dostupnim podacima iz literature, kao i modifikacijom uobičajenog načina interpretacije rezultata kroz više različitih scenarija radi što preciznije i pouzdanije procene negativnih efekata kontaminanata akumuliranih u sedimentu reke Dunav.

U okviru disertacije, za potrebe proračuna rizika usled izloženosti humane populacije, koristili su se različiti podaci za humane indikatore u zavisnosti od njihovog pola i životne dobi. Vrednosti koje su se koristile pri proračunu rizika ingestijom i dermalnim kontaktom za bebe (od 7 meseci do 4 godina), decu (od 5 do 11 godina), adolescente (od 12 do 19 godina) i odrasle osobe/radno sposobne (starije od 20 godina) prikazane su u Tabelama 9.3. i 9.4. Za svaki uzrast koristile su se različite vrednosti stope ingestije, telesne mase i površine izložene kože u zavisnosti od pola. Iako su u literaturi korišćene referentne vrednosti stope ingestije od 200 mg/dan za decu i 100 mg/dan (vrednosti za zemljište) za adolescente i odrasle, u disertaciji su navedene modifikovane vrednosti. Stopa ingestije izračunata je prema Wilson i sar. (2015) gde je konačna vrednost dobijena sabiranjem stope ingestije preko kontakta „iz ruke u usta“ i kontakta sa suspendovanim sedimentom. Dobijena vrednost pomnožena je sa brojem sati dnevne izloženosti populacije kontaminiranom sedimentu (3, 5 u 8 sati). Za frekvenciju ekspozicije primenjen je najekstremniji scenarijo, uz pretpostavku da su humani indikatori bili izloženi sedimentu tokom čitave godine. Prosečno vreme izloženosti izračunato je kao proizvod učestalosti izloženosti i prosečnog životnog veka (prema USEPA (2009) iznosi 70 godina). Vrednosti telesne mase korišćene su prema navodima Zeng i sar. (2018). Referentne vrednosti koje su se ranije koristile za površinu izložene kože sedimentu bile su 5700 cm² (vrednosti za zemljište). Ova vrednost predstavljala je prosečnu vrednost površine kože nogu odraslog čoveka. Kako bi se dobila preciznija procena rizika usled dermalnog kontakta ljudske populacije sa sedimentom, u disertaciji su korišćene pojedinačne vrednosti za površinu nogu i površinu čitavog tela za sve uzraste i polove. Vrednosti AF_{sed} i ABS preuzete su od USEPA (2009).

Tabela 9.3. Humani indikatori korišćeni tokom procene rizika humane populacije usled ingestije LP&EoP iz sedimenta

Parametri	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
	M/Ž	M	Ž	M	Ž	M	Ž
IngR (3h)	254,1	194,1	194,1	77,1	77,1	83,1	83,1
IngR (5h)	423,5	323,5	323,5	128,5	128,5	138,5	138,5
IngR (8h)	677,6	517,6	517,6	205,6	205,6	221,6	221,6
EF	365	365	365	365	365	365	365
ED	2	6	6	14	14	30	30
CF	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
SFO	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
BW	10	14,3	13,6	48,1	45,4	62,8	54,7
AT	25550	25550	25550	25550	25550	25550	25550

Tabela 9.4. Humani indikatori korišćeni tokom procene rizika humane populacije usled dermalnog kontakta sa sedimentom kontaminiranim LP&EoP

Parametri	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
	M/Ž	M	Ž	M	Ž	M	Ž
SA za noge	1690	3070	3070	4970	4970	5720	5720
SA za celo telo	6130	10140	10140	15470	15470	17640	17640
AFSsed	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,07	0,07
ABS	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
EF	365	365	365	365	365	365	365
ED	2	6	6	14	14	30	30
CF	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
SFO	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
BW	10	14,3	13,6	48,1	45,4	62,8	54,7
AT	25550	25550	25550	25550	25550	25550	25550

9.3. Procena rizika usled ingestije

Na osnovu dobijenih vrednosti faktora kancerogenog rizika (CR) usled prisustva LP&EoP u sedimentu reke Dunav ustanovljeno je da na pojedinim odabranim lokalitetima postoji značajna povezanost sa pojavom kancerogenosti uzrokovane izloženošću humane populacije putem ingestije. U Tabeli 9.5. prikazane su vrednosti kumulativnog rizika za ispitivane polutanate u zavisnosti od stepena ingestije, tj. vremenske izloženosti (scenario 1: 3h, scenario 2: 5h i scenario 3: 8h) kontaminiranom sedimentu. Kancerogeni rizik (CR) po zdravlje ljudi kretao se prema sledećem nizu: PAHs > PBDEs > OCPs > PCBs > PCDD/Fs i dl-PCBs. Uočava se da sa povećavanjem vremena izloženosti raste i factor kancerogenog rizika. Ukoliko se vreme boravka u površinskim vodama sa 3h produži na 5h kod adolescenata ženskog pola, odnosno na 8h kod adolescenata muškog pola (npr. PCBs i

OCPs) rizik prelazi propisanu vrednost od 10^{-6} i smatra se signifikantnim za izazivanje kancera kod izloženih humanih indikatora.

Tabela 9.5. Kumulativni rizik po zdravlje ljudi ($\text{mg}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{d}$) za ispitivane polutante usled ingestije- scenario 1, 2 i 3

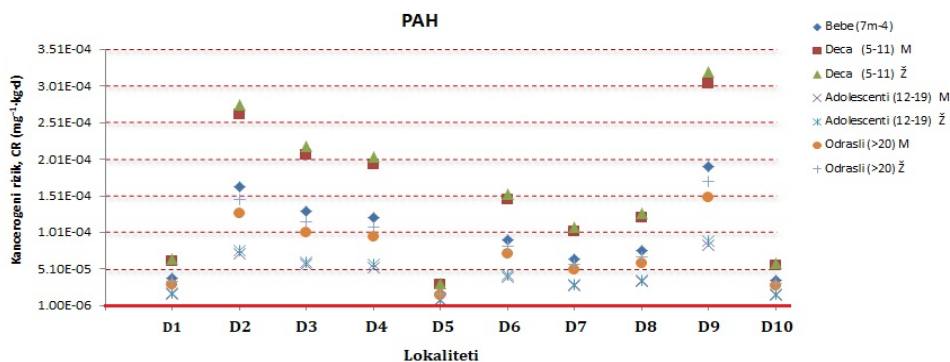
	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
ΣPAH							
Scenario 1	$9,3\cdot 10^{-5}$	$1,5\cdot 10^{-4}$	$1,6\cdot 10^{-4}$	$4,1\cdot 10^{-5}$	$4,3\cdot 10^{-5}$	$7,2\cdot 10^{-5}$	$8,3\cdot 10^{-5}$
Scenario 2	$1,5\cdot 10^{-4}$	$2,5\cdot 10^{-4}$	$2,6\cdot 10^{-4}$	$6,8\cdot 10^{-5}$	$7,2\cdot 10^{-5}$	$1,2\cdot 10^{-4}$	$1,4\cdot 10^{-4}$
Scenario 3	$2,5\cdot 10^{-4}$	$4,0\cdot 10^{-4}$	$4,2\cdot 10^{-4}$	$1,1\cdot 10^{-4}$	$1,2\cdot 10^{-4}$	$1,9\cdot 10^{-4}$	$2,2\cdot 10^{-4}$
ΣPCB							
Scenario 1	$1,3\cdot 10^{-6}$	$2,1\cdot 10^{-6}$	$2,2\cdot 10^{-6}$	$5,8\cdot 10^{-7}$	$6,2\cdot 10^{-7}$	$1,0\cdot 10^{-6}$	$1,2\cdot 10^{-6}$
Scenario 2	$2,2\cdot 10^{-6}$	$3,5\cdot 10^{-6}$	$3,7\cdot 10^{-6}$	$9,7\cdot 10^{-7}$	$1,0\cdot 10^{-6}$	$1,7\cdot 10^{-6}$	$2,0\cdot 10^{-6}$
Scenario 3	$3,5\cdot 10^{-6}$	$5,6\cdot 10^{-6}$	$5,9\cdot 10^{-6}$	$1,6\cdot 10^{-6}$	$1,6\cdot 10^{-6}$	$2,7\cdot 10^{-6}$	$3,2\cdot 10^{-6}$
ΣOCP							
Scenario 1	$1,6\cdot 10^{-6}$	$2,6\cdot 10^{-6}$	$2,7\cdot 10^{-6}$	$7,0\cdot 10^{-7}$	$7,5\cdot 10^{-7}$	$1,2\cdot 10^{-6}$	$1,4\cdot 10^{-6}$
Scenario 2	$2,7\cdot 10^{-6}$	$4,3\cdot 10^{-6}$	$4,5\cdot 10^{-6}$	$1,2\cdot 10^{-6}$	$1,2\cdot 10^{-6}$	$2,1\cdot 10^{-6}$	$2,4\cdot 10^{-6}$
Scenario 3	$4,2\cdot 10^{-6}$	$6,8\cdot 10^{-6}$	$7,2\cdot 10^{-6}$	$1,9\cdot 10^{-6}$	$2,0\cdot 10^{-6}$	$3,3\cdot 10^{-6}$	$3,8\cdot 10^{-6}$
ΣPCDD/F+dl-PCB							
Scenario 1	$3,8\cdot 10^{-7}$	$6,1\cdot 10^{-7}$	$6,5\cdot 10^{-7}$	$1,7\cdot 10^{-7}$	$1,8\cdot 10^{-7}$	$3,0\cdot 10^{-7}$	$3,4\cdot 10^{-7}$
Scenario 2	$2,2\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-6}$	$1,1\cdot 10^{-6}$	$2,8\cdot 10^{-7}$	$3,0\cdot 10^{-7}$	$5,0\cdot 10^{-7}$	$5,7\cdot 10^{-7}$
Scenario 3	$3,5\cdot 10^{-6}$	$1,6\cdot 10^{-6}$	$1,7\cdot 10^{-6}$	$4,5\cdot 10^{-7}$	$4,8\cdot 10^{-7}$	$8,0\cdot 10^{-7}$	$9,2\cdot 10^{-7}$
ΣPBDE							
Scenario 1	$4,3\cdot 10^{-6}$	$6,9\cdot 10^{-6}$	$7,2\cdot 10^{-6}$	$1,9\cdot 10^{-6}$	$2,0\cdot 10^{-6}$	$3,3\cdot 10^{-6}$	$3,8\cdot 10^{-6}$
Scenario 2	$7,1\cdot 10^{-6}$	$1,1\cdot 10^{-5}$	$1,2\cdot 10^{-5}$	$3,2\cdot 10^{-6}$	$3,3\cdot 10^{-6}$	$5,6\cdot 10^{-6}$	$6,4\cdot 10^{-6}$
Scenario 3	$1,1\cdot 10^{-5}$	$1,8\cdot 10^{-5}$	$1,9\cdot 10^{-5}$	$5,0\cdot 10^{-6}$	$5,3\cdot 10^{-6}$	$8,9\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-5}$

Dobijene vrednosti faktora karcenogenog rizika usled prisustva LP&EoP na svim odabranim lokalitetima, prikazani su na Slikama 9.5.- 9.9. Za proračun su korišćene srednje vrednosti koncentracija ispitivanih grupa polutanata. S obzirom na to da se na dijagramima ne vidi jasna razlika u vrednostima za različite dnevne periode izloženosti, podaci su prikazani samo za tročasovno izlaganje, dok su sve izračunate vrednosti za faktor karcenogenog rizika prikazane u Prilogu 2.

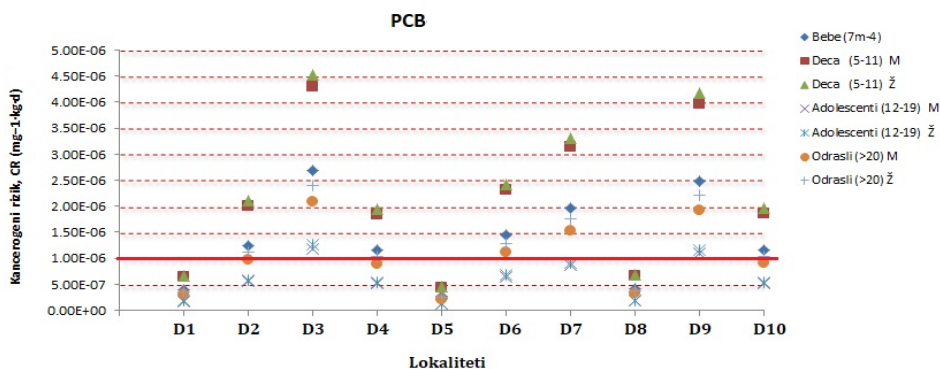
Za grupu sedam karcenogenih PAHs jedinjenja, na svim lokalitetima registrovan je prekoračen propisan bezbedonosni limit od 10^{-6} za sve uzrasne dobi. 71 % dobijenih vrednosti bilo je iznad 10^{-4} . Istraživanje je pokazalo da su svi humani indikatori bili podjednako ugroženi, sa neznatno višim vrednostima za ženski pol. Ipak, najviše vrednosti faktora rizika registrovane su za decu od 5-11 godina i oba pola na lokalitetu D9 (žene: $8,56\cdot 10^{-4} \text{ mg}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{d}$ i muškarci: $8,14\cdot 10^{-5} \text{ mg}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{d}$ za osmočasovno izlaganje sedimentu), dok su najniže vrednosti utvrđene za adolescente muškog pola na lokalitetu Ratno ostrvo (D5). Takođe, vrednosti karcenogenog rizika indikatorskih PCBs i PBDEs bile su iznad

dozvoljenih granica za 51 % i 57 % ispitivanih humanih indikatora, dok usled izloženosti sedimentu kontaminiranim OCPs procenat je iznosio čak 86 %. Za PCDD/Fs i dl-PCBs proračunati faktori kancerogenog rizika nisu prelazili propisane vrednosti te se smatra da praćeni polutanti nemaju uticaja na potencijalnu pojavu kancera na ispitivanim lokalitetima. Kao i kod PAHs, za PCBs i OCPs najviši rizik registrovan je za decu na lokalitetu Ritopek (D9), dok adolescent, na svim lokalitetima, predstavljaju najmanje ugroženu kategoriju. Pored dece, zabrinutost usled izloženosti ispitivanim PBDEs javlja se za bebe (od 7 meseci do 4 godine) i odrasle (stariji od 20 godina) na lokalitetima Dubravica (D10) i Neštin (D3), gde postoji nizak, ali svakako ne beznačajan rizik po zdravlje izloženih humanih indikatora.

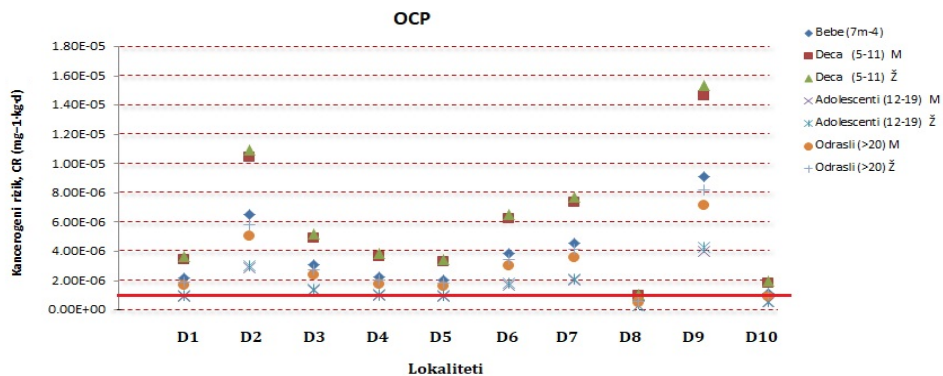
Deca u dobu od 5 do 11 godina, koja verovatno usled svojih nerazvijenih plivačkih sposobnosti, kao i neshvatanja potencijalne opasnosti prilikom gutanja površinskih voda u kojima borave/kupaju se određeno vreme, prema proceni rizika sprovedenoj u okviru doktorske disertacije evidentno su najugroženija kategorija. Takođe, dobijeni rezultati ukazuju na činjenicu da postoji značajna opasnost od malignih oboljenja po humanu populaciju ukoliko svojevolljno ili nehotice putem ingestije unesu u organizam vodu akvatičnog sistema, kao što je reka Dunav, sa primesama suspendovanog sedimenta kontaminiranog kancerogenim LP&EoP.



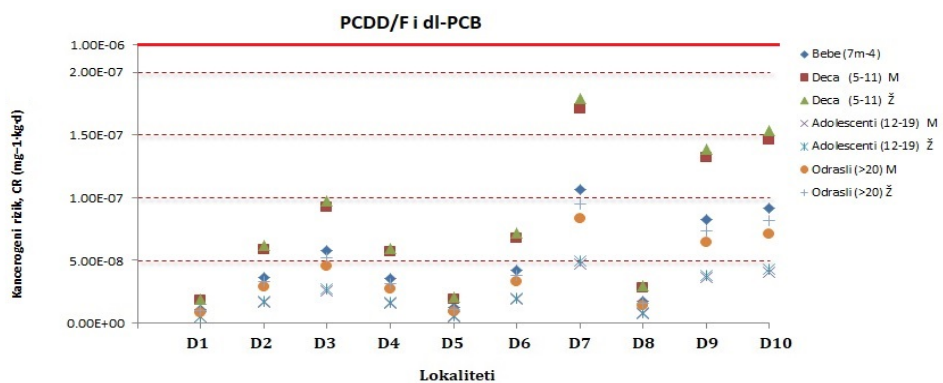
Slika 9.5. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene PAHs kontaminaciji dunavskog sedimenta



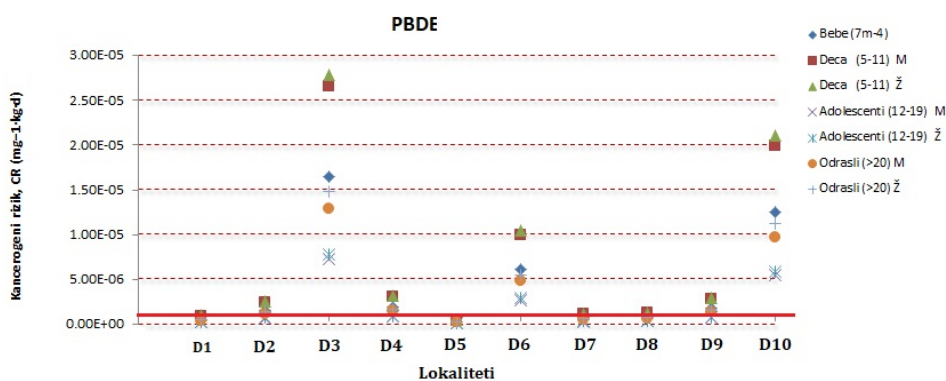
Slika 9.6. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene PCBs kontaminaciji dunavskog sedimenta



Slika 9.7. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene OCPs kontaminaciji dunavskog sedimenta



Slika 9.8. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene PCDD/Fs i dl-PCBs kontaminaciji dunavskog sedimenta



Slika 9.9. Procena rizika usled ingestije humane populacije izložene PBDEs kontaminaciji dunavskog sedimenta

9.4. Procena rizika usled dermalnog kontakta

U okviru doktorske disertacije faktor kancerogenog rizika korišćen je za procenu rizika po humanu populaciju usled izloženosti kontaminiranom akvatičnom sedimentu. Faktor rizika ispitivan je za četiri različite starosne grupe (bebe, deca, adolescenti i odrasli ljudi) i za muški i ženski pol.

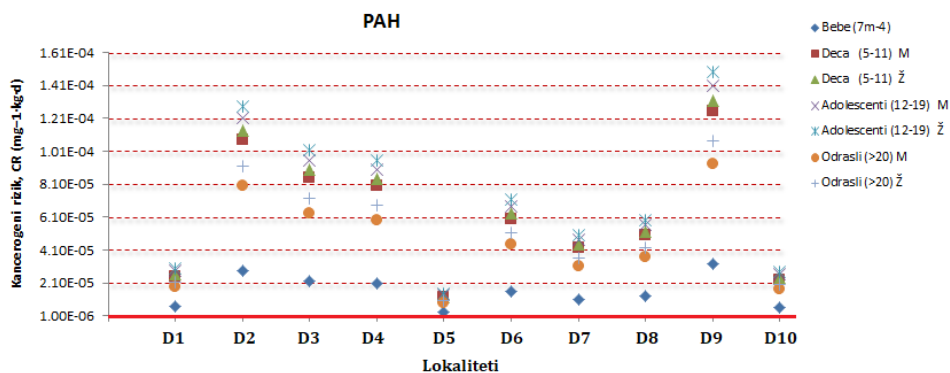
Prilikom procene rizika razmatrala su se dva scenarija dermalne izloženosti kontaminiranom sedimentu: 1) ukoliko su humanom indikatoru izložene samo noge i 2) ukoliko je humanom indikatoru izloženo celo telo. Vrednosti kancerogenog rizika za različite grupe ispitivanih polutanata prikazani su u Tabeli 9.6. Dobijeni rezultati kancerogenog rizika ukazuju na činjenicu da je u najvećoj meri potencijalni rizik uslovljen prisustvom PAHs u sedimentu, ali i da se rizik znatno povećava ukoliko se poveća dermalna površina koja je u kontaktu sa sedimentom. Na osnovu dobijenih vrednosti za detektovane koncentracione nivoe PCBs u akvatičnom sedimentu, može se zaključiti da ukoliko dete, adolescent ili odrasla osoba umesto samo površine kože na nogama dođe u kontakt sa sedimentom čitavom površinom svog tela rizik od kancera prelazi dozvoljenu propisanu granicu (10^{-6}) i može se smatrati veoma značajnim. Takođe, ovo je slučaj i ukoliko se scenario 1 zameni scenariom 2 za bebe, postojaće veća verovatnoća od kancerogenih posledica usled prisustva OCPs i PBDEs u sedimentu. Jedini izuzetak su vrednosti CR za PCDD/Fs i dl-PCBs koje nisu prekoračile dozvoljen propisan limit, tako da se smatra da ne postoji velika verovatnoća da dođe do kancerogenih efekata po ljudsku populaciju usled prisustva navedenih polutanata na ispitivanim lokalitetima.

Tabela 9.6. Kumulativni rizik po zdravlje ljudi ($\text{mg}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{d}$) za ispitivane polutante usled dermalnog kontakta- scenario 1 i 2

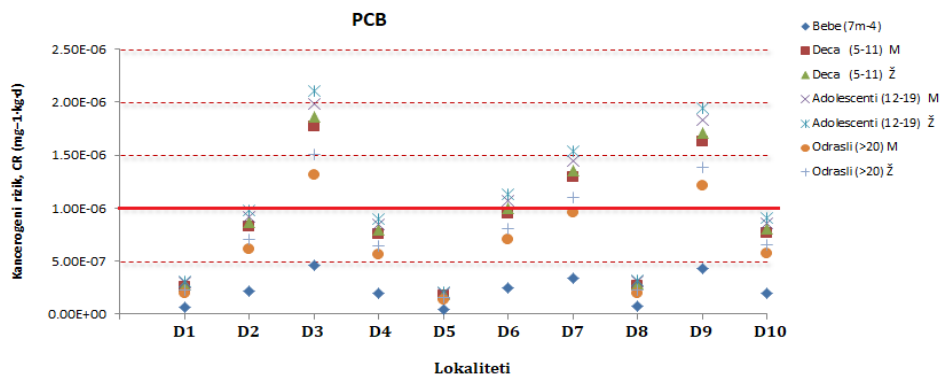
	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
ΣPAH							
Scenario 1	$1,6\cdot 10^{-5}$	$6,1\cdot 10^{-5}$	$6,4\cdot 10^{-5}$	$6,9\cdot 10^{-5}$	$7,3\cdot 10^{-5}$	$4,5\cdot 10^{-5}$	$5,2\cdot 10^{-5}$
Scenario 2	$5,8\cdot 10^{-5}$	$2,0\cdot 10^{-4}$	$2,1\cdot 10^{-4}$	$2,1\cdot 10^{-4}$	$2,3\cdot 10^{-4}$	$1,4\cdot 10^{-4}$	$1,6\cdot 10^{-4}$
ΣPCB							
Scenario 1	$2,3\cdot 10^{-7}$	$8,7\cdot 10^{-7}$	$9,1\cdot 10^{-7}$	$9,8\cdot 10^{-7}$	$1,0\cdot 10^{-6}$	$6,5\cdot 10^{-7}$	$7,4\cdot 10^{-7}$
Scenario 2	$8,3\cdot 10^{-7}$	$2,9\cdot 10^{-6}$	$3,0\cdot 10^{-6}$	$3,0\cdot 10^{-6}$	$3,2\cdot 10^{-6}$	$2,0\cdot 10^{-6}$	$2,3\cdot 10^{-6}$
ΣOCPs							
Scenario 1	$2,8\cdot 10^{-7}$	$1,1\cdot 10^{-6}$	$1,1\cdot 10^{-6}$	$1,2\cdot 10^{-6}$	$1,2\cdot 10^{-6}$	$7,8\cdot 10^{-7}$	$9,0\cdot 10^{-7}$
Scenario 2	$1,0\cdot 10^{-6}$	$3,5\cdot 10^{-6}$	$3,6\cdot 10^{-6}$	$3,7\cdot 10^{-6}$	$3,9\cdot 10^{-6}$	$2,4\cdot 10^{-6}$	$2,8\cdot 10^{-6}$
ΣPCDD/F i dl-PCB							
Scenario 1	$6,6\cdot 10^{-8}$	$2,5\cdot 10^{-7}$	$2,7\cdot 10^{-7}$	$2,8\cdot 10^{-7}$	$3,0\cdot 10^{-7}$	$1,9\cdot 10^{-7}$	$2,2\cdot 10^{-7}$
Scenario 2	$2,4\cdot 10^{-7}$	$8,3\cdot 10^{-7}$	$8,8\cdot 10^{-7}$	$8,8\cdot 10^{-7}$	$9,3\cdot 10^{-7}$	$5,8\cdot 10^{-7}$	$6,6\cdot 10^{-7}$
ΣPBDE							
Scenario 1	$7,4\cdot 10^{-7}$	$2,8\cdot 10^{-6}$	$3,0\cdot 10^{-6}$	$3,2\cdot 10^{-6}$	$3,4\cdot 10^{-6}$	$2,1\cdot 10^{-6}$	$2,4\cdot 10^{-6}$
Scenario 2	$2,7\cdot 10^{-6}$	$9,3\cdot 10^{-6}$	$9,8\cdot 10^{-6}$	$9,9\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-5}$	$6,5\cdot 10^{-6}$	$7,4\cdot 10^{-6}$

Grafički prikazi kancerogenog rizika usled dermalnog kontakta prikazani su na Slikama 9.10.- 9.14. Vrednosti predstavljaju rezultate scenarija 1, dok su kvantifikovane vrednosti faktora kancerogenog rizika dobijene usled izloženosti površine nogu i površine čitavog tela prikazane u Prilogu 3.

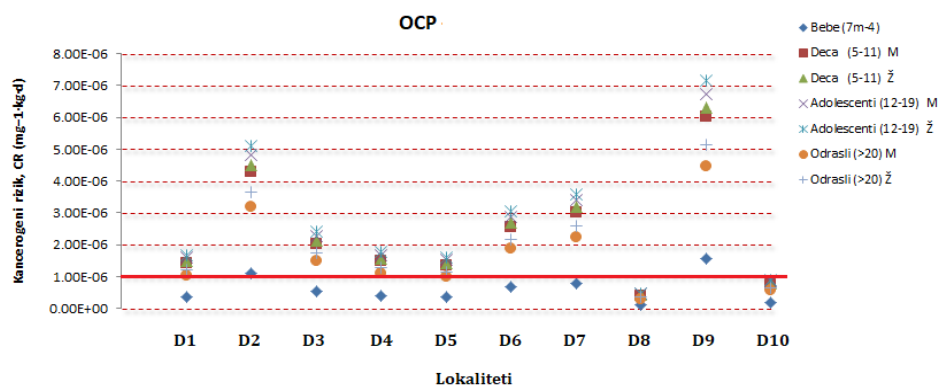
Vrednosti CR prilikom dermalnog kontakta sa dunavskim sedimentom kontaminiranim PAHs na svim lokalitetima je znatno prelazio propisanu granicu od 10^{-6} za sve uzraste i polove. Čak 80 % rezultata prelazilo je koeficijent od 10^{-5} , a oko 14 % 10^{-4} . Najviše vrednosti zabeležene su na lokalitetu Ritopek (D9) i to za adolescente ženskog pola ukoliko je sedimentu izložena površina čitavog tela ($4,65 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{d}$), dok su najniže vrednosti okarakterisale lokalitet Ratno ostrvo (D5) za bebe od 7 meseci do 4 godine ($3,18 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{d}$). CR vrednosti za PCBs, OCPs i PBDEs prelazile su dozvoljene vrednosti kod 27 %, 71 % i 49 % ispitanih humanih indikatora, respektivno. Rezultati proračuna CR za PCBs kontaminaciju ukazuju da je najveća verovatnoća pojave kancera na lokalitetu Neštin (D3) i to za adolescente ženskog pola. Dozvoljene vrednosti, pored lokaliteta D3, bile su prekoračene i na lokalitetima Šangaj (D6), Knićanin (D7) i Ritopek (D9) sa, takođe, najvišim vrednostima za adolescente ženskog pola. Jedino za bebe nije uočena povišena verovatnoća kancerogenog rizika usled dermalnog kontakta, na svim lokalitetima. Usled OCPs kontaminacije dunavskog sedimenta najugroženija kategorija su adolescenti ženskog pola na lokalitetu Ritopek (D9), dok jedino lokaliteti Belegiš (D8) i Dubravica (D10) ne predstavljaju veliku opasnost od nastajanja kancera za sve ispitivane kategorije. Prekoračene vrednosti za bebe zabeležene su samo na lokalitetima Labudnjača (D2) i Ritopek (D9). Maksimalne vrednosti za CR uslovljen dermalnim kontaktom sa sedimentom kontaminiranim PBDEs zabeležene su na lokalitetu Neštin (D3), za adolescente ženskog pola i iznosila je $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{d}$ i $4,04 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{d}$ ukoliko je izložena samo površina nogu ili ukoliko je izložena površina čitavog tela, respektivno. Jedini polutanti za koje nije zabeleženo da su bili iznad propisane vrednosti ni za jednu ispitivanu kategoriju su PCDD/Fs i dl-PCBs, što implicira da pomenute grupe jedinjenja ne predstavljaju opasnost od kancerogenih pojava na svim ispitivanim lokalitetima.



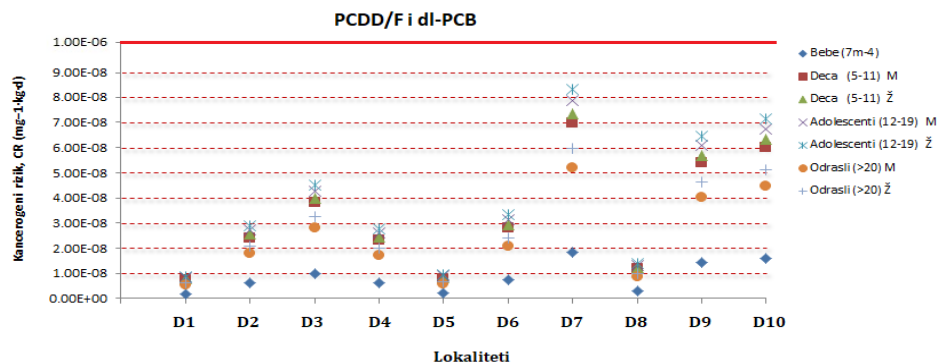
Slika 9.10. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa PAHs kontaminiranim dunavskim sedimentom



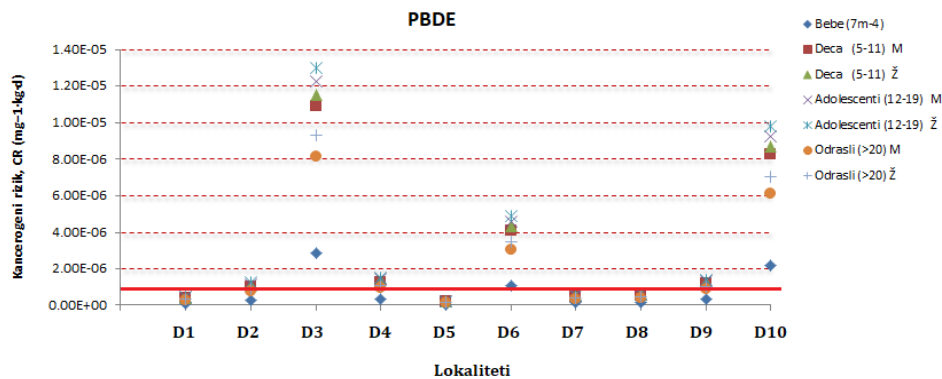
Slika 9.11. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa PCBs kontaminiranim dunavskim sedimentom



Slika 9.12. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa OCPs kontaminiranim dunavskim sedimentom



Slika 9.13. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa PCDD/Fs i dl-PCBs kontaminiranim dunavskim sedimentom



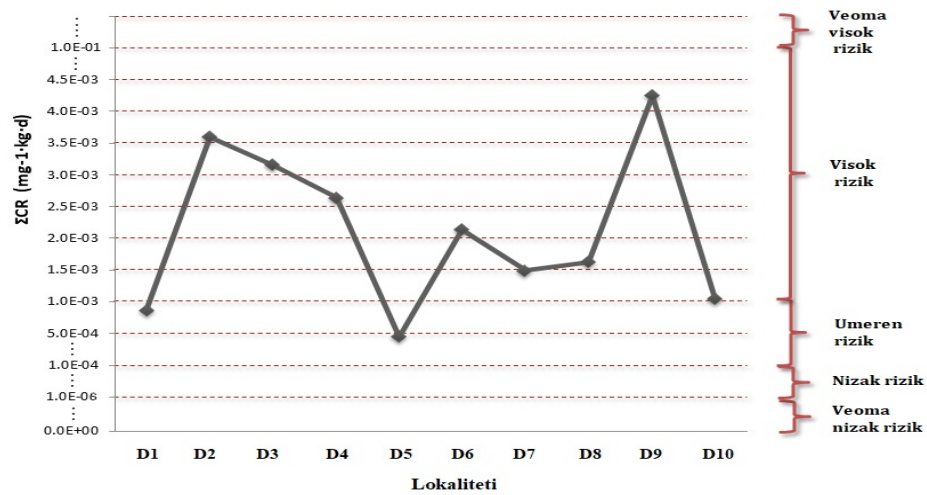
Slika 9.14. Procena rizika usled dermalnog kontakta humane populacije sa PBDEs kontaminiranim dunavskim sedimentom

Kumulativni rizik

Kako bi se procenio ukupan zdravstveni rizik za ljude povezan s izlaganjem ispitivanim kancerogenim organskim polutantima, izračunat je kumulativan CR kroz dva načina izlaganja (Tabela 9.7. i Slika 9.15.). Ukupni CR, izračunat preko srednjih CR vrednosti za pojedinačne polutante, bio je u opsegu od $1,93 \cdot 10^{-3}$ do $1,03 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{d}$, sa najvišim i najnižim doprinosom PAHs i PCDD/Fs+dl-PCBs, respektivno. Najveći CR je dobijen za lokalitet Ratno ostrtvo ($3,37 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{d}$), a najmanji za lokalitet Ritopek ($4,24 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{d}$). Prema klasifikaciji opisnoj od strane Man i sar. (2013), ukupni CR izračunat za ispitivane lokalitete bio je u opsegu od umerenog do visokog rizika sa doprinosom polutanata prema trendu: PAHs > PCBs > OCPs > PBDEs > PCDD/Fs+dl-PCBs. Takođe, dobijeni rezultati ukazuju da kancerogeni rizik usled ingestije prevladava u odnosu na dermalni kontakt. Sličan redosled izlaganja uočen je i prilikom procene rizika humane populacije zagađenom sedimentu reke Cau Bai, Vijetnam (Toan i Quy, 2015). Snažnija izloženost sedimentu usled ingestije može sugerisati veći rizik za bentosne vrste, a samim tim i za akvatične organizme na višem trofičkom nivou (Mitra i sar., 2019).

Tabela 9.7. Verovatnoća rizika od kancera za ljudsku populaciju usled prisustva kancerogenih LP&EoP

Sr. vrednost	PAHs	PCBs	OCPs	PCDD/Fs i dl-PCBs	PBDEs
CR_{ing}	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$4,33 \cdot 10^{-5}$	$6,02 \cdot 10^{-7}$	$5,24 \cdot 10^{-5}$
CR_{der}	$7,97 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-7}$	$3,68 \cdot 10^{-5}$
ΣCR	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$7,38 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$8,92 \cdot 10^{-5}$



Slika 9.15. Verovatnoća rizika od kancera za ljudsku populaciju na odabranim lokalitetima

X

DETEKCIJA KONCENTRACIONIH NIVOVA ORGANSKIH POLUTANATA U SEDIMENTU REKE DUNAV PRIMENOM RAVNOTEŽNIH PASIVNIH UZORKIVAČA

Deo istraživanja doktorske disertacije koji je bio fokusiran na *ex-situ* ravnotežnu metodologiju pasivnog uzorkovanja LP&EoP, u sedimentima regiona srednjeg Podunavlja, realizovan je sa ciljem pružanja određenog naučnog doprinosa odgovorima na sledeća pitanja:

- I. Da li se alternativnim metodologijama uzorkovanja i analize kontaminiranih sedimenta mogu unaprediti postojeće propisane smerenice monitoringa?
- II. Da li polutanti prisutni u sedimentu predstavljaju rizik po bentosne, akvatične organizme i humanu populaciju?
- III. Da li postoji kritična bioakumulacija u ključnim receptorima akvatične sredine (jetra, škrge i masno tkivo) kao što su ribe i žabe?
- IV. Da li postojeći i potencijalni remediacioni pristupi mogu biti optimizovani?

Rezultati dobijeni istraživanjem pokazali su da informacije dobijene pasivnim uzorkovanjem sedimenta, uz pažljivo planiranje procedure i adekvatnu evaluaciju rezultata, mogu doprineti odgovorima na postavljena pitanja.

Usled vrlo obimnog istraživanja i velikog broja studijom obuhvaćenih aspekata, u okviru doktorske disertacije biće prikazani samo selektovani rezultati realizovanog istraživanja i zaključci koji su na osnovu njih izvedeni. Detaljan prikaz čitavog istraživačkog postupka i svi rezultati objavljeni su u radu kandidata *Investigating levels of organic contaminants in Danube River sediments in Serbia by multi-ratio equilibrium passive sampling* (Rusina i sar., 2019).

Polazna tačka kompletnog istraživanja bila je činjenica da su potencijalni rizici negativnih bioloških efekata uzrokovani kontaminiranim sedimentom direktno uslovljeni koncentracijama slobodno rastvorenih polutanata u pornoj vodi (C_w). C_w analiziranih jedinjenja uspešno su detektovane primenjenom pasivnom metodologijom opisanom u prethodnim poglavljima. Principom ravnotežnog pasivnog uzorkovanja, utvrđeno je da se izlaganjem polimernog medijuma uzorku sedimenta, do uspostavljene ravnotežne raspodele analita između faze, može sa zadovoljavajućom preciznošću izmeriti koncentracija akumulovanog jedinjenja. Dobijene vrednosti predstavljaju polaznu osnovu za izračunavanje slobodnih koncentracija polutanta u pornoj vodi, ili alternativno, njihove hemijske aktivnosti ili fugaciteti u posmatranom sistemu (Reichenberg i Mayer 2006; Golding i sar. 2008; Gschwend i sar. 2011). U ravnotežnim uslovima, hemijske aktivnosti i fugaciteti jedinjenja su isti u uzorkivaču kao i u sedimentu, a slobodne rastvorene koncentracije su u dobroj korelaciji sa koncentracijama u medijumu uzorkivača (preko koeficijentata raspodele). Rezultati istraživanja su pokazali da je u praksi postizanje ravnoteže sistema velik izazov, iz razloga što određeni pasivni uzorkivači, odnosno polimerni medijumi, mogu zahtevati više meseci, pa i godinu da bi se uravnotežili (Mayer i sar. 2000). Vremenski period zavisi od tipa jedinjenja, uslova sredine, kao i samog polimera. Sledeći značajan rezultat dobijen u okviru istraživanja bile su detektabilne koncentracije većine analiziranih jedinjenja i potvrda da je primenjeni polimerni medijum imao adekvatne sorpcione kapacitete da akumulira količine analita koje su mogle da se kvantifikuju dostupnim analitičkim instrumentima. Nasuprot metodologijama

preporučeni za *in-situ* uzorkovanje, tokom realizovanih eksperimenata, primenjena *ex-situ* laboratorijska metoda omogućila je konstantno mešanje u zatvorenom sistemu, što je redukovalo vreme dostizanja ravnoteže (intenziviranjem prenosa mase) i unapredilo reproduktivnost. Na dostizanje ravnotežne raspodele uticale su fizičko-hemijske karakteristike analita, uslovi u sistemu (temperatura, udeo biotskog matriksa, i drugo), fizičke i sorpcione karakteristike polimera. Maseni odnos polimera i sedimenta, takođe ima vrlo značajnu ulogu u čitavom procesu i iz tog razloga bio je jedna od značajnih varijabli eksperimentalnog istraživanja. Dostizanje ravnoteže u sistemima praćeno je oslobađanjem PRCs referentnih komponenata. Jednostavnija procedura izvođenja eksperimenata i niži troškovi realizovane *ex-situ* metode su dodatni benefiti koje je potrebno naglasiti. Takođe, metoda je pogodnija za standardizaciju i kontrolu u okvirima većih monitoring kampanja. Sa druge strane, uočeni nedostatak je što metoda ne uzima u obzir ambijentalne faktore i ne reflektuje realne uslove na terenu, kao što su biodegradacija, irigacija i pojava procednih voda.

Koncentracije kvantifikovane u sorpcionom medijumu primenjenog pasivnog uzorkivača znatno su više od koncentracija u vodi i koeficijenti raspodele polimera su konstantniji od koeficijenata sedimenta i biote. Osim toga, ekstrakcija iz polimera je mnogo jednostavnija i manje podložna uticaju interferencija. Iz tog razloga polimerni materijal se pokazao kao referentniji za analizu vremenskih i prostornih trendova pri monitoringu analiziranih grupa jedinjenja u akvatičnom sedimentu. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa drugim istraživanjima u okviru kojih su analize vremenskih trendova LP&EoP pokazale manje rasipanja i varijacija primenom polimernih sorpcionih medijuma u odnosu na merenja u vodi, sedimentu i bioti (Reichenberg and Mayer 2006).

Podaci o slobodnim rastvorenim koncentracijama LP&EoP pružaju dragocen uvid o sudbini jedinjenja i ekspoziciji okolnog biotskog i abiotskog matriksa. Sedimenti sa visokim vrednostima C_w predstavljaju difuzione izvore kontaminacije u površinskim vodama. Primena pasivnih uzorkivača i detekcija viših slobodnih koncentracija omogućuje mapiranje "hot spots" lokaliteta i razgraničavanje oblasti kojima je potrebna remedijacija. Podaci dobijeni na ovaj način omogućuju procenu transporta zagađenja. Na osnovu izmerenih koncentracija u pornoj vodi i na dnu akvatične sredine moguće je izračunati difuzione flukseve zagađujućih materija između dna i vodene kolone, kao i resuspenziju sedimenta na određenom lokalitetu. Sve navedene činjenice izuzetno su značajne za procenu (i) smera fluxa polutanata u akvatičnom sistemu, (ii) intenziteta fluxa na pojedinom lokalitetu i (iii) ispuštanja ili vezivanja analita tokom resuspenzije sedimenta, na osnovu kojih je potrebno bazirati odluke vezane za remediacione aktivnosti u akvatičnoj sredini.

10.1. Procena distribucije referentnih jedinjenja

Pre utvrđivanja koncentracija polutanata u pornoj vodi i dostupnih (sorbovanih na sedimentu) koncentracija sedimenta, potrebno je utvrditi da li je u sistemu uspostavljena ravnoteža. Za hidrofobne komponente u opsegu koncentracija koje pokrivaju referentna jedinjenja (PRC), potpuno oslobađanje referentnog jedinjenja iz uzorkivača u sediment potvrđuje da: (1) ravnoteža je uspostavljena i (2) kapacitet LOP sorpcije uzorkivača je sada zanemarljiv u odnosu na kapacitet sedimenta. Potpuno oslobađanje PRC se očekivalo i moguće je bilo samo za PS1, ravnotežu u kojoj je maseni odnos uzorkivač-sediment (m_P/m_S) najmanji (1/500). Primenom opisanog MR-EPS pristupa, u sledećim ravnotežnim sistemima odnos m_P/m_S se povećavao od PS2 do PS4. Opisanom metodom postiglo se zahtevno osiromašenje. S obzirom na to da je vreme postizanja ravnoteže najduže pri najnižem masenom odnosu m_P/m_S (Smedes, i sar., 2013), postizanje ravnoteže u PS1 potvrđuje postizanje ravnoteže i u sistemima/uzorcima od PS2 do PS4. Proces je dizajniran tako da smanjenje ciljnih jedinjenja u sedimentu pri PS1 bude <10 %, što potvrđuje zadržana PRC frakcija (f_{PRC}) <10 %. Više nego očekivana, ali konstantna f_{PRC} u sistemu PS1 je posledica oslobađanja polutanata, dok bi u slučaju neravnoteže f_{PRC} rastao sa hidrofobnošću referentnih jedinjenja. Shodno tome, posmatrano zadržavanje PRC nije bilo povezano sa neuspostavljanjem ravnoteže, već sa malim sorpcionim kapacitetom sedimenta. Navedeno zapažanje je u skladu sa nižim od očekivanog f_{ROC} (0,0005 (LOD nivo) do 0,013) u istraživanom delu Dunava. Povrh toga, frakcija amornog organskog ugljenika (f_{AOC}), tj. frakcija ugljenika koja stoji na raspolaganju LOP za razmenu raspodelom bila je niža od 5.

10.2. Proračun MR-EPS parametara

Za sisteme/uzorke PS1–4, koncentracije apsorbovanog jedinjenja u pasivnom uzorkivaču nakon uspostavljanja ravnoteže (C_P) su funkcija odnosa masa pasivnog uzorkivača-sedimenta (m_P/m_S). Vrednost C_P se može izraziti u odnosu na početne koncentracije u pornoj vodi ($C_{W,0}$) i dostupne koncentracije u sedimentima ($C_{AS,0}$) primenom jednačine 5.2 (Smedes i sar., 2013). Količina koju sorbuje uzorkivač (N_P) jednaka je:

$$N_P = C_P m_P = 1 / \left(\frac{1}{C_{W,0} m_P K_{PW}} + \frac{1}{m_S C_{AS,0}} \right) \quad (10.1)$$

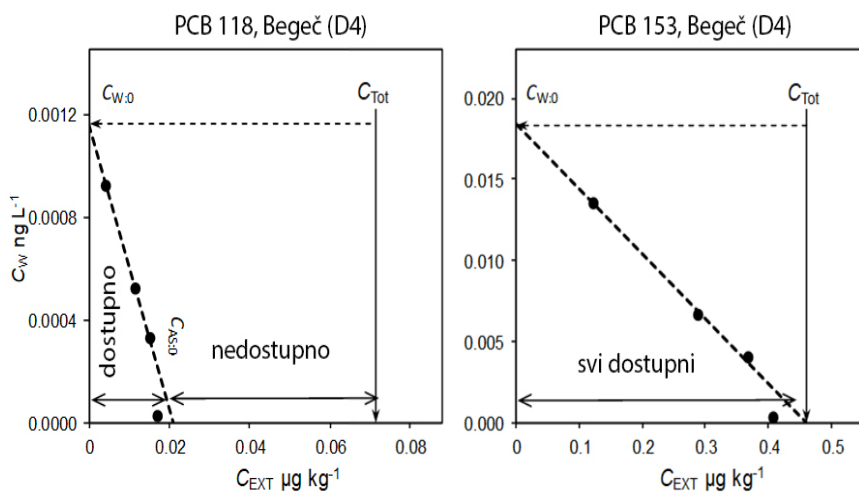
N_P modelovan jednačinom (5.2) prilagođen je izmerenom N_P upotrebom nelinearne regresije najmanjih kvadrata (NLS) sa $C_{W,0}$ i $C_{AS,0}$, kao podesivim parametrima. Korišćeni K_{PW} za silikon Altesil™ usvojen je iz literature (Smedes i sar., 2009; Smedes, 2018). Radi grafičkog prikaza N_P se konvertuje u C_W podelom sa $m_P K_{PW}$ i grafički prikazuje u odnosu na koncentraciju koja se oslobađa iz sedimenta (C_{EXT}) (Slika 10.1.). C_{EXT} je definisana sledećom relacijom:

$$C_{EXT} = \frac{N_P}{m_S} \quad (10.2)$$

C_{EXT} je maksimalan, tj. jednak $C_{AS,0}$, pri beskonačno velikom masenom odnosu m_P/m_S , gde je C_W nula. Sa druge strane, pri beskonačno malom m_P/m_S , C_W će se približiti koncentraciji u sedimentu, tj. $C_{W,0}$. Rezultati dobijeni NLS metodom grafički su prikazani na Slici 10.1. Dobijena prava predstavlja izotermu desorpcije, pri čemu je nagib prave inverzni koeficijent particije sediment i voda, u dostupnom delu u sedimentu ($K_{AS,W}$):

$$K_{AS,W} = C_{AS,0} / C_{W,0} \quad (10.3)$$

Koncentracija koja se oslobađa iz sedimenta, procenjena pri analizi uravnoteženog pasivnog uzorkivača (C_{EXT} , jednačina 10.2), predstavljena je na x-osi, a slobodna koncentracija u pornoj vodi (C_W) na y-osi. $C_{W,0}$ i maksimalno dostupna koncentracija ($C_{AS,0}$), određena nelinearnom regresijom najmanjih kvadrata (jednačina 10.2), predstavljene su na istoj slici. Vertikalna linija na grafikonu predstavlja ukupnu koncentraciju u sediment.



Slika 10.1. Izoterme desorpcije (PCB 118 i PCB 153)

Kao što se na grafikonu sa Slike 10.1 može videti, C_{TOT} za PCB 118 je tri puta veći od $C_{AS,0}$, što znači da se u sedimentu sa lokaliteta Begeč (D4), 70 % PCB 118 bilo vezano i nedostupno za proces desorpcije. Strelicama na grafikonu su grafički označene dostupne i nedostupne frakcije. Prema tome, nakon samo 30 % oslobađanja PCB 118, C_W bi postao zanemarljiv, kao i rizik za unos od strane organizama. Nasuprot tome, PCB 153 je u potpunosti dostupan za oslobađanje u vodenu fazu.

PCBs su u pg/L jednostavno kvantifikovani, sa merljivim C_W ispod 0,1 pg/L za 15% ekvibracija, ističući zavidnu osetljivost tehnike pasivnog uzorkovanja sedimenata (Jahnke, i sar., 2012). Treba napomenuti da nisu sve (de)sorpcione izoterme pokazale tako dobro slaganje kao u slučaju PCBs (Prilog 4). Kod pojedinih jedinjenja došlo je do određenih odstupanja. Sa druge strane, za drugu grupu jedinjenja nisu dobijeni podaci za sve četiri uspostavljene dinamičke ravnoteže ili su podaci generisani samo za nekoliko lokaliteta.

Uzrok nedostataka rezultata za pojedine lokalitete ili analite mogu biti nepravilnosti nastale tokom analitičkog postupka detekcije izrazito niskih koncentracija ili interferencije povezane sa heterogenošću sedimenta. S obzirom na to da konzervacija uzoraka nije bila urađena, pri tumačenju rezultata potrebno je i biorazgradnju uzeti u obzir. Različiti parametri dobijeni NLS metodom i podaci izvedeni iz njih, tabelarno su prikazani u Prilogu 4 i vizuelno predstavljeni u radu Rusina i sar. (2019).

Parametri generisani NLS metodom su:

- a) $C_{W,0}$ - početna koncentracija jedinjenja u pornoj vodi (ng/L)
- b) $s_{C_{W,0}}$ - standardna devijacija od $C_{W,0}$
- c) $C_{W,Max}$ - C_W u PS1, ili ako je C_W u PS2 bio veći, prosek PS1 i 2.
- d) EF- odnos $C_{W,0}$ u odnosu na $C_{W,Max}$, tj. faktor ekstrapolacije koji obezbeđuje $C_{W,0}$
- e) $C_{AS,0}$ - dostupna/oslobođena koncentracija sedimenta ($\mu\text{g/kg}$)
- f) $s_{C_{AS,0}}$ - standardna devijacija od $C_{AS,0}$
- g) C_{TOT} - ukupne koncentracije sedimenta izmerene nakon Soxhlet ekstrakcije
- h) f_{AS} - dostupne frakcije, izračunate kao odnos $C_{AS,0}/C_{TOT}$.
- i) "Meth NLS "i" max "znače da su $C_{W,0}$ ili $C_{W,Max}$ primenjeni za izračunavanje K_{AOC} , respektivno. K_{AOC} : sedimentni AOC-voda koeficijent raspodele, izračunat kao $K_{AOC} = C_{AS,0}/f_{AOC}/C_{W,0}$, $C_{W,Max}$ je korišćen u nekoliko slučajeva koji je bio veći od $C_{W,0}$. Za procenu standardne devijacije K_{AOC} , propagirani su $C_{W,0}$, $C_{AS,0}$ i f_{AOC} . Za f_{AOC} doprinos nesigurnosti propagirana je apsolutna standardna devijacija od 0,0001 (0,01% A_{OC}) i C_W od 8 %.
- j) $\log K_{AOC}$ - koeficijent razdvajanja amorfno organskog ugljenika i vode kao $C_{AS,0}/C_{W,0}$, ili $C_{AS,0}/C_{W,Max}$;
- k) $s_{\log K_{AOC}}$ - standardna devijacija od $\log K_{AOC}$
- l) QF - kvalifikator za podatke K_{AOC} ; QF je postavljen „OK“ ako je $n = 4$, $EF < 2$ i $f_{AOC} \leq 0,001$

10.3. Koncentracije u pornoj vodi sedimenta

Na svim ispitivanim lokalitetima, koncentracije $C_{W,0}$ su se kretale u rasponu od 0,001-0,040 i 0,05-0,2 ng/L za penta- i heksa-hlorobenzene, respektivno (Prilog 4). U svim ispitivanim uzorcima p,p'-DDT nije detektovan. Analizom su kvantifikovani samo koncentracioni nivoi njegovih metabolita, p,p'-DDD i p,p'-DDE, koji su bili unutar merljivog raspona (do 0,5 ng/L). Na osnovu registrovane situacije, zaključuje se da u istraživanom području nema trenutnog novog unosa ispitivanih pesticida. Registrovane koncentracije PAHs u pornoj vodi bile su u rasponu od 0,02 do 15 ng/L, dok su detektovani koncentracioni nivoi policikličkih mošusa bili veoma niski (< 2 ng/L). Za koncentracije OPFRs, $C_{W,0}$ se kretala u rasponu od 0,1 ng/L u slučaju najviše hidrofobnog tri(2-etiheksil)fosfata, do 50 ng/L za visoko hidrofilni tri (1-hloro-2-propil) fosfat (Prilog 4). U Tabeli 10.1 prikazani su koeficijenti particije polimer-voda za sve ispitivane polutante primenjeni u MR-EPS metodi. Takođe, u tabeli su navedeni i limiti kvantifikacije (LOQ).

Tabela 10.1. Limit kvantifikacije selektovanih jedinjenja tokom analize pasivnog uzorkivača

Jedinjenje	logK _{pw}	LOQ		Jedinjenje	logK _{pw}	LOQ	
		N _p (ng)	C _w (ng/L)			N _p (ng)	C _w (ng/L)
Naphthalene	3,03	2,7	0,9	PCB 28	5,53	0,04	0,00004
Biphenyl	3,63	0,4	0,03	PCB 52	5,80	0,02	0,00001
Acenaphthylene	3,26	1,4	0,3	PCB 101	6,28	0,06	0,00001
Acenaphthene	3,62	1,4	0,1	PCB 118	6,42	0,04	0,000005
Fluorene	3,79	0,9	0,05	PCB 138	6,77	0,06	0,000003
Phenanthrene	4,11	3,2	0,08	PCB 153	6,72	0,04	0,000003
Anthracene	4,21	1,5	0,03	PCB 180	6,99	0,06	0,000002
Fluoranthene 66	4,62	2,9	0,02	PeCB	4,61	0,02	0,0002
Pyrene	4,68	2,3	0,02	HCB	5,05	0,04	0,0001
Benzo[b]fluorene	4,90	0,2	0,0008	2,4-DDE	6,15	0,02	0,000005
Benzo[ghi]fluoranthene	5,11	0,2	0,0005	2,4-DDD	5,51	0,06	0,00006
Benz[a]anthracene	5,32	1,2	0,002	p,p'-DDE	6,27	0,04	0,000007
Chrysene	5,25	1,8	0,003	p,p'-DDD	5,38	0,06	0,00008
Triphenylene	5,15	0,9	0,002	Galaxolide (HHCb)	5,32	2,2	0,003
Retene	5,27	3,1	0,006	Tonalide (AHTN)	5,29	1,9	0,003
Benzo[b]fluoranthene	5,74	0,2	0,0001	Cashmeran (DPMI)	4,50	2	0,02
Benzo[k]fluoranthene	5,74	0,5	0,0003	Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate	3,59	3	0,3
Benzo[a]pyrene	5,69	1,0	0,0007	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	3,85	7	0,3
Benzo[e]pyrene	5,63	0,6	0,0005	Triisobutylphosphate	4,99	7	0,02
Benzo[j]fluoranthene	5,64	0,4	0,0003	Tri-n-butylphosphate	4,99	8	0,03
Perylene	5,64	2,0	0,002	Triphenyl phosphate	5,00	2	0,007
Benzo[ghi]perylene	6,02	0,4	0,0001	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	6,36	23	0,003
Dibenz[a,h]anthracene	6,24	0,3	0,00006				
Coronene	6,63	1,0	0,00008				
Benzo-Naphtho-Thiophene	5,27	0,2	0,0004				

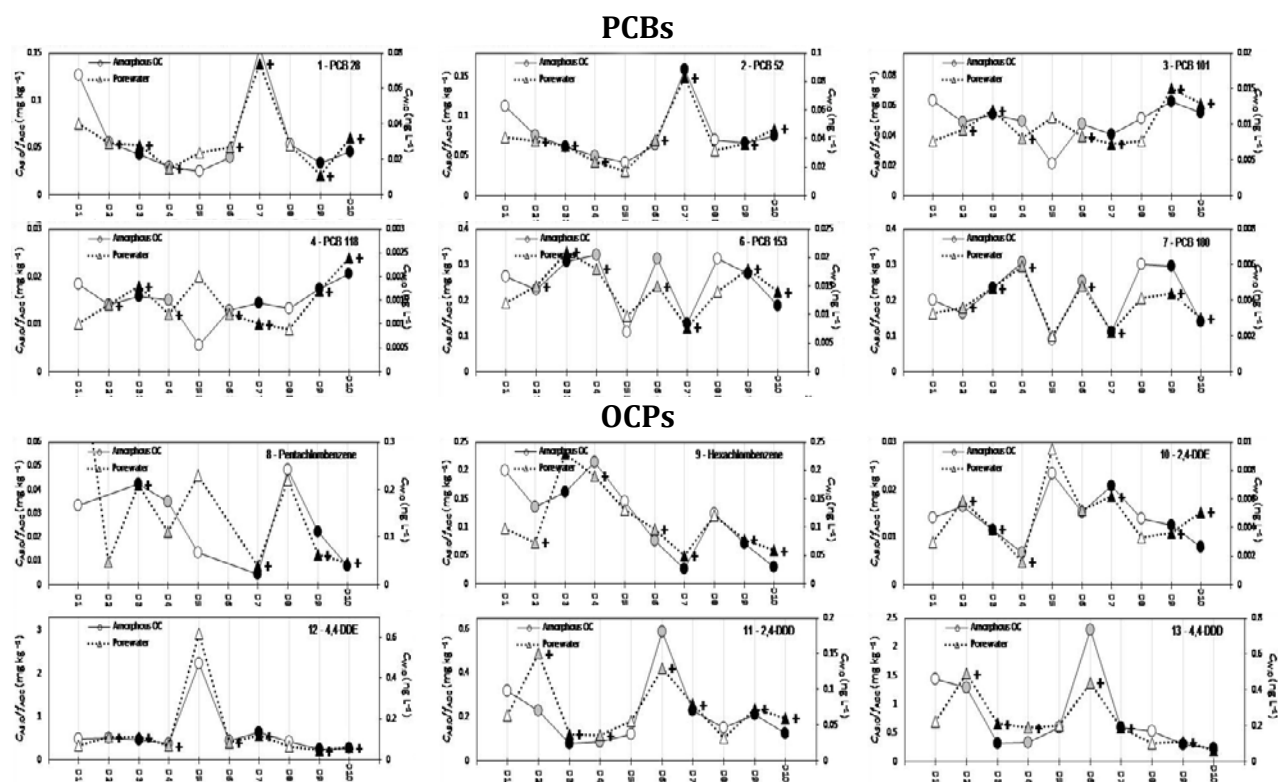
10.4. Dostupne koncentracije lipofilnih organskih polutanata u sedimentu

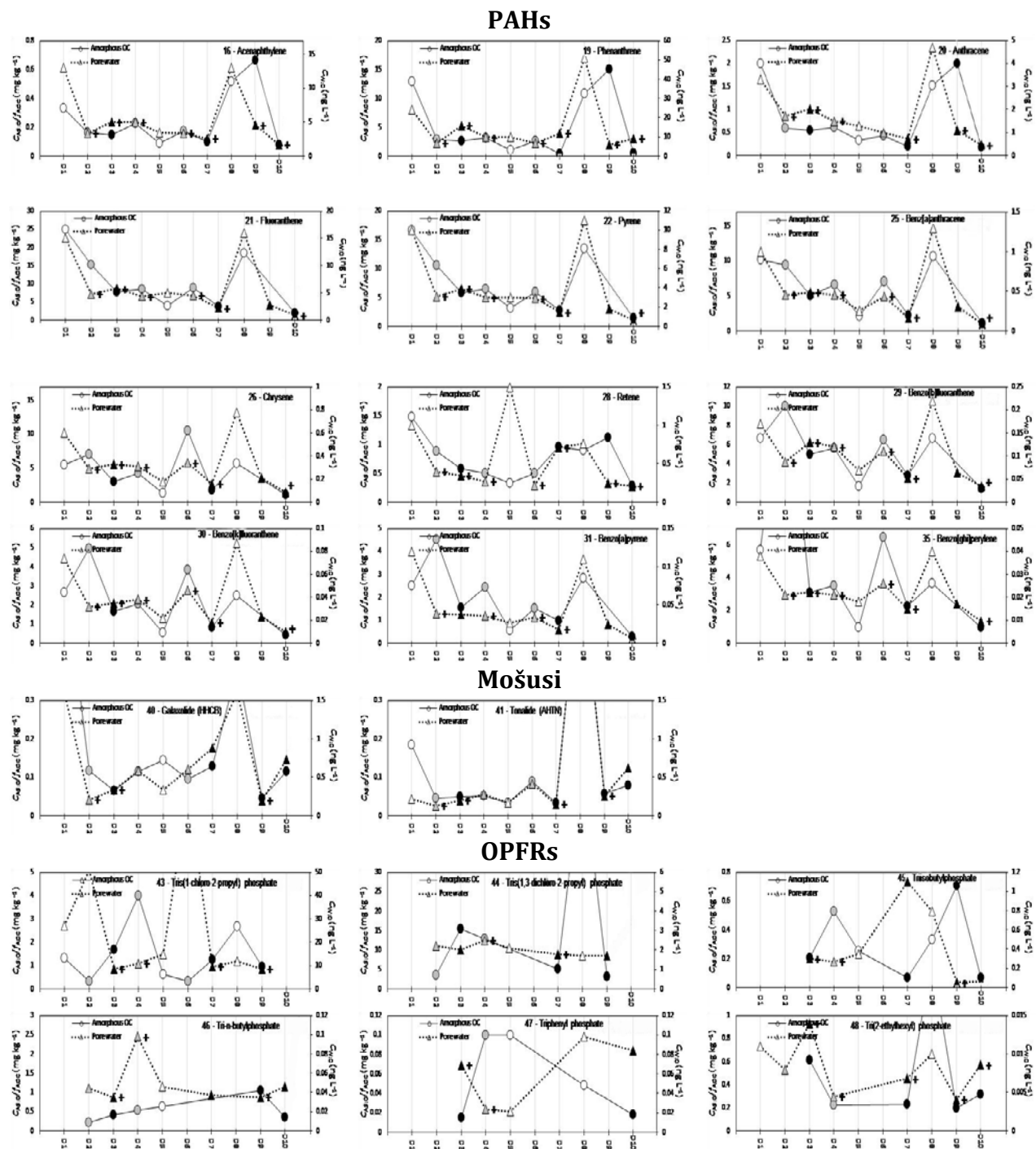
Povišene koncentracione vrednosti C_{AS,0} često su u korelaciji sa visokim sadržajem organskog ugljenika, tj. velikim sorpcionim kapacitetom sedimenta. Od svih ispitivanih LOP, najveće vrednosti frakcija dostupnog sediment (f_{AS}) dobijene su za PCBs, koje su se kretale u opsegu od 0,5 do 1,0 (Prilogu 4). Izuzetak je predstavljao kongener PCB 118 sa f_{AS} u opsegu 0,2–0,3. Rezultati uočenog odstupanja posledica su strukturnih karakteristika kongenera PCB 118 sa mono-orto supstituisanim hlorom i potencijalnom planarnom strukturom i većim afinitetom prema crnom ugljeniku sedimenta, u odnosu na neplanarne PCBs. Slična odstupanja sorpcionih kapaciteta, za planarne i neplanarne PCBs, uočena su i u studijama Bucheli i Gustafsson (2003) i Jonker i Koelmans (2002). Uticaj planarnosti je još izraženiji kod PAHs, što rezultira još nižim f_{AS} (0,1–0,3). Posmatrani f_{AS} za PeCB, HCB, policiklične mošuse i OPFRs, varirao je od 0,3 do potpunog oslobađanja ispitivanih polutanata. Za pojedine lokalitete, u slučaju kada su vrednosti bile blizu ili ispod limita detalcije, vrednosti frakcije dostupnog sedimenta nisu određene (za OPFRs- tri-n-

butilfosfat, tri (2-etilheksil) fosfat i trifenil fosfat), dok su frakcije u uzorcima sorpcionih medijuma bile kvantifikovane.

10.5. Prostorne varijacije

Prilikom analize ispitivanih lipofilnih organskih polutanata, koncentracioni nivoi $C_{w,0}$ detektovani na odabranim lokalitetima nisu varirali više od faktora 5-10 (Slika 10.2.). Na osnovu prikazanih prostornih varijacija koncentracionih nivoa, zaključuje se da na ispitivanim lokalitetima ne postoji značajan uticaj pritoka (uticaj reke Tise na lokalitet D7 i Velike Morave na lokalitet D10). To potvrđuje činjenicu da u istraživanom području nisu identifikovani difuzioni izvori. Grafički prikazi slobodnih rastvorenih koncentracija u pornoj vodi (Δ : $C_{w,0}$, ng/L, desna y-osa) i dostupnih koncentracija u sedimentima izražene po frakciji organskog ugljenika (\circ : $C_{AS,0}/f_{AOC}$, mg/kg, leva y-osa), na ispitivanim lokalitetima, prikazani su na Slici 10.2. Beli, sivi i crni markeri označavaju $f_{AOC} < 0,001$, $0,001 \leq f_{AOC} < 0,002$ ili $\geq 0,002$, respektivno. Na graficima, lokaliteti označeni sa "+" zadovoljavaju kriterijum kvaliteta MR-EPS metode, tj. kvalifikator (QF) je "OK" (Prilog 4 poslednja kolona).





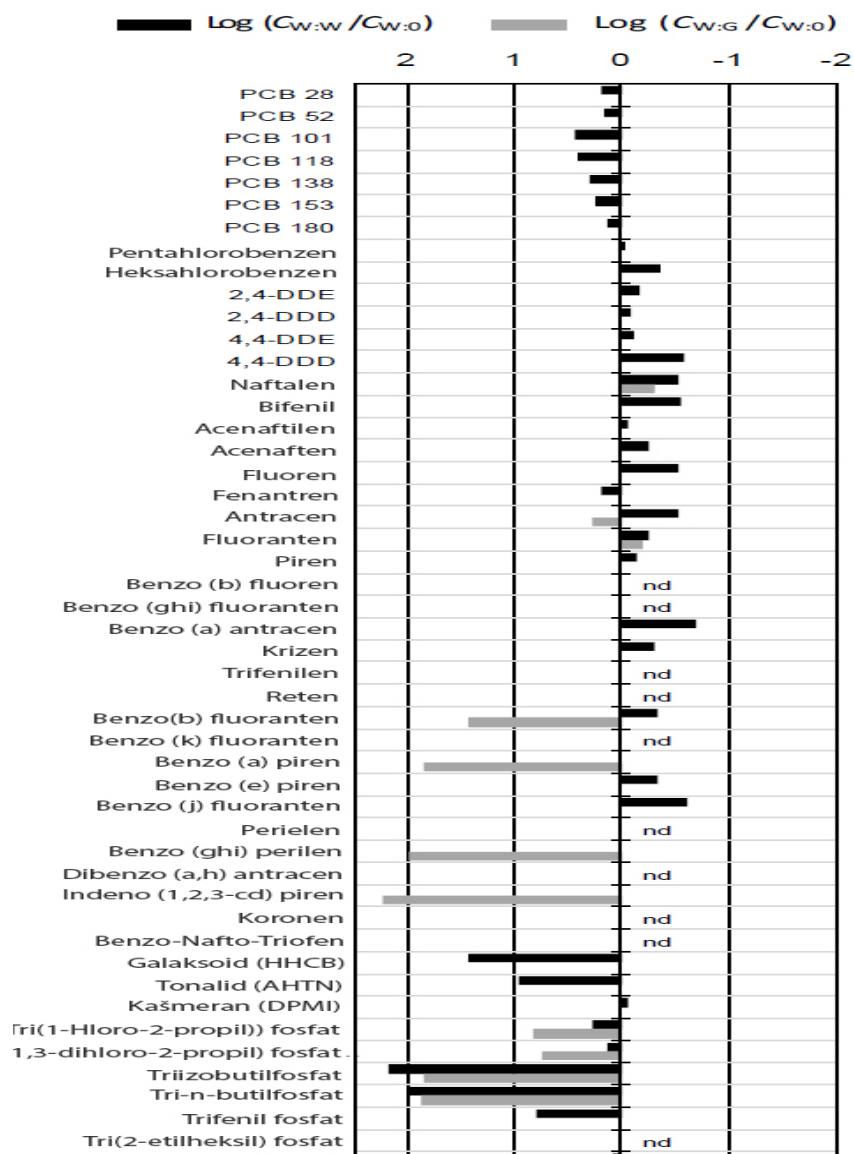
Slika 10.2. Profili slobodno rastvorenih koncentracija u pornoj vodi i AOC koncentracija u reci Dunav

Analizom predstavljenih rezultata, uočavaju se izraženi pikovi $C_{W,0}$ i $C_{AS,0}/f_{AOC}$ vrednosti kongenera PCB28, PCB 52, PCB 153 i PCB 180, na lokalitetu Knićanin. U odnosu na susedne lokalitete, $C_{W,0}$ i $C_{AS,0}/f_{AOC}$ za PCB 28 i PCB 52 bile su duplo veće, dok su za kongenere PCB 153 i 180 bile znatno manje. Dobijeni rezultati na posmatranom lokalitetu posledica su ulivanja reke Tise i u skladu su sa istraživanjem Janković, i sar. (2011), koji su slične zaključke izveli na osnovu analize uzoraka tkiva rečnih riba, kolektovanih u blizini ispitivanog područja. Istraživanjem je utvrđeno da na navedenom lokalitetu postoji primarni izvor emisije PCB 28 i PCB 52, koji je rezultat akcidentnog ispuštanja polutanata u prethodnom periodu.

10.6. Komparacija koncentracija detektovanih u površinskoj i pornoj vodi

Procenjene koncentracije u pornoj vodi ($C_{W,0}$) dobijene u okviru doktorske disertacije poređene su sa slobodno rastvorenim koncentracijama u površinskoj vodi ($C_{W,W}$) regiona srednjeg Podunavlja kvantifikovanih tokom JDS3 ekspedicije u avgustu i septembru 2013. (Vrana, i sar., 2015), devet meseci nakon monitoringa sedimenta prikazanog u disertaciji. $C_{W,W}$ je određena pasivnom metodologijom uzorkovanja vode (Vrana, i sar., 2018), sprovedenom tokom ekspedicije između Vukovara i Beograda. Tokom obe navedene studije, korišćen je isti polimer (silikonska guma) za pasivno uzorkovanje, pri čemu je i analiza uzoraka (voda, sediment) urađena u istoj laboratoriji (Istraživački centar RECETOX, Masarik Univerzitet, Brno, Češka Republika).

U okviru JDS3, paralelno sa pasivnim uzorkovanjem, sprovedeno je i aktivno uzorkovanje vode ("grab" uzorkovanje). U većini ispitivanih uzoraka, logaritamske vrednosti $C_{W,W}$ i $C_{W,0}$ (medijane na svim lokalitetima) bile su u saglasnosti, sa izuzetkom za butil-fosfate kod kojih je registrovana duplo veća vrednost u površinskoj vodi kolektovanoj pasivnim ($C_{W,W}$) i aktivnim uzorkovanjem ($C_{W,G}$).



Slika 10.3. Poređenje koncentracija u površinskoj i pornoj vodi

Na Slici 10.3. crnim plotovima predstavljani su odnosi slobodno rastvorenih koncentracija polutanata detektovanih pasivnim uzorkovanjem u površinskoj vodi i slobodno rastvorenih koncentracija u pornoj vodi (Vrana, i sar., 2015). Sivi plotovi predstavljaju odnos srednjih vrednosti koncentracija polutanata detektovanih aktivnim uzorkovanjem i koncentracija u pornoj vodi. Polutanti koji nisu detektovani prilikom pasivnog ili aktivnog uzorkovanja su označena sa „n.d.“.

XI

PRAVCI BUDUĆIH ISTRAŽIVANJA

Akvatični sediment, kao abiotski medijum, poseduje mnogo jači sorpcioni kapacitet za lipofilne organske polutante nego voda. U stanju ravnoteže, sediment reflektuje kontaminaciju vodene faze na integrativni način. U većini slučajeva, sediment se ponaša kao pasivni uzorkivač sa, neizdiferenciranim i nestabilnim svojstvima. Nasuprot tome, sintetski polimerni materijal ima konstantne strukturne i fizičko-hemijske karakteristike i može se koristiti kao sorpcioni medijum. Bez obzira na sastav sedimenta, pasivno uzorkovanje dozvoljava konverziju nivoa kontaminacije sedimenta u jedinice koncentracije polutanata u sorpcionom medijumu uzorkivača (C_p). Detektovani koncentracioni nivoi u pasivnom uzorkivaču, najčešće se, konvertuju u koncentracije slobodno rastvorenih polutanata u vodenoj fazi (C_w). Metodologija omogućava transformaciju detektovanih koncentracija i u podatke o statusu drugih faza, na primer, koncentracioni nivoi LOP u lipidnoj fazi (Smedes, 2018).

Iz opsega čitavog istraživačkog postupka, osam selektovanih polutanata nalazi se na listi prioriternih supstanci Okvirne direktive o vodama Evropske unije (EU WFD, 2013) na osnovu realnog rizika koje ispitivana jedinjenja predstavljaju po akvatičnu sredinu. Za detektovana jedinjenja definisani su standardi kvaliteta životne sredine (EQS) za vodu ili/i biotu. U Tabeli 11.1 prikazane su istraživanjem detektovane koncentracije prioriternih supstanci u pornoj vodi ($C_{w,0}$) komparirane sa srednjom vrednošću koncentracije supstanci od interesa izračunatih tokom perioda od jedne godine (eng. *Annual average Environmental Quality Standards*, AA-EQS) za vodu (EU WFD, 2013). Tabela prikazuje medijanu svih lokaliteta, kao i 88 % ukupnih vrednosti. Upoređivanjem navedenih vrednosti ustanovljeno je da su izmereni koncentracioni nivoi polutanata u pornoj vodi dunavskog sedimenta veoma niski, dominantno i do 20 puta manji od vrednosti propisanih AA-EQS za vodu. Od svih istraživanjem analiziranih prioriternih supstanci, izdvaja se fluoranten sa medijanom iznad AA-EQS za vodu, pri čemu je i vrednost medijane benzo[a]pirena bila samo dva puta manja od AA-EQS definisanog za vodu.

Konverzijom kapaciteta sorpcije pasivnog uzorkivača na tkivo vodenih organizama (npr. ribe) može se izvršiti komparacija dobijenih rezultata sa vrednostima AA-EQS za biotu. Pri tome se pretpostavlja, da se LOP dominantno akumuliraju u lipidnim depoima akvatičnih organizama. Za prioriternu supstancu koje imaju definisane AA-EQS za biotu, $C_{w,0}$ ili, zapravo, $C_{p,0}$, konvertovane su u ekvivalentne lipidne koncentracije (C_{lip}) primenom lipid-polimer (K_{LP}) koeficijenta particije (Smedes, 2018; Deutsch i sar., 2014):

$$C_{lip} = C_{p,0} \cdot K_{LP} \quad (11.1)$$

Gde f_{lip} predstavlja frakciju lipida.

$C_{w,0}$ ili $C_{w,w}$, takođe se mogu konvertovati u ekvivalentnu lipidnu koncentraciju (C_{lip}) množenjem koncentracije polutanta u vodi sa K_{pw} ($C_{p,0} = C_{w,0} K_{pw}$) i koeficijentom particije lipid-polimer (K_{LP}) (Smedes, 2018). Koncentracija $C_{w,0}$ se direktno se može izračunati preko lipid-voda koeficijenta particije (Smedes, 2019). Nakon toga, koncentracija polutanata u tkivima mekušaca i riba ($C_{mollusk,0}$ i $C_{fish,0}$) izračunava se na osnovu frakcije

lipidne faze u telu organizma, koja iznosi 0,01 i 0,05 (Deutsch i sar., 2014), respektivno. Značajno je napomenuti da je u okviru prikazanog istraživanja $C_{mollusk,0}$ fluorantena prekoračila AA-EQS za biotu proporcionalno kao i za vodu, dok je $C_{mollusk,0}$ benzo[a]pirena bila tri puta veća od vrednosti AA-EQS za biotu (Tabela 11.1.). Proračunata koncentracija u ribama ($C_{fish,0}$) za heksaklorobenzen bila je približna vrednostima definisanim EQS za biotu, dok je $C_{W,0}$ istog polutanta bila značajno ispod vrednosti propisanih za AA-EQS za vodu. Ovakav pristup uzima u obzir samo poznate fizičke konstante određene na osnovu precizno dizajniranog pasivnog uzorkivača, isključujući prirodnu varijabilnost sastava vode ili sedimenta, razlike u obrascu izloženosti biote, sadržaj lipida i biomagnifikaciju (Deutsch, i sar., 2014; Fliedner i sar., 2018).

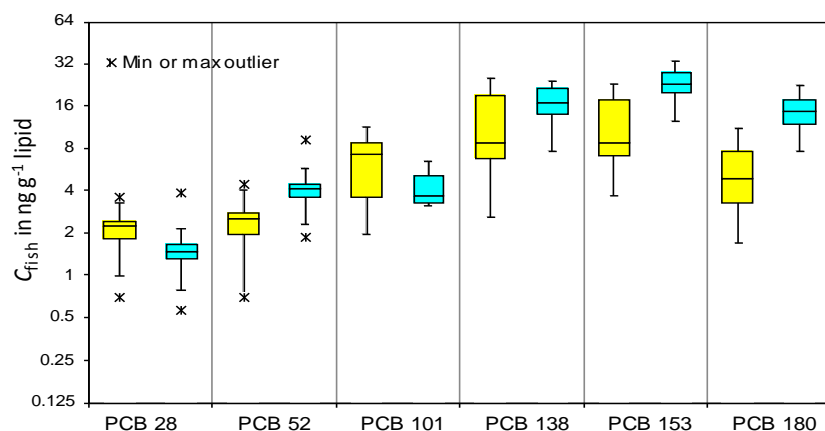
Tabela 11.1 Komparacija detektovanih koncentracija u pornoj vodi i bioti sa EU AA-EQS

Prioritetne supstance	Voda			Biota			
	Medijana	88 % ^a	EQS	Medijana	88 %	EQS	f_{ip} ^b
	ng/L voda			µg/kg tkiva			
Naphthalene	18	49	2000				
Anthracene	1,3	3,0	100				
Fluoranthene	4,6 ^c	13 ^c	6,3	26	71	30	0,01
Benzo[a]pyrene	0,03	0,09	0,17	5,6	15	5	0,01
ΣDDx	0,3	0,6	25				
Hexachlorobenzene	0,10	0,18	50	4,6	8,4	10	0,05
Pentachlorobenzene	0,09	0,23	7				
Tri(2-ethylhexyl) phosphate	0,008	0,011	1300				

a) Procentualni nivo od 88% jednak je gornjoj granici 75% unutrašnjeg kvartila, u suštini ignorišući najviši rezultat,
b) Lipidne frakcije koje se koriste za izražavanje koncentracija na bazi lipida za mekušce (0,01) ili ribe (0,05),
c) Svetlo i tamno sivo osenčeni rezultati bili su viši od polovine EQS-a ili su prešli EQS vrednosti, respektivno,

Rezultati dobijeni u okviru disertacije upoređeni su sa zaključcima Janković i sar., (2011), koji su kvantifikovali koncentracione nivoe PCBs u tkivima deset različitih ribljih vrsta kolektovanih u regionu srednjeg Podunavlja tokom 2001. i 2006. godine, direktnim uzorkovanjem i primenom pasivne metodologije. Vrednost registrovanih trofičkih nivoa, u navedenoj studiji, kretala se u opsegu od 2,8 do 4,4, sa prosečnom vrednošću od 3,5 (www.fishbase.org). Za potrebe navedenog istraživanja pretpostavljena je prosečna lipidna frakcija od 0,02, potrebna za izračunavanje PCBs koncentracije u ribama, $C_{fish,0}$ (ng/g) baziranih na $C_{p,0}$ (jednačina 1.11.). Dobijeni rezultati pokazali su značajnu pozitivnu korelaciju sa nivoima jedinjenja direktno izmerenim u tkivima riba (Slika 11.1.). Pored nedostataka realnih podataka o sadržaju lipida, različitih vremenskih perioda i bez prilagođavanja trofičkim nivoima, rezultati dobijeni u okviru prikazane studije sa velikim kredibilitetom su potvrdili da pasivno uzorkovanje sedimenta može biti alternativan, visokoefikasan i relevantan pristup proceni statusa akvatične sredine. Približno isti koncentracioni nivoi polutanata u tkivima različitih vrsta riba (značajno različite mase), detektovani primenom pasivnih uzorkivača, u suprotnosti su sa očekivanom biomagnifikacijom kod riba (prosečna vrednost registrovanih trofičkih nivoa bila je 3,5). Slični zaključci izvedeni su u nekoliko prethodnih studija (Jahnke i sar., 2014; Miega i sar., 2015; Schafer i sar., 2015), ali nisu u potpunosti potkrepljeni argumentima.

Na osnovu svih da sada navedenih činjenica i izvedenih zaključaka, može se sa zadovoljavajućom sigurnošću istaći značaj pasivne metodologije uzorkovanja u domenu monitoringa različitih LOP, kako u sedimentu, tako i u biotskim organizmima svakog akvatičnog sistema. Istraživanjem realizovanim u okviru disertacije, pokazano je da koncentracije organskih polutanata registrovane pasivnim uzorkivačima u sedimentu sa zadovoljavajućom tačnošću prediktuju koncentracione nivoe u pornoj vodi i lipidnom tkivu akvatičnih organizama, što predstavlja osnovu na kojoj bi trebalo dizajnirati buduće monitoring programe. Primena pasivnih uzorkivača naročito se preporučuje kao preliminarana faza monitoringa biote, za jedinjenja čije koncentracije u pornoj vodi dostižu vrednosti bliske AA-EQS. Odnosno, pre kontinualnog praćenja kontaminacije biote, pasivno uzorkovanje je prvo područje koje treba istražiti ako postoji verovatnoća da će EQS vrednosti za biotu biti prekoračane (Miege i sar., 2015).



Slika 11.1. Koncentracije PCBs izmerene u ribama, izvedene na osnovu pasivnog uzorkovanja sedimenata

XII

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

U okviru teze uspešno je realizovana primena savremenih metodologija aktivnog i pasivnog uzorkovanja, priprema i instrumentalna analiza uzoraka sedimenta, definisanje izvora emisije primenom savremenih statističkih alata obrade eksperimentalnih podataka, procena rizika rezultata istraživačkog monitoringa izabranih polutanata. Detektovanje lipofilnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata u sedimentu na deset reprezentativnih lokaliteta regiona srednjeg Podunavlja, kao i određivanje prostornih gradijenata koncentracija u pornoj vodi metodom MR-EPS, sprovedeno je u skladu sa definisanim zadacima, ciljevima i hipotezama doktorske disertacije.

Na osnovu urađenih sveobuhvatnih eksperimenata i analize dobijenih rezultata izvode se sledeći zaključci:

- ❖ Kvantifikovane ukupne koncentracije ispitivanih lipofilnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata u uzorcima sedimenata bile su relativno niske. Dobijeni rezultati su visoko vredne informacije o trenutnom statusu posmatranog rečnog heterogenog sistema. Na lokalitetima u R. Srbiji, kako u ukupnim koncentracionim nivoima, tako i u frakcijama pojedinačnih analita, postoje značajne oscilacije detektovanih koncentracija, delimično uslovljene primarnim izvorima emisije.
- ❖ Dok su tačke uzorkovanja varirale od ruralnih do visoko industrijskih lokaliteta, ukupne izmerene LP&EoP koncentracije u masi sedimenta pokazuju međusobna odstupanja do tri reda veličine – ΣPCBs: **min 0,27 µg/kg - max 36,55 µg/kg**, ΣPAHs: **min 128,27 µg/kg - max 676,85 µg/kg**, ΣOCPs: **min 0,82 µg/kg - max 17,20 µg/kg**, ΣPCDD/Fs: **min 0,016 µg/kg - max 0,211 µg/kg**, ΣPBDEs: **min 0,52 mg/kg - max 31,21 µg/kg**.
- ❖ Rezultati dobijeni kompletnom i sekvencijalnom analitičkom procedurom, pokazuju da se u svim uzorcima sedimenata većina analiziranih, zakonom regulisanih LP&EoP, (oko 99%) nalazi ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012).
- ❖ Prekoračenja maksimalno dozvoljenih koncentracija detektovana su isključivo za DDT i njegove metabolite DDD i DDE. Samo na lokalitetu Ritopek, u neposrednoj blizini aglomeracija Pančevo i Beograd, koncentracije DDT i njegovih metabolita DDD i DDE, prekoračile su zakonom propisane vrednosti - DDT: **9,84 µg/kg** (MDK: 9 µg/kg), DDD: **2,06 µg/kg** (MDK: 2 µg/kg) i DDE: **4,76 µg/kg** (MDK 1 µg/kg). Evaluacija svih kvantifikovanih koncentracionih nivoa LP&EoP izdvaja lokalitet Ritopek kao posebno područje sa visokim stepenom kontaminacije. Izvedeni zaključci u skladu su sa opservacijama Programa Ujedinjenih nacija za životnu sredinu koji je nakon konfliktnih situacija na području Zapadnog Balkana navedeni lokalitet okarakterisao kao „hot spot“.
- ❖ Primenjene multivarijantne tehnike uspešno su modelovale statističke podatke diferencirajući izvore kontaminacije za sve ispitivane polutante. Rezultati Analize glavnih komponenti i Hijerarhijske klaster analize, podržani Kohonenovim neuronskim mrežama, potvrdili su mogućnost primene divergentnih metoda u cilju identifikacije i interpretacije porekla emisije lipofilnih organskih polutanata u

akvatičnom sediment i sposobnost definisanja matrica dobijenih monitoring podacima.

- ❖ Rezultati potencijalne toksičnosti, kao i procene bioloških efekata, ukazuju da sediment rečnog korita srednjeg Podunavlja ima relativno nizak nivo hazardne kontaminacije, sa izuzetkom lokaliteta Ritopek, gde je registrovan srednji nivo toksičnog zagađenja. Procenjen rizik sedimenta po humanu populaciju ingestijom i dermalnim kontaktom pokazuje najveći rizik od kancerogenih ishoda, za sve ispitivane polutante, za vulnerabilne grupe mladih, decu od 5 do 11 godina (ingestija) i adolescente od 12 do 19 godina (dermalni kontakt). Izuzetak su PSDD/Fs i dl-PCBs kod kojih je rizik ispod EPA prihvatljive vrednosti od 10^{-6} . Analiza različitih scenarija pokazala je da sa povećavanjem vremena izloženosti, kao i površine dermalnog kontakta, raste faktor kancerogenog rizika.
- ❖ Primenjen MR-EPS model za procenu biodostupnih koncentracija lipofilnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata u pornoj vodi sedimenta i dostupnih koncentracija u samom sedimentu pokazao je visok stepen efikasnosti pri simulaciji kompleksnih veza prisutnih u heterogenom multikomponentnom sistemu.
- ❖ MR-EPS model uspešno je procenio slobodno rastvorene koncentracije polutanata u pornoj vodi ispod praga od **1 pg/L** (PCB 118), što je veliki izazov tradicionalnim, standardizovanim metodologijama.
- ❖ Koncentracijoni nivoi polutanata detektovani u pornoj vodi u skladu su sa nivoima izmerenim tokom JDS3 pasivnim uzorkovanjem površinskih slojeva vode, sa očekivano slabijom korelacijom kod supstanci sa višim K_{ow} .
- ❖ Modelovanjem kompleksnih veza prisutnih u akvatičnoj sredini MR-EPS je dao dobru predikciju koncentracionih nivoa analiziranih polutanata u lipidnom tkivu riba. Procenjene koncentracije polihlorovanih bifenila bile su u korelaciji sa koncentracionim nivoima detektovanim u realnim uzorcima riba, u rečnoj vodi Dunava, ispitivanih u studiji sprovedenoj tokom istog vremenskom periodu.
- ❖ Modelom dobijene vrednosti koncentracija devet reprezentativni prioriternih polutanata u bioti i vodi, samo su kod fluorantena (\max_{biota} : 71 ng/L i \max_{voda} : 13 ng/L) pokazale prekoračenja AA-EQS za biotu i AA-EQS za vodu i kod benzo[a]pirena (\max_{biota} : 15 ng/L) za biotu.
- ❖ Istraživanja realizovana u okviru teze potvrdila su visok stepen efektivnosti alternativne *low-cost* metodologije pasivnog uzorkovanja sedimenta u domenu utvrđivanja sudbine, bioakumulacije i toksičnosti lipofilnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata u kompleksnom biotskom i abiotskom matriksu akvatične sredine.
- ❖ Rezultati istraživanja potvrđuju koncenzus da slobodne rastvorene koncentracije LP&EoP u pornoj vodi: (i) mogu se izmeriti pasivnim uzorkovačima, (ii) mogu da obezbede inoviranu osnovu za rezumevanje mehanizama koji su neophodni za modelovanje sudbine i transporta jedinjenja u sistemu voda-sediment-biotski matriks; (iii) mogu da olakšaju korelisanje stepena ekspozicije sa bioakumulacijom i toksičnošću; (iv) mogu da doprinesu unapređenju procene rizika i strategije upravljanja kontaminiranih vodnih sistema i sedimenata.

Na osnovu izvedenih eksperimenata, prezentovanih i diskutovanih rezultata i sublimiranih zaključaka, smatra se da je originalan naučni doprinos doktorske disertacije odgovor na ranije postavljena pitanja:

- I. Alternativnim metodologijama uzorkovanja i analize kontaminiranih sedimenta mogu da se unaprede postojeće propisane smerenice monitoringa
- II. Polutanti prisutni u sedimentu predstavljaju rizik po bentosne, akvatične organizme i humanu populaciju i u tom domenu moguće ih je pratiti primenom alternativnih *low-cost* metodologija
- III. Za određena jedinjenja iz grupe lipofilnih perzistentnih i emergentnih organskih polutanata postoje indikatori kritične bioakumulacije u vodi Dunava.
- IV. Postojeći i potencijalni remediacioni pristupi mogu biti optimizovani primenom alternativnih *low-cost* metodologija uzorkovanja

Teorijski i eksperimentalno-istraživački rad u okviru doktorske disertacije, otvara nova istraživačka polja:

- ❖ Analizu primenjenog sorpcionog medijuma pasivnog uzorkivača za širi spektar kontaminanata prisutnih u sedimentu rečnog sliva Podunavlja. Standardizovane metode i regulatorni mehanizmi zahtevaju mnogo širu listu targetiranih jedinjenja.
- ❖ Pripremu sorpcionog medijuma i konstruktivnih elemenata pasivnog uzorkivača za komercijalnu upotrebu.
- ❖ Za režim ravnotežnog pasivnog zorkovanja, glavni izvor greške najčešće se povezuje sa K_{pw} . Konsekventno, navedeni parametar je potrebno determinisati sa većom tačnošću i preciznošću, kao i utvrditi njegovu zavisnost od ambijentalnih parametara.
- ❖ Potrebno je stepen pouzdanosti i kontrolu kvaliteta pratećih instrumentalnih analiza, primeniti i za, za sada, vrlo robusnu QA/QC metodologiju pasivnog uzorkovanja.

XIII

LITERATURA

Abdollahia S., Raoufia Z., Faghria I., Savaria A., Nikpourb Y., Mansouria A. (2013) Contamination levels and spatial distributions of heavy metals and PAHs in surface sediment of Imam Khomeini Port, Persian Gulf, Iran. *Marine Pollution Bulletin* 71: 336-345.

Aboul-Kassim T.A.T., Simoneit B.R.T (2001) *The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant-Solid Phase Interactions Mechanism, Chemistry and Modeling*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5 (E).

Ahn M.Y., Filley T.R., Jafvert C.T., Nies L., Hua I. (2006) Birnessite mediated debromination of decabromodiphenyl ether, *Chemosphere* 64: 1801-1807.

Alagić S. i Urošević S. (2010). Organobromni usporivači gorenja - supstance nepoželjne za zaštitu materijala od dejstva vatre. *Zaštita materijala* 51(1):43-49.

Ali U., Bajwa A., Jamshed M., Chaudhry I., Jamshed M., Chaudhry I., i sar. (2016) Significance of black carbon in the sediment-water partitioning of organochlorine pesticides (OCPs) in the Indus River, Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 126: 177-185.

Alexander M. (2000) Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology* 34: 4259-4265.

Anderson D.R. i Fisher R. (2002) Sources of dioxins in the United Kingdom: The steel industry and other sources. *Chemosphere* 46 (3): 371-381.

Aries E., Anderson D.R., Fisher R., Fray T.A., Hemfrey D. (2006) PCDD/F and "dioxin-like" PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK. *Chemosphere* 65 (9): 1470-1480.

ATSDR. 1998. Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-dioxins. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104.pdf> (preuzeto: 12.02.2019.)

Assefa A.T., Tysklind M., Sobek A., Sundqvist K.L., Geladi P., Wiberg K. (2014) Assessment of PCDD/F source contributions in Baltic Sea sediment core records, *Environ Sci Technol.* 48(16): 9531-9.

Azid A., Juahir H., Toriman M.E., Kamarudin M.K.A., Saudi A.S.M., Hasnam S.N.C., Aziz N.A.A., Azaman F., Latif M.T., Zainuddin S.F.M., Osman M.R., Yamin M. (2014) Prediction of the Level of Air Pollution Using Principal Component Analysis and Artificial Neural Network Techniques: a Case Study in Malaysia. *Water, Air, & Soil Pollution* 225: 2063.

Baba T., Ito S., Yuasa M., Yoshioka E., Miyashit C., Araki A., Sasakie S., Kobayashi S., Kajiwara J., Hori T., Kato S., Kishi R. (2018) Association of prenatal exposure to PCDD/Fs and PCBs with maternal and infant thyroid hormones: The Hokkaido Study on Environment and Children's Health. *Science of The Total Environment* 615: 1239-1246.

Barber J., Sweetman A., Jones K. (2005) Hexachlorobenzene - Sources, environmental fate and risk characterisation, *Euro chlor, Science Dossiers*, 1-120.

Barhoumi B., Beldean-Galea M.S., Al-Rawabdeh A.M. , Roba C., Martonos I.M., Bălc R., Kahlaoui M., Touil S., Tedetti M., Driss M.R., Baciu C. (2019) Occurrence, distribution and ecological risk of trace metals and organic pollutants in surface sediments from a

Southeastern European river (Someșu Mic River, Romania). *Sci. Total Environ.* 660:660-676.

Baumard P., Budzinski H., Garrigues P. (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17: 765–776.

Beard J. (2006) DDT and human health. *Science of The Total Environment* 355(1–3): 78-89.

Beškoski V., Takemine S., Nakano T., Slavković-Beškoski L., Gojgić-Cvijović G., Ilić M., Miletić S., Vrvić M. (2013) Perfluorinated compounds in sediment samples from the wastewater canal of Pancevo (Serbia) industrial area. *Chemosphere* 91: 1408-1415.

Bjurlid F., Roos A., Jogsten I.E., Hagberg J. (2018) Temporal trends of PBDD/Fs, PCDD/Fs, PBDEs and PCBs in ringed seals from the Baltic Sea (*Pusa hispida botnica*) between 1974 and 2015. *Science of The Total Environment* 616–617: 1374-1383.

Bornman M., Delpont R., Farías P., Aneck-Hahn N., Patricka S., Millar R., De Jager C. (2018) Alterations in male reproductive hormones in relation to environmental DDT exposure. *Environment International* 113: 281-289.

Bortey-Sam N., Ikenaka Y., Akoto O., Nakayama S.M., Asante K.A., Baidoo E., Obirikorang C., Saengtienchai A., Isoda N., Nimako C., Mizukaw H., Ishizuka M. (2017) Oxidative stress and respiratory symptoms due to human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Kumasi, Ghana. *Environmental Pollution* 228: 311-320.

Braune B.M., Outridge P.M., Fisk A.T., Muir D., Helm P.A., Hobbs P.F., Hoekstra F., Kuzyk Z.A., Kwan M., Letcher R.J., Lockhart W.L., Norstrom R.J., Stern G.A., Stirling I. (2005) Persistent organic pollutants and mercury in marine biota of the Canadian Arctic: An overview of spatial and temporal trends. *Science of The Total Environment* 351–352: 4-56.

Brborić M., Vrana B., Radonić J., Vojinović Miloradov M., Turk Sekulić M. (2019) Spatial distribution of PAHs in riverbed sediments of the Danube River in Serbia: Anthropogenic and natural sources. *J. Serb. Chem. Soc.* 84(12):1439–1453.

Bucheli T.D., Gustafsson O. (2003) Soot sorption of non-ortho and ortho substituted PCBs. *Chemosphere* 53: 515-522.

Cam C., Nigogosyan G. (1963) Acquired toxic porphyria cutanea tarda due to hexachlorobenzene: report of 348 cases caused by this fungicide. *Journal of the American Medical Association* 183: 88-91.

Caspersen I.H., Knutsen H.K., Brantsæter A.L., Haugen M., Alexander J., Meltzer H.M., Kvaalem HE (2013) Dietary exposure to dioxins and PCBs in a large cohort of pregnant women: results from the Norwegian Mother and Child Cohort Study (MoBa). *Environment International* 59: 398-407.

Chen S.J., Gao X.J., Mai B.X., Chen Z.M., Luo X.J., Sheng G.Y., Fu J.M., Zeng E.Y. (2006) Polybrominated diphenyl ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta: levels, distribution and potential hydrodynamic influence. *Environ. Pollut.* 144: 951-957.

Chen Y., Zhu L., Zhou R. (2007) Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. *Journal of Hazardous Materials* 141: 148-55.

Chen C.W. i Chen C.F. (2011) Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.* 63: 417-423.

Chen C.F., Chen C.W., Dong C.D., Kao C.M. (2013) Assessment of toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Science of the Total Environment* 463-464:1174-1181.

Chen Y., Jia R., Yang S. (2015) Distribution and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water Dissolved Phase, Suspended Particulate Matter and Sediment from Weihe River in Northwest China. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12: 14148-14163.

Cheng, J.O., Ko F.C (2018) Occurrence of PBDEs in surface sediments of metropolitan rivers: Sources, distribution pattern, and risk assessment. *Science of the Total Environment* 637-638: 1578-1585.

Cheung K.C., Leung H.M., Kong K.Y., Wong M.H. (2007) Residual levels of DDT and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment. *Chemosphere* 66 (3): 460-468.

Chokwe T., Okonkwo O., Sibali L., Mporetji S. (2016) Occurrence and distribution pattern of Alkylphenol Ethoxylates and brominated flame retardants in sediment samples from Vaal River, South Africa. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 97: 353-358.

Chovanec A., Vogel W.R., Lorbeer G., Hanus-Ilmar A., Seif P. (1994) Chlorinated organic compounds, PAHs, and heavy metals in sediments and aquatic mosses of two upper Austrian rivers. *Chemosphere* 29: 2117-2133.

Conis E. (2010) Debating the health effects of DDT: Thomas Jukes, Charles Wurster, and the fate of an environmental pollutant. *Public Health Rep.* 125: 337-342.

Corsolini S., Loganathan B., Lam P.K.S. (2011) Contamination Profile and temporal trend of POPs in Antarctic biota. *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*, Taylor & Francis, Boca Raton.

Covaci A., Gheorghe A., Hulea O., Schepens P. (2006) Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. *Environ Pollut.* 140(1): 136-49.

Crnković D.M., Crnković N.S., Filipović A.J., Rajaković L.V., Perić-Grujić A.A., Ristić M.D. (2008) Danube and Sava river sediment monitoring in Belgrade and its surroundings. *J. Environ. Sci. Health* 43: 1353-1360

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

CSQG (2001) Canadian sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life, Summary tables (https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf (preuzeto: 06.08.2019).

Curtean-Bănăduc A., Burcea A., Bănăduc D. (2016) Persistent organic pollutants general considerations. The impact of persistent organic pollutants on freshwater ecosystems and human health / ed. by Curtean-Bănăduc Angela.-Sibiu: Editura Universităţii "Lucian Blaga" din Sibiu, ISBN 978-606-12-1412-9.

Cuypers C., Pancras T., Grotenhuis T., Rulkens W. (2002) The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-[beta]-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere* 46: 1235-1245.

Čonka K., Chovancová J., Stachová Sejáková Z., Dömötörövá M., Fabišiková A., Drobná B., Kočan A. (2014) PCDDs, PCDFs, PCBs and OCPs in sediments from selected areas in the Slovak Republic. *Chemosphere* 98:37-43.

Dalmacija M. Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Srbija, 2010.

De Wit C. (2002) An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46: 583-624.

Deutsch, K., Leroy, D., Belpaire, C., den Haan, K., Vrana, B., i sar. (2014) Guidance document no. 32 on biota monitoring (the implementation of EQS biota) under the water framework directive. Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2014 - 083.

Domingo J., Rovira J., Nadala M., Schuhmacher M. (2017) High cancer risks by exposure to PCDD/Fs in the neighborhood of an Integrated Waste Management Facility. *Science of The Total Environment* 607–608: 63-68.

D'Silva K., Fernandes A., Rose M. (2004) Brominated organic micropollutants - Igniting the flame retardant issue. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 34(2): 141-207.

DSKRE (2013) Dunav-Srbija, Razvoj kapije ka Evropi, Izazovi i šanse, Rezime. Evropska agencija za rekonstrukciju, <http://www.docdatabase.net/more-dunav-srbija-razvoj-kapije-ka-evropi-850406.html> (preuzeto: 08.09.2018.)

Dunnick J.K., Morgan D.L., Elmorec S.A., Gerrish K., Pandiri A., Ton T.V., Shockley K.R., Merrick B.A. (2017) Tetrabromobisphenol A activates the hepatic interferon pathway in rats. *Toxicology Letters* 266: 32-41.

Edokpayi J., Odiyo J., Popoola O., Msagati T. (2016) Determination and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rivers, Sediments and Wastewater Effluents in Vhembe District, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 13: 387.

Eljarrat E., De La Cal A., Larrazabal D., Fabrellas B., Fernandez-Alba A.R., Borrull F., Marce R.M., Barcelo D. (2002) Occurrence of polybrominated diphenylethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain. *Environ. Pollut.*, 136: 493-501.

Ene A., Bogdevich O., Sion A. (2012) Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania. *Science of the Total Environment* 439: 76–86.

EU WFD (2013) Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, *Off. J. Eur. Union*, L226 :1-17.

European Flame Retardants Association (EFRA). Introduction of flame retardants; 2006. <http://www.cefic-efra.com>. (Preuzeto: 10.06.2019.)

Evropska komisija (2012) Commission Staff Working Document, European Overview (1/2) Accompanying the Document: "Report From the Commission to the European Parliament and the Council on the Implementation of the Water Framework Directive (2000/60/EC) River Basin Management Plans".

Evropska komisija (2013) The Core Network Corridors. Trans European Transport Network. https://ec.europa.eu/transport/infrastructure/tentec/tentec-portal/site/brochures_images/b1_2013_brochure_lowres.pdf. (Preuzeto: 10.08.2019.)

FCSRAC, Federal Contaminated Site- Risk Assessment in Canada. Supplemental guidance on human health. Risk assessment of contaminated sediments: direct contact pathway. 2017. (http://publications.gc.ca/collections/collection_2018/sc-hc/H144-41-2017-eng.pdf (preuzeto:15.06.2019.).

Fisher A., Walker M., Powell P. (2005) DDT and DDE: Sources of Exposure and How to Avoid Them. University of Nevada, <https://www.unce.unr.edu/publications/files/nr/2003/sp0316.pdf> (preuzeto: 15.03.2019.)

Fisk P.R., Girling A.E., Wildey R.J. (2003) Prioritisation of Flame Retardants for Environmental Risk Assessment. Produced for Environment Agency, United Kingdom.

Fliedner A., Rüdell H., Lohmann N., Buchmeier G., Koschorreck J. (2018) Biota monitoring under the Water Framework Directive: On tissue choice and fish species selection. *Environmental Pollution* 235: 129-140.

Gao Q., Edo M., Larsson S., Collina E., Rudolfsson M., Gallina M., Oluwoye I., Altarawneh M., Dlugogorski B., Jansson S. (2017) Formation of PCDDs and PCDFs in the torrefaction of biomass with different chemical composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 123: 126-133.

Geeraerts C., Belpaire C. (2010) The effects of contaminants in European eel: a review. *Ecotoxicology* 19(2): 239-66.

Ghosal D, Ghosh S., Dutta T.K., Ahn Y. (2016) Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Front Microbiol.* 7: 1369.

Giari L., Guerranti C., Perra G., Lanzoni M., Fano E.A., Castaldelli G. (2015) Occurrence of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid and histopathology in eels from north Italian waters. *Chemosphere* 118: 117-23.

Gilbert E., Dodoo D.K., Okai-Sam F., Essuman K., Quagraine E.K. (2006) Characterization and Source Assessment of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments of the Fosu Lagoon, Ghana. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 41 (12): 2747-2775.

Giuliani S., Piazza R., El Moumni B., Polo F.P., Vecchiato M., Romano S., Zambon S., Frignani M., Bellucci L.G. (2015) Recognizing different impacts of human and natural sources on the spatial distribution and temporal trends of PAHs and PCBs (including PCB-11) in sediments of the Nador Lagoon (Morocco). *Science of the Total Environment* 526: 346-357.

Gocht T., Barth J., Epp M., Jochmann M., Blessinga M., Schmidt T., Grathwohl P. (2007) Indications for pedogenic formation of perylene in a terrestrial soil profile: Depth distribution and first results from stable carbon isotope ratios. *Applied Geochemistry* 22: 2652-2663.

Golding C.J., Gobas F., Birch G.E. (2008) A fugacity approach for assessing the bioaccumulation of hydrophobic organic compounds from estuarine sediment. *Environ Toxicol Chem* 27: 1047-1054.

Gong P., Wang X., Sheng J., Yao T. (2010) Variations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere of the Tibetan Plateau: Role of the monsoon system, *Atmos. Environ.* 44: 2518- 2523.

Grad Novi Sad, 2017- Izveštaj kvaliteta vode javnih kupališta, <http://www.izjzv.org.rs/?lng=lat&link=2-12> (preuzeto: 21.04.2019.).

Grgić M., Procena remedijacionog potencijala sedimenta zagađenog prioritetnim organskim zagađujućim materijama, Doktorska teza, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2019.

Gržetić I., Ghariani R.H.A. (2008) Potential health risk assessment for soil heavy metal contamination in the central zone of Belgrade (Serbia). *Journal of the Serbian Chemical Society* 73: 923-934.

Gryglewicz G., Rutkowski P., Yperman J. (2002) Characterization of sulfur compounds in supercritical coal extracts by gas chromatography-mass spectrometry. *Fuel Processing Technology* 77-78: 167-172.

Gschwend P.M., MacFarlane J.K., Reible D.D., Lu X., Hawthorne S.B., Nakles D.V., Thompson T. (2011) Comparison of polymeric samplers for accurately assessing PCBs in porewaters. *Environ Toxicol Chem* 30: 1288-1296.

Hair J., Black W., Babin B., Anderson R. (2010) *Multivariate Data Analysis* Seventh Edition, Pearson Prentice Hall.

He J., Robrock K.R., Alvarez-Cohen L. (2006) Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), *Environmental Science & Technology* 40 (14):4429–4434.

He X., Pang Y., Song X., Chen B., Feng Z., Ma Y. (2014) Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin* 80: 52–58.

Herbstman J., Mall J. (2014) Developmental Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers and Neurodevelopment. *Curr Environ Health Rep.* 1(2): 101–112.

Herzke D., Anker-Nilssen T., Nost TH, Gotsch A., Christensen Dalsgaard S., Langset M., Fangel K., Koelmans A.A. (2016) Negligible Impact of Ingested Microplastics on Tissue Concentrations of Persistent Organic Pollutants in Northern Fulmars off Coastal Norway. *Environ Science and Technology* 50(4): 1924-33.

Hilscherova K., Dusek L., Kubik V. I sar. (2007) Redistribution of organic pollutants in river sediments and alluvial soils related to major floods. *J Soils Sediments* 7: 167–177.

Hloušková V., Lanková D., Kalachová K., Hrádková P., Poustka J., Hajšlová J., Pulkrabová J. (2014) Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in sediments from the Czech aquatic ecosystem. *Science of the Total Environment* 470–471: 407–416.

Hofman J., Rhodes A., Semple K.T. (2008) Fate and behaviour of phenanthrene in the natural and artificial soils. *Environmental Pollution* 152: 468-475.

Hong Y.W., Yuan D.X., Lin Q.M., Yang T.L. (2008) Accumulation and biodegradation of phenanthrene and fluoranthene by the algae enriched from a mangrove aquatic ecosystem. *Marine Pollution Bulletin* 56 (8):1400-1405.

Hong S.H., Shim W.J., Han G.M., Ha S.J., Jang M., Rani M., Hong S., Yeo G.Y. (2014) Levels and profiles of persistent organic pollutants in resident and migratory birds from an urbanized coastal region of South Korea. *Science of The Total Environment* 470–471: 1463-1470.

Hu G., Xu Z., Dai J., Mai B., Cao H., Wang J., Shi Z., Xu M. (2010) Distribution of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenylethane in surface sediments from Fuhe River and Baiyangdian Lake, North China. *Journal of Environmental Sciences* 22 (12): 1833-1839.

Hu N., Shi X., Liu J., Huang P., Liu Y., Liu Y. (2011) Concentrations and possible sources of PAHs in sediments from Bohai Bay and adjacent shelf. *Environmental Earth Sciences* 60: 1771-1782.

Hussain K., Rahman M., Prakash A., Hoque R. R. (2015) Street dust bound PAHs, carbon and heavy metals in Guwahati city –Seasonality, toxicity and sources. *Sustainable Cities and Society* 19: 17–25.

Irwin R.J., Mouwerik M.V., Stevens L., Seese M.D., Basham W. (1997a) Environmental contaminants encyclopedia- Acenaphthylene entry. National park service water resources divisions, Water operations branch. Fort Collins, Colorado.

Irwin R.J., Mouwerik M.V., Stevens L., Seese M.D., Basham W. (1997b) Environmental contaminants encyclopedia- Biphenyl entry. National park service water resources divisions, Water operations branch. Fort Collins, Colorado.

Izveštaj o strateškoj proceni uticaja na životnu sredinu izmena i dopuna regionalnog prostornog plana administrativnog područja Grada Beograda, 2011 (http://195.222.96.93//rapp_mape/123/SPU_RPP_AP_Beograda.pdf) (preuzeto: 19.02.2018.).

Jafarabadi A.R., Bakhtiari A.R., Aliabadian M., Laetitia H., Yap C.K. (2018) First report of bioaccumulation and bioconcentration of aliphatic hydrocarbons (AHs) and persistent organic pollutants (PAHs, PCBs and PCNs) and their effects on alcyonacea and scleractinian corals and their endosymbiotic algae from the Persian Gulf, Iran: Inter and intra-species differences. *Science of The Total Environment*, 627: 141-157.

Jahnke A., Mayer P., Mc Lachlan M.S. (2012) Sensitive equilibrium sampling to study polychlorinated biphenyl disposition in Baltic Sea sediment. *Environ. Sci. Technol.* 46: 10114-10122.

Jahnke A., MacLeod M., Wickstrom H., Mayer P. (2014) Equilibrium sampling to determine the thermodynamic potential for bioaccumulation of persistent organic pollutants from sediment. *Environ. Sci. Technol.* 48: 11352–11359.

Janković S., Čurčić M., Radičević T., Stefanović S., Lenhardt M., Durgo K., Antonijević B. (2011) Non-dioxin-like PCBs in ten different fish species from the Danube river in Serbia. *Environ. Monit. Assess.*, 181: 153-163.

Jiang Y., Wang X., Zhu K., Wu M., Sheng G., Fu, J. (2010) Occurrence, compositional profiles and possible sources of polybrominated diphenyl ethers in urban soils of Shanghai, China. *Chemosphere* 80: 131–136.

Joint Danube Survey 2-JDS2, Final Scientific Report, 2007 (Preuzeto: 01.11.2018.)

Jonker M.T.O., Koelmans A.A. (2002) Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment mechanistic considerations. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3725-3734.

Jurgens M.D., Chaemfa C., Hughes D., Johnson A.C., Jones K.C. (2015) PCB and organochlorine pesticide burden in eels in the lower Thames River (UK). *Chemosphere* 118: 103-11.

Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13: 241–248.

Karlsson S., Meili M., Bergström U. (2002) Bioaccumulation factors in aquatic ecosystems- A critical review. Studsvik Eco & Safety AB, Stockholm Sweden.

Khoshnood Z. (2017) Effect of environmental pollution on fish: a short review. *Transilvania Review of Systematical and Ecological Research* 19 (1): 29-61.

Kelly B.C., Gobas F.A.P.C, McLachlan M.S. (2004) Intestinal absorption and biomagnification of organic contaminants in fish, wildlife, and humans. *Environ Toxicol Chem* 23: 2324–2336.

Keiter S., Grund S., Van Bavel B., Hagberg J., Engwall M., Kammann U., Klempt M., Manz W., Olsman H., Braunbeck T., Hollert H. (2008) Activities and identification of aryl hydrocarbon receptor agonists in sediments from the Danube River. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390: 2009–2019.

Klanova J., Cupr P., Barakova D., Seda Z., Andel P., Holoubek I. (2009) Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites? *Environmental Pollution* 157(12): 3248-3254.

Ko F.C., Sanford L.P., Baker J.E. (2003) Internal recycling of particle reactive organic chemicals in the Chesapeake Bay water column. *Marine Chemistry* 1968: 1-14.

Kohonen T. (2001) *Self-organizing maps*, Springer, Berlin.

Kováčička J., Antoš V., Micalizzi G., Dresler S., Hrabák P., Mondello L. (2018) Accumulation and toxicity of organochlorines in green microalgae. *Journal of Hazardous Materials* 347: 168-175.

Krčmar D., Uticaj promene fizičko- hemijskih uslova i odabranih tretmana na mobilnost metala u sistemu sediment voda, Doktorska teza, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2010.

Kukučka P., Audy O., Kohoutek J., Holt E., Kalábová T., Holoubek I., Klánová, J. (2015) Source identification, spatio-temporal distribution and ecological risk of persistent organic pollutants in sediments from the upper Danube catchment. *Chemosphere* 138: 777–783.

La Guardia M.J., Hale R.C., Harvey E. (2006). Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 40: 6247–6254.

Lammel G., Klánová J., Kohoutek J., Prokes R., Ries L., Stohl A. (2009) Observation and origin of organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in the free troposphere over central Europe. *Environmental Pollution* 157(12): 3264-3271.

Lavandier R., Quinete N., Hauser-Davis R.A., Dias P.S., Taniguchi S., Montone R., Moreira I. (2013) Polychlorinated biphenyls (PCBs) and Polybrominated Diphenyl ethers (PBDEs) in three fish species from an estuary in the southeastern coast of Brazil. *Chemosphere* 90: 2435-2443.

Lawal A.T. (2017) Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environmental Science* 3: 1339841.

Lee, D.H., Steffes, M.W., Sjödin, A., Jones, R.S., Needham, L.L., Jacobs, D.R. (2010) Low dose of some persistent organic pollutants predicts type 2 diabetes: a nested case-control study. *Environmental Health Perspectives* 118:1235–1242.

Lee I.S., Kim K.S., Kim S.J., Yoon J.H., Choi K.H., Choi S.-D., Oh J.E., (2012) Evaluation of mono- to deca-brominated diphenyl ethers in riverine sediment of Korea with special reference to the debromination of DeBDE209. *Sci Total Environ.* 15, 432: 128-34.

Li J., Zhang G., Li X.D., Qi S.H., Liu G.Q., Peng X.Z., (2006) Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China, *Sci. Total Environ.* 355:145-155.

Li Y., Lin T., Qin Y., Zhang L., Guo Z. (2013) Distribution and sources of organochlorine pesticides in sediments of the Xiangjiang River, south-central China. *Environ Monit Assess.* 185 (11): 8861-71.

Li P., Wang Y., Huang W., Yao H., Xue B., Xu Y. (2014) Sixty-year sedimentary record of DDT, HCHs, CHLs and endosulfan from emerging development gulfs: a case study in the Beibu Gulf, South China Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 92: 23–29.

Li J., Dong H., Zhang D., Han B., Zhu C., Liu S., Liu X., Ma Q., Li X. (2015) Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China. *Marine Pollution Bulletin* 96:485–490.

Li X., Tian Y., Zhang Y., Ben Y., Lv Q. (2017) Accumulation of polybrominated diphenyl ethers in breast milk of women from an e-waste recycling center in China. *Journal of Environmental Sciences* 52: 305-313.

Liska I., Slobodnik J., Wagner F. (2008) Joint Danube Survey 2. Final Scientific Report, ICPDR-International Commission for the Protection of the Danube River, Vienna.

Liska I., Wagner F., Sengl M., Deutsch K., Slobodník J. (2015) Joint Danube Survey 3 – A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality 978-3-200-03795-3, ICPDR-International Commission for the Protection of the Danube River, Vienna Austria.

Liu C.W., Lin K.H., Kuo Y.M. (2003) Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a Blackfoot disease area in Taiwan. *Science of the Total Environment* 313: 77-89.

Liu M., Cheng S.B., Ou D.N., Yang Y., Liu H.L., Hou L.J., Gao L., Xu S.Y. (2008) Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China. *Environment Pollution* 156: 168–173.

Long E.R., MacDonald D.D., Severn C.G., Hong C.B. (2000) Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines. *Environ. Toxicol. Chem.* 19 (10): 2598-2601.

Long E.R., Ingersoll C.G., Macdonald D.D. (2006) Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 40(6):1726-1736.

Loos R., Locoro G., Contini S. (2010) Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. *Water research* 44: 2325– 2335.

Lu S., Tan Z., Jiang Y., Wu D., Zhang J., Zhou J., Lin X. (2018) Hexabromocyclododecanes in breast milk from residents in Shenzhen, China: Implications for infant exposure. *Science of The Total Environment* 622–623: 1090-1097.

Luna A., Silva A., Alves E., Rocha R., Limaac I., Gois J. (2017) Evaluation of chemometric methodologies for the classification of *Coffea canephora* cultivars via FTNIR spectroscopy and direct sample analysis. *Analytical Methods* 9: 4255–4260.

Lv J., Zhang J., Zhao X., Zhou C., Guo C., Luo Y., Meng W., Zou G., Xu J. (2015) Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of Liaohe River: levels, spatial and temporal distribution, possible sources, and inventory. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (6): 4256–4264.

Macleod C.J.A., Semple K.T. (2003) Sequential extraction of low concentrations of pyrene and formation of non-extractable residues in sterile and non-sterile soils. *Soil Biology & Biochemistry* 35: 1443-1450.

Malik A., Ojha P., Singh K.P. (2009) Levels and distribution of persistent organochlorinepesticide residues in water and sediments of Gomti River (India)—A tributary of the Ganges River. *Environmental Monitoring and Assessment* 148(1-4): 421-35.

Maliszewska Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A. (2009) Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study. *Science of the Total Environment* 407: 3746–53.

Matache M.L., Hura C., David I.G. (2016) Non-invasive Monitoring of Organohalogen Compounds in Eggshells and Feathers of Birds from the Lower Prut Floodplain Natural Park in Romania. *Procedia Environmental Sciences* 32: 49-58.

Mayer P., Vaes W.H.J., Wijnker F., Legierse K.C.H.M., Kraaij R., Tolls J., Hermens J.L.M. (2000) Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid phase microextraction fibers. *Environ Sci Technol* 34:5177–5183.

Mayer P., Parkerton T.F., Adams R.G., Cargill J.G., Gan J., Gouin T., Gschwend P.M., Hawthorne S.B., Helm P., Witt G., You J., Escher B.I. (2013) Passive sampling methods for contaminated sediments: scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations, *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 10: 197-209.

Mermillod-Blondin F., Foulquier A., Gilbert F., Navel S., Montuelle B., Bellvert F., Comte G., Grossi V., Fourel F., Lecuyer C., Simon L. (2013) Benzo(a)pyrene inhibits the role of the bioturbator *Tubifex tubifex* in river sediment biogeochemistry. *Science of the Total Environment* 450–451: 230-241.

Miege C., Mazzella N., Allan I., Dulio V., Smedes F., Tixier C., Vermeirssen E., Brant J., O'Toole S., Budzinski H., Ghestem J., Staub P., Lardy-Fontan S., Gonzalez J., Coquery M., Vrana B. (2015) Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8: 20–26.

Mihajlović I. Dry and wet deposition processes as a source of organophosphate flame retardants (OFR) in soils, *Doktorska teza, Universität Osnabrück, Nemačka, 2012.*

Milic N., Spanik I., Radonic J., Turk-Sekulic M., Grujic N., Vyviurska O., Milanovic M., Sremacki M., Vojinovic-Miloradov M. (2014) Screening Analyses of Wastewater and Danube Surface Water in Novi Sad Locality, Serbia. *FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN* 23 (2): 372-377.

Milow C., Mackintosh S., Lewison R., Dodder N., Hoh E. (2015) Identifying Bioaccumulative Halogenated Organic Compounds Using a Nontargeted Analytical Approach: Seabirds as Sentinels. *PLOS ONE*, DOI:10.1371/journal.pone.0127205.

Miljković Đ., Stepanović M., Đerčan B. (2011) Quaternary sediments and their economic significance. *Zbornik radova Departmana za geografiju, turizam i hotelijerstvo* 40. UDK: 553.04.

Ministarstvo zaštite životne sredine R. Srbije, 2017; <https://www.ekologija.gov.rs/nedopustivo-je-da-se-u-srbiji-preciscava-samo-8-otpadnih-voda/> (Preuzeto: 01.12.2019.)

Mitra S., Corsolini S., Pozo K., Audy O., Sarkar S.K., Biswas J.K. (2019) Characterization, source identification and risk associated with polyaromatic and chlorinated organic contaminants (PAHs, PCBs, PCBzs and OCPs) in the surface sediments of Hooghly estuary, India. *Chemosphere* 221:154-165.

Naile J.E., Khim J.S., Wang T., Wan Y., Luo W., Hu W., Jiao W., Park J., Ryu J., Hong S.P., Lu Y., Giesy J. (2011) Sources and distribution of polychlorinated-dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans in soil and sediment from the Yellow Sea region of China and Korea. *Environmental Pollution* 159. 907-917.

National Research Council 2003. *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications*. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/10523>.

Net S., El-Osmani R., Prygiel E., Rabodonirina S., Dumoulin D., Ouddane B. (2015) Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France. *Journal of Geochemical Exploration* 148: 181–188.

NORMAN, 2017. Network of Reference Laboratories, Research Centres and Related Organisations for Monitoring of Emerging Environmental Substances. <www.norman-network.net>

Okay O.S., Karacık B., Basak S., Henkelmann B., Bernhoft S., Schramm K.-W. (2009) PCB and PCDD/F in sediments and mussels of the Istanbul strait (Turkey). *Chemosphere* 76: 159-166.

Olutona G., Oyekunle J., Ogunfowokan A., Fatoki O. (2017) Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Water from Asunle Stream, Ile-Ife, Nigeria. *Toxics* 5:13; doi:10.3390/toxics5020013.

Othman H.B., Lanouguère E., Got P., Hlaili A.S., Leboulanger C. (2018) Structural and functional responses of coastal marine phytoplankton communities to PAH mixtures. *Chemosphere* 209: 908-919.

Pandey B., Agrawal M., Singh S. (2014) Assessment of air pollution around coal mining area: Emphasizing on spatial distributions, seasonal variations and heavy metals, using cluster and principal component analysis. *Atmospheric Pollution Research* 5: 79-86.

Paunović M., Csányi B., Simić V., Đikanović V., Petrović A., Miljanović B., Atanacković (2010) Community structure of the aquatic macroinvertebrates of the Danube river and its main tributaries in Derbia. *The Danube in Serbia the results of national program of the second Joint Danube Survey 2007 Chapter 11.*

Perra G., Pozo K., Guerranti C., Lazzeri D., Volpi V., Corsolini S., Focardi S. (2011) Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in superficial sediment from 15 Italian marine protected areas (MPA). *Marine Pollution Bulletin* 62: 874–877.

Persson N.J., Bucheli T.D., Gustafsson O., Broman D., Naes K., Ishaq R., Zebühr Y. (2005) Testing common sediment-porewater distribution models for their ability to predict dissolved concentrations of POPs in The Grenlandsfjords, Norway. *Chemosphere* 59(10):1475-85.

Pico Y., Alfarham A., Barceló D. (2017) Analysis of emerging contaminants and nanomaterials in plant materials following uptake from soils. *Trends in Analytical Chemistry* 94: 173-189.

Popović N., Ekološka analiza zajednica slatkovodnih makrobeskičmenjaka tri tipa tekućih voda na području Beograda. *Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu biološki fakultet, Beograd, Srbija, 2014.*

Prabhukumar G., Pagilla K. (2011) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Runoff Sources, Sinks and Treatment: A Review, Department of Civil, Architectural & Environmental Engineering Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, 1-15.

Prange J.A., Gaus C., Weber R., Papke O., Muller J.F. (2003) Assessing forest fire as a potential PCDD/F source in Queensland, Australia. *Environmental Science and Technology* 37(19): 4325-4329.

Prica M., Efekti primene različitih postupaka remedijacije na imobilizaciju teških metala u sedimentu, *Doktorska teza, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2009.*

Prokeš R., Vrana B., Komprdová K., Klánová J. (2012) Annual dynamics of persistent organic pollutants in various aquatic matrices: A case study in the Morava river in Zlín district, Czech Republic. *Journal of Soils and Sediments* 14(10): 1738-1752.

Prostorni plan opštine Stara Pazova do 2025., 2011 (<http://www.jupu.rs/dokumenta/1.PPO/2011/PPO%20TEKST.pdf>) (preuzeto: 19.02.2018.).

Qadeer A., Liu S., Liu M., Liu X., Ajmal Z., Huang Y., Jing Y., Khan Khalil S., Zhao D., Weining D., Wei X.Y., Liu Y. (2019) Historically linked residues profile of OCPs and PCBs in surface sediments of typical urban river networks, Shanghai: Ecotoxicological state and sources. *Journal of Cleaner Production*, 231(10):1070-1078.

Qu C., Sun Y., Albanes S., Lima A., Sun W., Di Bonito M., Qi S., De Vivo B. (2018) Organochlorine pesticides in sediments from Gulfs of Naples and Salerno, Southern Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 195: 87–96.

Radonić J., Atmosferski transport i modelovanje raspodele između čvrste i gasovite faze policikličnih aromatičnih ugljovodonika, Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2009.

Radonić J., Jovčić-Gavanski N., Ilić M., Popov S., Batić-Ocovaj S., Vojinović-Miloradov M., Turk-Sekulić M. (2017) Emission sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air during heating and non-heating periods in the city of Novi Sad, Serbia (Article). *Stochastic environmental research and risk assessment* 31(9): 2201-2213.

Raković M., Diverzitet mekušaca dunava (1260 - 863,5 rkm) i taksonomska analiza rodova planorbarius, radix, physella i ferrissia (pulmonata: basommatophora), Doktorska teza, Univerzitet u Beogradu, Biološki fakultet, Beograd, Srbija, 2015.

Ramos S., Homem V., Santos L. (2019) Development and optimization of a QuEChERS-GC-MS/MS methodology to analyse ultraviolet-filters and synthetic musks in sewage sludge, *Science of The Total Environment*, 651: 2606-2614.

Ravindra K., Bencs L., Wauters E., de Hoog J., Deutsch F., Roekens E., Bleux N., Bergmans P., Van Grieken R. (2006) Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40:771–785.

Ravindra K., Sokhia R., Griekenb R.V. (2008) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42: 2895–2921.

Reichenberg F., Mayer P. (2006) Two complementary sides of bioavailability: Accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 1239–1245.

Richman L.A., Kolic T., MacPherson K., Fayez L., Reiner E. (2013) Polybrominated diphenyl ethers in sediment and caged mussels (*Elliptio complanata*) deployed in the Niagara River. *Chemosphere* 92: 778–786.

Ricking M., Schwarzbauer J., Hellou J., Svenson A., Zitko V. (2003) Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden—first results, *Marine Pollution Bulletin* 46, 410–417.

Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.A., Prados-Joya G., Ocampo-Pérez R. (2013) Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93: 1268-1287.

Rusina T., Carlsson P., Vrana B., Smedes F. (2017) Equilibrium Passive Sampling of POPs in Lipid-Rich and Lean Fish Tissue: Quality Control Using Performance Reference Compounds. *Environmental Science and Technology* 3;51(19):11250-11257.

Rusina, T., Smedes, F., Brborić, M., Vrana, B. (2019) Investigating levels of organic contaminants in Danube River sediments in Serbia by multi-ratio equilibrium passive sampling. *Science of The Total Environment*, 696:133935.

Regionalni plan upravljanja otpadom za Grad Novi Sad i opštine Bačka Palanka, Bački Petrovac, Beočin, Žabalj, Srbobran, Temerin i Vrbas, Fakultet tehničkih nauka, Departman za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, 2011.

Roman C., Miclean M., Roman M, Senilă L, Cadar O, Levei E. (2014) Pollution indices for assessment of organochlorine pesticides contamination in Danube water and sediments, calafat-turnu magurele sector, Romania. *Studia ubb ambientum* 59 (1-2): 129-137.

Sakan S., Ostojić B., Dordevic D. (2017) Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. *Journal of Geochemical Exploration* 180: 91-100.

Said O.B., Louati H., Soltani A., Preud H., Cravo-Laureau C., Got P., Pringault O., Aissa P., Duran R. (2015) Changes of benthic bacteria and meiofauna assemblages during bio-treatments of anthracene-contaminated sediments from Bizerta lagoon (Tunisia). *Environmental Science and Pollution Research* 22: 15319-15331.

Salihovic S., Ganna A., Falla T., Broeckling C.D., Prenni J., van Bavel B., Lind M., Ingelsson E., Lind L. (2016) The metabolic fingerprint of p,p'-DDE and HCB exposure in humans. *Environment International* 88: 60-66.

Sarria-Villa R., Ocampo-Duque W., Páez M., Schuhmacher M. (2016) Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Science of The Total Environment* 540: 455-465.

Schafer S., Antoni C., Möhlenkamp C., Claus E., Reifferscheid G., Heininger P., Mayer P. (2015) Equilibrium sampling of polychlorinated biphenyls in River Elbe sediments--Linking bioaccumulation in fish to sediment contamination. *Chemosphere* 138: 856-62.

Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (2001) Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science and Technology* 35: 1716-1728.

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

Shen L., Wania F., Lei Y.D., Teixeira C., Muir D. C. G., Bidleman T. F. (2005) Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America. *Environ. Sci. and Tech.* 39(2): 409-20.

Shi Z., Zhang L., Zhao Y., Sun Z., Zhou X., Li J., Wu Y. (2017) A national survey of tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and decabrominated diphenyl ether in human milk from China: Occurrence and exposure assessment. *Sci Total Environ.* 599-600: 237-245.

Sibiya I.V., Olukunle O.I., Okonkwo O.J. (2017) Seasonal variations and the influence of geomembrane liners on the levels of PBDEs in landfill leachates, sediment and groundwater in Gauteng Province, South Africa. *Emerging Contaminants* 3(2): 76-84.

Silva Barni M.F., Ondarza P.M., Gonzalez M., Da Cuna R., Meijide F., Grosman F., Sanzano P., Lo Nostro F.L., Miglioranza K.S. (2016) Persistent organic pollutants (POPs) in fish with different feeding habits inhabiting a shallow lake ecosystem. *Science of the Total Environment* 550: 900-909.

Simcik M, Eisenreich S, Liroy P (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 33:5071-5079.

Singare P. (2015) Studies on polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Mithi River near Mumbai, India: assessment of sources, toxicity risk and biological impact. *Marine Pollution Bulletin* 101: 232–242.

Singh K. i ManChan H. (2018) Association of blood polychlorinated biphenyls and cholesterol levels among Canadian Inuit. *Environmental Research* 160: 298-305.

Sinkkonen S., Paasivirta J. (2000) Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 9–11: 943-949.

Sjödin A., Patterson D.G. Jr, Bergman A. (2003) A review on human exposure to brominated flame retardants--particularly polybrominated diphenyl ethers. *Environ Int.* 29(6): 829-39.

Smedes F., Geertsma R.W., van der Zande T., Booij K. (2009) Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environ. Sci. Technol.* 43: 7047-7054.

Smedes F., Booij K. (2012) Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences* 5077 (52): 20.

Smedes F., Van Vliet A., Booij K. (2013) Multi-Ratio Equilibrium Passive Sampling Method to Estimate Accessible and Pore Water Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Sediment. *Environmental Science and Technology* 47(1): 510-517.

Smedes F., Rusina T.P., Beeltje H., Mayer P. (2017) Partitioning of hydrophobic organic contaminants between polymer and lipids for two silicones and low density polyethylene. *Chemosphere* 186: 948-957.

Smedes F. (2018) Silicone-water partition coefficients determined by cosolvent method for chlorinated pesticides, musks, organo phosphates, phthalates and more. *Chemosphere* 210: 662-671.

Smedes F., Beeltje H., Booij K. (2019) Silicone rubber-water partition coefficients and diffusion coefficients in silicone rubber of polar compounds in support to its application for passive sampling (u pripremi).

Soko W., Chimbari M., Mukaratirwa S. (2015) Insecticide resistance in malaria-transmitting mosquitoes in Zimbabwe: a review. *Infectious Diseases of Poverty* 4: 46.

Solé M., Manzanera M., Bartolomé A., Tort L.I., Caixach J. (2013) Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from fishing grounds in the NW Mediterranean: Ecotoxicological implications for the benthic fish *Solea* sp. *Marine Pollution Bulletin* 67: 158-165.

Spasojević J., Karakterizacija bioremedijacionih procesa u sedimentima zagađenim policikličnim aromatičnim ugljovodonicima i procena biodostupnosti, Doktorska teza, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2015.

Sebugere P., Kiremire B., Henkelmann B., Bernhöft S., Wasswa J., Kasozi G., Schramm K.W. (2013) PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in surface sediments from Lake Victoria, East Africa. *Science of the Total Environment* 454-455: 528-533.

SEPA (Serbian Environmental Protection Agency), Agencija Za Zaštitu Životne Sredine (<http://www.sepa.gov.rs>, preuzeto: 05.08.2019.).

Stachel B., Götz R., Herrmann T., Krüger F., Knoth W., Pöpke O., Rauhut U., Reincke H., Schwartz R., Steeg E., Uhlig S. (2004) The Elbe flood in August 2002-occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F) and dioxin-like PCB in suspended particulate matter (SPM), sediment and fish. *Water Sci Technol.*, 50(5): 309-16.

Stamenković, M., Cvijan, M. (2009) Desmid flora (chlorophyta, Zygnematophyceae) of the river Tisa in the Province of Vojvodina (Northern Serbia). *Botanica Serbica* 33: 89-99.

Stojić N., Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci, Doktorska teza, Univerzitet Edukons, Fakultet zaštite životne sredine, Sremska Kamenica, Srbija, 2016.

Strategija održivog razvoja opštine Apatin, 2009-2019. <http://www.soapatin.org/documents/1495013211-1495005064-Strategija-odrzivog-razvoja-opstine-Apatin.pdf> (preuzeto: 19.04.2019.).

Subida M.D., Berihuete A., Drake P., Blasco J. (2013) Multivariate methods and artificial neural networks in the assessment of the response of infaunal assemblages to sediment metal contamination and organic enrichment, *Science of the Total Environment* 450-451: 289-300.

Sullivan K.M., Aggarwal M., Akins J.M., Fabian E., Heylings J.R., Raabe H., Shah P.P.V., Wiemann C., Peffer R. (2017) Dermal absorption for pesticide health risk assessment: Harmonization of study design and data reporting for North American Regulatory submissions. *Regul Toxicol Pharmacol.* 90: 197-205.

Sun T. i Tanumihardjo S.A. (2007) An integrated approach to evaluate food antioxidant capacity. *Journal of Food Science*, 72 (9): 159-165.

Sundqvist K., Tysklind M., Geladi P., Hopke P., Wiberg K. (2010) PCDD/F source apportionment in the Baltic Sea using positive matrix factorization. *Environ. Sci. Technol.* 44 (5): 1690-1697.

Škorić S., Višnjić-Jeftić T., Jarić I., Đikanović V., Mićković B., Nikčević M., Lenhardt M. (2012) Accumulation of 20 elements in great cormorant (*Phalacrocorax carbo*) and its main prey, common carp (*Cyprinus carpio*) and Prussian carp (*Carassius gibelio*). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 80(1): 244-251.

Škrbić B i Filipčev B (2006) Procena unosa organohlorinih rezidua konzumacijom proizvoda od pšenice, *Žitohleb*, 33, 9-18.

Škrbić B., Cvejanov J., Durišić-Mladenović N. (2007) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils of Novi Sad and Bank Sediment of the Danube River. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40: 29-42.

Tansel B., Fuentes C., Sanchez M., Predoi K., Acevedo M. (2011) Persistence profile of polyaromatic hydrocarbons in shallow and deep Gulf waters and sediments: Effect of water temperature and sediment–water partitioning characteristics. *Marine Pollution Bulletin* 62, 12: 2659-2665.

Tao F., Abou-Elwafa Abdallah M., Ashworth D.C., Douglas P., Toledano M.B., Harrad S. (2017) Emerging and legacy flame retardants in UK human milk and food suggest slow response to restrictions on use of PBDEs and HBCDD. *Environ Int.* 105: 95-104.

Toan V.D., Quy N.P. (2015) Residues of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment from CauBay River and their impacts on agricultural soil, human health risk in KieuKy area. Vietnam, *Bull Environ Contam Toxicol.* 95: 177-182.

Teodorović I., Kaišarević S. (2014) *Ekotoksikologija*. Prirodno-matematički fakultet, Departman za biologiju i ekologiju Novi Sad, 2014. Štamparija Stojkov, Novi Sad ISBN broj: ISBN 978-86-7031-145-9.

Tombesi N., Pozo K., Álvarez M., Příbylová P., Kukučka P., Audy O., Klánová J. (2017) Tracking polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and soils from the southwest of Buenos. *Science of the Total Environment* 575: 1470–1476.

Torres N.T., Hauser P.C., Furrer G., Brandl H., Müller B. (2013) Sediment porewater extraction and analysis combining filter tube samplers and capillary electrophoresis. *Environ Sci Process Impacts.* 15(4):715-20.

Tričković J., *Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda*, Doktorska teza, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2009.

Tsymbalyuk K., Den'ga Y., Berlinsky N., Antonovich V. (2011) Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments of the Danube estuarine coast by GC/MS. *Geo-Eco-Marina* 17: 67-72.

Tumová J., Šauer O., Golovko O., Učun O.K., Kocour Kroupová H. (2019) Effect of polycyclic musk compounds on aquatic organisms: A critical literature review supplemented by own data, *Science of The Total Environment*, 651: 2235-2246.

Tunić T., Razvoj testova inhibicije rasta vrsta roda *Myriophyllum* L. 1754 (Saxifragales, Haloragaceae) za potrebe ekološke procene rizika od herbicida i kontrole kvaliteta sedimenta. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Srbija, 2015.

Turk M., Jaksić J., Vojinović Miloradov M., Klanova J. (2007) Determination of POPs in Gaseous Phase by Active and Passive Sampling Methods. *Environmental Chemistry Letters (ECL) Journal* 5:109-113.

Turk Sekulić M., Rasprostiranje, depozicija i raspodela polihlorovanih bifenila u heterogenom multikomponentnom sistemu, Doktorska teza, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2009.

Turk-Sekulić M., Radonić J., Vojinović Miloradov M., Šenk N., Okuka M. (2011) Assessment of Atmospheric Distribution of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Polyparameter Model. *Hemijska Industrija* 65: 371-380.

UNEP (1999) UNEP/UNCHS Balkans Task Force. BTF Technical Mission Report for Group D: Complimentary Measures to Assess the Environmental Impacts of the Conflicts to the Danube.

UNEP (2009). Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs). https://www.wipo.int/edocs/lexdocs/treaties/en/unep-pop/trt_unep_pop_2.pdf (preuzeto: 30.01.2019.)

USEPA (1993) Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, EPA/600/R-93/089. Washington, DC: Office of Research and Development, US Environment Protection Agency.

USEPA (2000) Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures. EPA/630/R-00/002. August. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA (2003) Chapter 9. Toxic equivalency factors (TEF) for dioxin and related compounds in Part II: Exposure and human health reassessment for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. NAS review draft. NCEA-I-0836. December. Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC.

USEPA (2004) The incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States (National Sediment Quality Survey: Second Edition). EPA 823-R-01-01. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.

USEPA (2008) Framework for application of the toxicity equivalence methodology for polychlorinated dioxins, furans, and biphenyls in ecological risk assessment. EPA/100/R-08/004. June. Risk Assessment Forum, Washington, DC

USEPA (2009) Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment): Final. Environmental Protection Agency, Washington. EPA/540/R/070/ 002.

Urbaniak M., Zieliński M., Kaczkowski Z., Zalewski M. (2013) Spatial distribution of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs along the cascade of urban reservoirs. *Hydrol Res.* 44(4): 614–30.

Vale S.S., Fuller I.C., Procter J.N., Basher L.R., Smith I.E. (2015) Application of a confluence-based sediment-fingerprinting approach to a dynamic sedimentary catchment, New Zealand. *Hydrological Processes* 30(5): 661–832.

Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E. (2006) The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* 93: 223–241.

Van Der Kooij L.A., Van De Meent D., Van Leeuwen C.J., Bruggeman W.A. (2001) Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: Application of the Equilibrium Partitioning method, *Water Research* 6: 697-705.

Van der Veen I. i Boer J. (2012) Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere* 88, 10: 1119-1153.

Vane C.H., Harrison I., Kim A.W. (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, UK, *Science of The Total Environment* 374(1):112-26.

Veljanoska-Sarafiloska E.M., Jordanoski M., Stafilov T. (2013) Presence of DDT metabolites in water, sediment and fish muscle tissue from Lake Prespa, Republic of Macedonia. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*: 48, 548-558.

Vlčková K., Hofman J. (2012) A comparison of POPs bioaccumulation in *Eisenia fetida* in natural and artificial soils and the effects of aging. *Environmental Pollution* 160: 49-56.

Vojinović Miloradov M., Mihajlović I., Vyviurska O., Cacho F., Radonić J., Milić N., Spanik I. (2014a) Impact of wastewater discharges to Danube surface water pollution by emerging and priority pollutants in the vicinity of Novi Sad, Serbia. *Fresenius Environmental Bulletin* 23: 2137-2145.

Vojinović Miloradov M., Turk Sekulić M., Radonić J., Milić N., Grujić Letić N., Mihajlović I., Milanović M. (2014b) Industrial emerging chemicals in the environment. *Hemijska industrija* 68: 51-62.

Voulvoulis N., Dominic K., Theodoros Giakoumis A. (2017) The EU Water Framework Directive: From great expectations to problems with implementation. *Science of The Total Environment* 575: 358-366.

Vrana B., Paschke A., Popp P. (2001) Polyaromatic hydrocarbon concentrations and patterns in sediments and surface water of the Mansfeld region, Saxony-Anhalt, Germany. *Journal of Environmental Monitoring* 3: 602-609.

Vrana B., Smedes F., Rusina T., Okonski K., Allan I., Grung M., Hilscherova K., Novák J., Tarábek P., Slobodník J., Liska I., Wagner F., Sengl M., Deutsch K. (2015) Passive

sampling: chemical analysis and toxicological profiling, in Joint Danube Survey 3, ICPDR – International Commission for the Protection of the Danube River, Beč: 304-315.

Vrana B., Smedes F., Allan I., Rusina T., Okonski K., Hilscherová K., Novák J., Tarábek P., Slobodník J. (2018) Mobile dynamic passive sampling of trace organic compounds: evaluation of sampler performance in the Danube River. *Sci. Total Environ.* 636: 1597-1607.

Wang M.S., Wang L.C., Chang-Chien G.P. (2006) Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the landfill site for solidified monoliths of fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 133(1-3):177-82.

Wang Y.B., Liu C.W., Kao Y.H., Jang C.S. (2015a) Characterization and risk assessment of PAH-contaminated river sediment by using advanced multivariate methods. *Science of The Total Environment* 524–525: 63–73.

Wang G., Peng J., Yang D., Zhang D., Li X. (2015b) Current levels, composition profiles, source identification and potentially ecological risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the surface sediments from Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin* 101: 834–844.

Wang P., Shang H., Li H., Wang Y., Li Y., Zhang H., Zhang Q., Liang Y., Jiang G. (2016) PBDEs, PCBs and PCDD/Fs in the sediments from seven major river basins in China: Occurrence, congener profile and spatial tendency. *Chemosphere* 144: 13-20.

Wang M., Hou M., Zhao K., Li H., Han Y., Liao X., Chen X., Liu W. (2016) Removal of polychlorinated biphenyls by desulfurization and emissions of polychlorinated biphenyls from sintering plants. *Environ Sci Pollut Res*, 23,7369–7375.

Wang J., Bi Y., Henkelmann B., Wang Z., Pfister G., Schramm KW. (2017) Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in Three Gorges Reservoir, China. *Emerging Contaminants* 3(1): 40-45.

Wania S., Wania F. (2005) *Compilation, Evaluation and Selection of Physical – Chemical Property Data for Organochlorine Pesticides*. Department of Chemistry and Department of Physical and Environmental Sciences, University of Toronto.

Wen Z., Ruiyong W., Radke M., Qingyu W., Guoying S., Zhili L. (2000) Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. *Organic Geochemistry* 31: 757-762.

Wentworth C.K. (1922) A scale and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology* 30(5):377-392.

Wilson J., Berntsen H.F., Zimmer K.E., Verhaegen S., Frizzell C., Ropstad E., Connolly L. (2015) Do persistent organic pollutants interact with the stress response? Individual compounds, and their mixtures, interaction with the glucocorticoid receptor. *Toxicology Letters* 241:121-32.

Wingfors H. Selden A.I., Nilsson C., Haglund P. (2006) Identification of markers for PCBs exposure in plasma from Swedish construction workers removing old elastic sealants. *The annals of occupational hygiene* 50: 65-73.

Wolska L., Mechlińska A., Rogowska J., Namieśnik J. (2012) Sources and Fate of PAHs and PCBs in the Marine Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42(11): 1172-1189.

Yang Y., Xie Q., Liu X., Wang J. (2015) Occurrence, distribution and risk assessment of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in nine water sources, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 115: 55-61.

Yao M., Hu T., Wang Y., Du Y., Hu C., Wu R. (2017) Polychlorinated biphenyls and its potential role in endometriosis. *Environmental Pollution* 229: 837-845.

Ye B., Zhang Z., Mao T. (2006) Pollution sources identification of polycyclic aromatic hydrocarbons of soils in Tianjin area, China. *Chemosphere* 64: 525-534.

Ye J., Yin H., Peng H., Bai J., Li Y. (2014) Pyrene removal and transformation by joint application of alfalfa and exogenous microorganisms and their influence on soil microbial community. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 110: 129-135.

Yuan K., Chena B., Qing Q., Zou S., Wang X., Luan T. (2017) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) enrich their degrading genera and genes in human-impacted aquatic environments. *Environmental Pollution* 230: 936-944.

Yunker M., Macdonald R., Brewer R., Mitchell R., Goyette S. (2002) PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33: 489-515.

Zakaria M.P., Takada H., Tsutsumi S., Ohno K., Yamada J., Kouno E. (2002) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology* 36: 1907-18.

Zhang Z., Huang J., Yu G., Hong H. (2004) Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution* 130: 249-261.

Zhang Y., Guo G., Han X., Zhu C., Kilfoy B., Zhu Y., Boyle P., Zheng T. (2009) Do Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Increase the Risk of Thyroid Cancer? *Biosci Hypotheses* 1(4): 195-199.

Zhang Y., Guo C.S., Xu J., Tian Y.Z., Shi G.L., Feng Y.C. (2012) Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: Comparison of three receptor models. *Water Research* 46: 3065-3073.

Zhang Q., Xia Z., Wu M., Wang L., Yang H. (2017) Human health risk assessment of DDT and HCHs through dietary exposure in Nanjing, China. *Chemosphere* 177: 211-216.



Zhao L., Hou H., Zhou Y.Y., Xue N.D., Li H.L., Li F.S. (2010). Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China. *Chemosphere* 78(10): 1285-1293.

Zhao X., Qiu H., Zhao Y., Shen J., Shen Z., Shen J. (2015) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the upper reach of the Yellow River, Northwestern China. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 6950-6956.

Zheng J., He C.T., Chen S.J., Yan X., Guo M.N., Wang M.H., Yu Y.J., Yang Z.Y., Mai B.X. (2017) Disruption of thyroid hormone (TH) levels and TH-regulated gene expression by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and hydroxylated PCBs in e-waste recycling workers. *Environment International* 102: 138-144.

Zhou R.B., Zhu L.Z., Yang K. , Chen Y.Y. (2006) Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East Chinam *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1): 68-75.

PRILOG 1

	Univerzitet u Novom Sadu Fakultet tehničkih nauka Trg Dositeja Obradovića 6 21000 Novi Sad www.ftn.uns.ac.rs	DEPARTMAN ZA INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE I ZAŠTITE NA RADU www.izzs.uns.ac.rs Tel. + 381 21 485 24 39 Fax. + 381 21 455 672	
ZAPISNIK SA UZORKOVANJA –SEDIMENT			
OPŠTE INFORMACIJE			
Naziv lokaliteta:			
Oznaka lokaliteta:		Oznaka uzorka:	
Naziv reke:		Rečni km:	Vodostaj:
GPS kordinate:			
Datum i vreme početka uzorkovanja:			
Datum i vreme završetka uzorkovanja:			
UZORKOVANJE			
Oprema za uzorkovanje:	Grab	Showel	Corer Ekman Spade
Broj kompozitnih uzoraka:	Dubina uzorkovanja:		
Zapremina uzorka:	Ambalaza za čuvanje uzoraka:		
Sastav sedimenta:	Šljunak	Pesak	Mulj Glina
Organska materija:	Da	Ne	
Prosejavanje na terenu:	Da	Ne	
MERENJE NA TERENU			
Voda:		Sediment:	
Temperatura vazduha:			
Brzina vetra:			
Informacije o korišćenom postupku zaštite uzorka (stabilizacija uzorka, uslovi transporta, uslovi skladištenja)			
Napomena:			
Datum transporta u laboratoriju:			
Odgovorno lice za uzorkovanje:			
Odgovorno lice koje je preuzelo uzorke:			

PRILOG 2

Tabelarni prikaz vrednosti procena rizika usled izloženosti humane populacije PAHs, PCBs, OCPs, PCDD/Fs i dl-PCBs i PBDEs kontaminacijom dunavskog sedimenta putem ingestije u trajanju od 3h, 5h, i 8h (Scenario 1, 2 i 3)

Scenario 1 PAHs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$6,41 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$3,41 \cdot 10^{-5}$
D2	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$7,22 \cdot 10^{-5}$	$7,65 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$
D3	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$6,05 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$
D4	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$5,68 \cdot 10^{-5}$	$9,48 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$
D5	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$2,94 \cdot 10^{-5}$	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$8,11 \cdot 10^{-6}$	$8,59 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$
D6	$9,11 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$4,02 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$7,11 \cdot 10^{-5}$	$8,17 \cdot 10^{-5}$
D7	$6,41 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$5,01 \cdot 10^{-5}$	$5,75 \cdot 10^{-5}$
D8	$7,58 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$5,92 \cdot 10^{-5}$	$6,80 \cdot 10^{-5}$
D9	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$8,41 \cdot 10^{-5}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$
D10	$3,52 \cdot 10^{-5}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$	$5,93 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$

Scenario 2 PAHs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$6,34 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$5,69 \cdot 10^{-5}$
D2	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$4,59 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$
D3	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$9,52 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$
D4	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$8,93 \cdot 10^{-5}$	$9,46 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$
D5	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$4,91 \cdot 10^{-5}$	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$
D6	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$6,70 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
D7	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$8,35 \cdot 10^{-5}$	$9,59 \cdot 10^{-5}$
D8	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$5,58 \cdot 10^{-5}$	$5,91 \cdot 10^{-5}$	$9,87 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$
D9	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$
D10	$5,87 \cdot 10^{-5}$	$9,40 \cdot 10^{-5}$	$9,89 \cdot 10^{-5}$	$2,59 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-5}$	$5,26 \cdot 10^{-5}$

Scenario 3 PAHs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$	$7,92 \cdot 10^{-5}$	$9,10 \cdot 10^{-5}$
D2	$4,36 \cdot 10^{-4}$	$6,99 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$
D3	$3,45 \cdot 10^{-4}$	$5,53 \cdot 10^{-4}$	$5,81 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$
D4	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$	$5,45 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$
D5	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$7,85 \cdot 10^{-5}$	$8,25 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	$4,39 \cdot 10^{-5}$
D6	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$
D7	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$7,55 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
D8	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$8,92 \cdot 10^{-5}$	$9,46 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$
D9	$5,08 \cdot 10^{-4}$	$8,14 \cdot 10^{-4}$	$8,56 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-4}$
D10	$9,39 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-5}$	$4,39 \cdot 10^{-5}$	$7,33 \cdot 10^{-5}$	$8,42 \cdot 10^{-5}$

Scenario 1 PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	3,97·10 ⁻⁷	6,36·10 ⁻⁷	6,68·10 ⁻⁷	1,75·10 ⁻⁷	1,86·10 ⁻⁷	3,10·10 ⁻⁷	3,56·10 ⁻⁷
D2	1,25·10 ⁻⁶	2,00·10 ⁻⁶	2,10·10 ⁻⁶	5,50·10 ⁻⁷	5,83·10 ⁻⁷	9,73·10 ⁻⁷	1,12·10 ⁻⁶
D3	2,68·10 ⁻⁶	4,30·10 ⁻⁶	4,52·10 ⁻⁶	1,18·10 ⁻⁶	1,25·10 ⁻⁶	2,09·10 ⁻⁶	2,40·10 ⁻⁶
D4	1,15·10 ⁻⁶	1,84·10 ⁻⁶	1,93·10 ⁻⁶	5,07·10 ⁻⁷	5,37·10 ⁻⁷	8,97·10 ⁻⁷	1,03·10 ⁻⁶
D5	2,69·10 ⁻⁷	4,31·10 ⁻⁷	4,54·10 ⁻⁷	1,19·10 ⁻⁷	1,26·10 ⁻⁷	2,10·10 ⁻⁷	2,41·10 ⁻⁷
D6	1,44·10 ⁻⁶	2,31·10 ⁻⁶	2,43·10 ⁻⁶	6,36·10 ⁻⁷	6,74·10 ⁻⁷	1,12·10 ⁻⁶	1,29·10 ⁻⁶
D7	1,96·10 ⁻⁶	3,14·10 ⁻⁶	3,30·10 ⁻⁶	8,65·10 ⁻⁷	9,17·10 ⁻⁷	1,53·10 ⁻⁶	1,76·10 ⁻⁶
D8	4,10·10 ⁻⁷	6,58·10 ⁻⁷	6,91·10 ⁻⁷	1,81·10 ⁻⁷	1,92·10 ⁻⁷	3,21·10 ⁻⁷	3,68·10 ⁻⁷
D9	2,47·10 ⁻⁶	3,96·10 ⁻⁶	4,17·10 ⁻⁶	1,09·10 ⁻⁶	1,16·10 ⁻⁶	1,93·10 ⁻⁶	2,22·10 ⁻⁶
D10	1,16·10 ⁻⁶	1,86·10 ⁻⁶	1,96·10 ⁻⁶	5,14·10 ⁻⁷	5,44·10 ⁻⁷	9,08·10 ⁻⁷	1,04·10 ⁻⁶

Scenario 2 PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	6,61·10 ⁻⁷	1,06·10 ⁻⁶	1,11·10 ⁻⁶	2,92·10 ⁻⁷	3,09·10 ⁻⁷	5,16·10 ⁻⁷	5,93·10 ⁻⁷
D2	2,08·10 ⁻⁶	3,33·10 ⁻⁶	3,50·10 ⁻⁶	9,17·10 ⁻⁷	9,71·10 ⁻⁷	1,62·10 ⁻⁶	1,86·10 ⁻⁶
D3	4,47·10 ⁻⁶	7,16·10 ⁻⁶	7,53·10 ⁻⁶	1,97·10 ⁻⁶	2,09·10 ⁻⁶	3,49·10 ⁻⁶	4,01·10 ⁻⁶
D4	1,91·10 ⁻⁶	3,07·10 ⁻⁶	3,22·10 ⁻⁶	8,45·10 ⁻⁷	8,95·10 ⁻⁷	1,49·10 ⁻⁶	1,72·10 ⁻⁶
D5	4,49·10 ⁻⁷	7,19·10 ⁻⁷	7,56·10 ⁻⁷	1,98·10 ⁻⁷	2,10·10 ⁻⁷	3,51·10 ⁻⁷	4,02·10 ⁻⁷
D6	2,40·10 ⁻⁶	3,85·10 ⁻⁶	4,04·10 ⁻⁶	1,06·10 ⁻⁶	1,12·10 ⁻⁶	1,87·10 ⁻⁶	2,15·10 ⁻⁶
D7	3,27·10 ⁻⁶	5,23·10 ⁻⁶	5,50·10 ⁻⁶	1,44·10 ⁻⁶	1,53·10 ⁻⁶	2,55·10 ⁻⁶	2,93·10 ⁻⁶
D8	6,84·10 ⁻⁷	1,10·10 ⁻⁶	1,15·10 ⁻⁶	3,02·10 ⁻⁷	3,20·10 ⁻⁷	5,34·10 ⁻⁷	6,13·10 ⁻⁷
D9	4,12·10 ⁻⁶	6,60·10 ⁻⁶	6,94·10 ⁻⁶	1,82·10 ⁻⁶	1,93·10 ⁻⁶	3,22·10 ⁻⁶	3,70·10 ⁻⁶
D10	1,94·10 ⁻⁶	3,11·10 ⁻⁶	3,27·10 ⁻⁶	8,56·10 ⁻⁷	9,07·10 ⁻⁷	1,51·10 ⁻⁶	1,74·10 ⁻⁶

Scenario 3 PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	1,06·10 ⁻⁶	1,70·10 ⁻⁶	1,78·10 ⁻⁶	4,67·10 ⁻⁷	4,95·10 ⁻⁷	8,26·10 ⁻⁷	9,49·10 ⁻⁷
D2	3,32·10 ⁻⁶	5,32·10 ⁻⁶	5,60·10 ⁻⁶	1,47·10 ⁻⁶	1,55·10 ⁻⁶	2,59·10 ⁻⁶	2,98·10 ⁻⁶
D3	7,15·10 ⁻⁶	1,15·10 ⁻⁵	1,20·10 ⁻⁵	3,16·10 ⁻⁶	3,34·10 ⁻⁶	5,58·10 ⁻⁶	6,41·10 ⁻⁶
D4	3,06·10 ⁻⁶	4,90·10 ⁻⁶	5,16·10 ⁻⁶	1,35·10 ⁻⁶	1,43·10 ⁻⁶	2,39·10 ⁻⁶	2,74·10 ⁻⁶
D5	7,18·10 ⁻⁷	1,15·10 ⁻⁶	1,21·10 ⁻⁶	3,17·10 ⁻⁷	3,36·10 ⁻⁷	5,61·10 ⁻⁷	6,44·10 ⁻⁷
D6	3,84·10 ⁻⁶	6,15·10 ⁻⁶	6,47·10 ⁻⁶	1,70·10 ⁻⁶	1,80·10 ⁻⁶	3,00·10 ⁻⁶	3,44·10 ⁻⁶
D7	5,23·10 ⁻⁶	8,37·10 ⁻⁶	8,80·10 ⁻⁶	2,31·10 ⁻⁶	2,44·10 ⁻⁶	4,08·10 ⁻⁶	4,69·10 ⁻⁶
D8	1,09·10 ⁻⁶	1,75·10 ⁻⁶	1,84·10 ⁻⁶	4,83·10 ⁻⁷	5,12·10 ⁻⁷	8,55·10 ⁻⁷	9,81·10 ⁻⁷
D9	6,59·10 ⁻⁶	1,06·10 ⁻⁵	1,11·10 ⁻⁵	2,91·10 ⁻⁶	3,08·10 ⁻⁶	5,15·10 ⁻⁶	5,91·10 ⁻⁶
D10	3,10·10 ⁻⁶	4,97·10 ⁻⁶	5,23·10 ⁻⁶	1,37·10 ⁻⁶	1,45·10 ⁻⁶	2,42·10 ⁻⁶	2,78·10 ⁻⁶

Scenario 1 OCPs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$	$3,62 \cdot 10^{-6}$	$9,50 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$
D2	$6,51 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$	$5,08 \cdot 10^{-6}$	$5,84 \cdot 10^{-6}$
D3	$3,08 \cdot 10^{-6}$	$4,94 \cdot 10^{-6}$	$5,19 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$2,76 \cdot 10^{-6}$
D4	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-6}$
D5	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$3,30 \cdot 10^{-6}$	$3,46 \cdot 10^{-6}$	$9,08 \cdot 10^{-7}$	$9,62 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$
D6	$3,87 \cdot 10^{-6}$	$6,21 \cdot 10^{-6}$	$6,53 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$	$3,47 \cdot 10^{-6}$
D7	$4,59 \cdot 10^{-6}$	$7,35 \cdot 10^{-6}$	$7,73 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$4,11 \cdot 10^{-6}$
D8	$6,22 \cdot 10^{-7}$	$9,96 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-7}$	$2,91 \cdot 10^{-7}$	$4,86 \cdot 10^{-7}$	$5,57 \cdot 10^{-7}$
D9	$9,12 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	$4,27 \cdot 10^{-6}$	$7,12 \cdot 10^{-6}$	$8,18 \cdot 10^{-6}$
D10	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	$5,11 \cdot 10^{-7}$	$5,42 \cdot 10^{-7}$	$9,04 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$

Scenario 2 OCPs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$3,59 \cdot 10^{-6}$	$5,75 \cdot 10^{-6}$	$6,04 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$
D2	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$1,83 \cdot 10^{-5}$	$4,79 \cdot 10^{-6}$	$5,07 \cdot 10^{-6}$	$8,47 \cdot 10^{-6}$	$9,73 \cdot 10^{-6}$
D3	$5,14 \cdot 10^{-6}$	$8,23 \cdot 10^{-6}$	$8,66 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$4,01 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-6}$
D4	$3,81 \cdot 10^{-6}$	$6,10 \cdot 10^{-6}$	$6,41 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-6}$	$3,41 \cdot 10^{-6}$
D5	$3,43 \cdot 10^{-6}$	$5,49 \cdot 10^{-6}$	$5,77 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^{-6}$
D6	$6,46 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-6}$	$5,04 \cdot 10^{-6}$	$5,79 \cdot 10^{-6}$
D7	$7,64 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$5,97 \cdot 10^{-6}$	$6,85 \cdot 10^{-6}$
D8	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$4,85 \cdot 10^{-7}$	$8,09 \cdot 10^{-7}$	$9,29 \cdot 10^{-7}$
D9	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$6,71 \cdot 10^{-6}$	$7,11 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
D10	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-6}$	$3,25 \cdot 10^{-6}$	$8,52 \cdot 10^{-7}$	$9,03 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$

Scenario 3 OCPs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$5,74 \cdot 10^{-6}$	$9,19 \cdot 10^{-6}$	$9,67 \cdot 10^{-6}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$4,48 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-6}$
D2	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$7,66 \cdot 10^{-6}$	$8,12 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$
D3	$8,22 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-6}$	$6,42 \cdot 10^{-6}$	$7,37 \cdot 10^{-6}$
D4	$6,09 \cdot 10^{-6}$	$9,76 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$4,76 \cdot 10^{-6}$	$5,46 \cdot 10^{-6}$
D5	$5,48 \cdot 10^{-6}$	$8,79 \cdot 10^{-6}$	$9,24 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$4,28 \cdot 10^{-6}$	$4,92 \cdot 10^{-6}$
D6	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$4,56 \cdot 10^{-6}$	$4,83 \cdot 10^{-6}$	$8,07 \cdot 10^{-6}$	$9,27 \cdot 10^{-6}$
D7	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$5,40 \cdot 10^{-6}$	$5,72 \cdot 10^{-6}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
D8	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$2,79 \cdot 10^{-6}$	$7,32 \cdot 10^{-7}$	$7,75 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$
D9	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$3,90 \cdot 10^{-5}$	$4,10 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$
D10	$3,09 \cdot 10^{-6}$	$4,95 \cdot 10^{-6}$	$5,20 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$

Scenario 1 PCDD/Fs+dl PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	1,12·10 ⁻⁸	1,80·10 ⁻⁸	1,89·10 ⁻⁸	4,96·10 ⁻⁹	5,25·10 ⁻⁹	8,77·10 ⁻⁹	1,01·10 ⁻⁸
D2	3,68·10 ⁻⁸	5,89·10 ⁻⁸	6,19·10 ⁻⁸	1,62·10 ⁻⁸	1,72·10 ⁻⁸	2,87·10 ⁻⁸	3,30·10 ⁻⁸
D3	5,77·10 ⁻⁸	9,25·10 ⁻⁸	9,72·10 ⁻⁸	2,55·10 ⁻⁸	2,70·10 ⁻⁸	4,51·10 ⁻⁸	5,18·10 ⁻⁸
D4	3,53·10 ⁻⁸	5,66·10 ⁻⁸	5,96·10 ⁻⁸	1,56·10 ⁻⁸	1,65·10 ⁻⁸	2,76·10 ⁻⁸	3,17·10 ⁻⁸
D5	1,21·10 ⁻⁸	1,94·10 ⁻⁸	2,04·10 ⁻⁸	5,34·10 ⁻⁹	5,66·10 ⁻⁹	9,45·10 ⁻⁹	1,09·10 ⁻⁸
D6	4,24·10 ⁻⁸	6,80·10 ⁻⁸	7,15·10 ⁻⁸	1,87·10 ⁻⁸	1,99·10 ⁻⁸	3,32·10 ⁻⁸	3,81·10 ⁻⁸
D7	1,06·10 ⁻⁷	1,70·10 ⁻⁷	1,79·10 ⁻⁷	4,69·10 ⁻⁸	4,96·10 ⁻⁸	8,29·10 ⁻⁸	9,52·10 ⁻⁸
D8	1,78·10 ⁻⁸	2,85·10 ⁻⁸	3,00·10 ⁻⁸	7,86·10 ⁻⁹	8,32·10 ⁻⁹	1,39·10 ⁻⁸	1,60·10 ⁻⁸
D9	8,21·10 ⁻⁸	1,32·10 ⁻⁷	1,38·10 ⁻⁷	3,63·10 ⁻⁸	3,84·10 ⁻⁸	6,41·10 ⁻⁸	7,36·10 ⁻⁸
D10	9,11·10 ⁻⁸	1,46·10 ⁻⁷	1,54·10 ⁻⁷	4,02·10 ⁻⁸	4,26·10 ⁻⁸	7,12·10 ⁻⁸	8,17·10 ⁻⁸

Scenario 2 PCDD/Fs+dl PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	1,87·10 ⁻⁸	3,00·10 ⁻⁸	3,15·10 ⁻⁸	8,26·10 ⁻⁹	8,76·10 ⁻⁹	1,46·10 ⁻⁸	1,68·10 ⁻⁸
D2	6,13·10 ⁻⁸	9,82·10 ⁻⁸	1,03·10 ⁻⁷	2,70·10 ⁻⁸	2,87·10 ⁻⁸	4,78·10 ⁻⁸	5,49·10 ⁻⁸
D3	9,62·10 ⁻⁸	1,54·10 ⁻⁷	1,62·10 ⁻⁷	4,25·10 ⁻⁸	4,50·10 ⁻⁸	7,51·10 ⁻⁸	8,63·10 ⁻⁸
D4	5,89·10 ⁻⁸	9,44·10 ⁻⁸	9,93·10 ⁻⁸	2,60·10 ⁻⁸	2,76·10 ⁻⁸	4,60·10 ⁻⁸	5,28·10 ⁻⁸
D5	2,02·10 ⁻⁸	3,23·10 ⁻⁸	3,40·10 ⁻⁸	8,90·10 ⁻⁹	9,43·10 ⁻⁹	1,58·10 ⁻⁸	1,81·10 ⁻⁸
D6	7,07·10 ⁻⁸	1,13·10 ⁻⁷	1,19·10 ⁻⁷	3,12·10 ⁻⁸	3,31·10 ⁻⁸	5,53·10 ⁻⁸	6,34·10 ⁻⁸
D7	1,77·10 ⁻⁷	2,83·10 ⁻⁷	2,98·10 ⁻⁷	7,81·10 ⁻⁸	8,27·10 ⁻⁸	1,38·10 ⁻⁷	1,59·10 ⁻⁷
D8	2,97·10 ⁻⁸	4,75·10 ⁻⁸	5,00·10 ⁻⁸	1,31·10 ⁻⁸	1,39·10 ⁻⁸	2,32·10 ⁻⁸	2,66·10 ⁻⁸
D9	1,37·10 ⁻⁷	2,19·10 ⁻⁷	2,31·10 ⁻⁷	6,04·10 ⁻⁸	6,40·10 ⁻⁸	1,07·10 ⁻⁷	1,23·10 ⁻⁷
D10	1,52·10 ⁻⁷	2,43·10 ⁻⁷	2,56·10 ⁻⁷	6,71·10 ⁻⁸	7,11·10 ⁻⁸	1,19·10 ⁻⁷	1,36·10 ⁻⁷

Scenario 3 PCDD/Fs+dl PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	2,99·10 ⁻⁸	4,80·10 ⁻⁸	5,05·10 ⁻⁸	1,32·10 ⁻⁸	1,40·10 ⁻⁸	2,34·10 ⁻⁸	2,69·10 ⁻⁸
D2	9,80·10 ⁻⁸	1,57·10 ⁻⁷	1,65·10 ⁻⁷	4,33·10 ⁻⁸	4,58·10 ⁻⁸	7,66·10 ⁻⁸	8,79·10 ⁻⁸
D3	1,54·10 ⁻⁷	2,47·10 ⁻⁷	2,59·10 ⁻⁷	6,80·10 ⁻⁸	7,20·10 ⁻⁸	1,20·10 ⁻⁷	1,38·10 ⁻⁷
D4	9,42·10 ⁻⁸	1,51·10 ⁻⁷	1,59·10 ⁻⁷	4,16·10 ⁻⁸	4,41·10 ⁻⁸	7,36·10 ⁻⁸	8,45·10 ⁻⁸
D5	3,23·10 ⁻⁸	5,17·10 ⁻⁸	5,44·10 ⁻⁸	1,42·10 ⁻⁸	1,51·10 ⁻⁸	2,52·10 ⁻⁸	2,89·10 ⁻⁸
D6	1,13·10 ⁻⁷	1,81·10 ⁻⁷	1,91·10 ⁻⁷	5,00·10 ⁻⁸	5,29·10 ⁻⁸	8,84·10 ⁻⁸	1,01·10 ⁻⁷
D7	2,83·10 ⁻⁷	4,54·10 ⁻⁷	4,77·10 ⁻⁷	1,25·10 ⁻⁷	1,32·10 ⁻⁷	2,21·10 ⁻⁷	2,54·10 ⁻⁷
D8	4,74·10 ⁻⁸	7,60·10 ⁻⁸	7,99·10 ⁻⁸	2,10·10 ⁻⁸	2,22·10 ⁻⁸	3,71·10 ⁻⁸	4,25·10 ⁻⁸
D9	2,19·10 ⁻⁷	3,51·10 ⁻⁷	3,69·10 ⁻⁷	9,67·10 ⁻⁸	1,02·10 ⁻⁷	1,71·10 ⁻⁷	1,96·10 ⁻⁷
D10	2,43·10 ⁻⁷	3,89·10 ⁻⁷	4,10·10 ⁻⁷	1,07·10 ⁻⁷	1,14·10 ⁻⁷	1,90·10 ⁻⁷	2,18·10 ⁻⁷

Scenario 1 PBDEs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$5,82 \cdot 10^{-7}$	$9,32 \cdot 10^{-7}$	$9,80 \cdot 10^{-7}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$	$4,54 \cdot 10^{-7}$	$5,22 \cdot 10^{-7}$
D2	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$6,87 \cdot 10^{-7}$	$7,27 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$
D3	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$7,30 \cdot 10^{-6}$	$7,74 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$
D4	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$3,10 \cdot 10^{-6}$	$3,26 \cdot 10^{-6}$	$8,54 \cdot 10^{-7}$	$9,05 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$
D5	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$4,40 \cdot 10^{-7}$	$4,63 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$2,46 \cdot 10^{-7}$
D6	$6,20 \cdot 10^{-6}$	$9,94 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$4,84 \cdot 10^{-6}$	$5,56 \cdot 10^{-6}$
D7	$7,23 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-7}$	$5,65 \cdot 10^{-7}$	$6,48 \cdot 10^{-7}$
D8	$8,03 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$3,54 \cdot 10^{-7}$	$3,75 \cdot 10^{-7}$	$6,27 \cdot 10^{-7}$	$7,20 \cdot 10^{-7}$
D9	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$2,99 \cdot 10^{-6}$	$7,85 \cdot 10^{-7}$	$8,31 \cdot 10^{-7}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$
D10	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$5,51 \cdot 10^{-6}$	$5,83 \cdot 10^{-6}$	$9,74 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$

Scenario 2 PBDEs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$9,70 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$4,28 \cdot 10^{-7}$	$4,54 \cdot 10^{-7}$	$7,57 \cdot 10^{-7}$	$8,70 \cdot 10^{-7}$
D2	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$4,15 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$
D3	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$4,42 \cdot 10^{-5}$	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$
D4	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$5,17 \cdot 10^{-6}$	$5,43 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$2,52 \cdot 10^{-6}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$
D5	$4,58 \cdot 10^{-7}$	$7,33 \cdot 10^{-7}$	$7,71 \cdot 10^{-7}$	$2,02 \cdot 10^{-7}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$3,57 \cdot 10^{-7}$	$4,10 \cdot 10^{-7}$
D6	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$4,56 \cdot 10^{-6}$	$4,84 \cdot 10^{-6}$	$8,07 \cdot 10^{-6}$	$9,27 \cdot 10^{-6}$
D7	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$5,32 \cdot 10^{-7}$	$5,64 \cdot 10^{-7}$	$9,41 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$
D8	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$5,91 \cdot 10^{-7}$	$6,26 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$
D9	$2,96 \cdot 10^{-6}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	$4,99 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$
D10	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$9,18 \cdot 10^{-6}$	$9,72 \cdot 10^{-6}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$

Scenario 3 PBDEs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$	$6,85 \cdot 10^{-7}$	$7,26 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$
D2	$4,15 \cdot 10^{-6}$	$6,64 \cdot 10^{-6}$	$6,99 \cdot 10^{-6}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$3,24 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$
D3	$4,41 \cdot 10^{-5}$	$7,07 \cdot 10^{-5}$	$7,43 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$3,45 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$
D4	$5,16 \cdot 10^{-6}$	$8,27 \cdot 10^{-6}$	$8,69 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	$4,63 \cdot 10^{-6}$
D5	$7,32 \cdot 10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$3,23 \cdot 10^{-7}$	$3,43 \cdot 10^{-7}$	$5,72 \cdot 10^{-7}$	$6,57 \cdot 10^{-7}$
D6	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$7,30 \cdot 10^{-6}$	$7,74 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$
D7	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-6}$	$3,25 \cdot 10^{-6}$	$8,51 \cdot 10^{-7}$	$9,02 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$
D8	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$3,43 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$9,45 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$
D9	$4,74 \cdot 10^{-6}$	$7,59 \cdot 10^{-6}$	$7,98 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$3,70 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-6}$
D10	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-5}$	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-5}$

PRILOG 3

Tabelarni prikaz vrednosti procena rizika usled izloženosti humane populacije PAHs, PCBs, OCPs, PCDD/Fs i dl-PCBs i PBDEs kontaminacijom dunavskog sedimenta usled dermalnog kontakta pri kojem su izložene samo noge ili celo telo (Scenario 1 i 2)

Scenario 1		Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
PAHs	Bebe (7m-4)	M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$6,58 \cdot 10^{-6}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$
D2	$2,83 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$9,19 \cdot 10^{-5}$
D3	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$8,53 \cdot 10^{-5}$	$8,97 \cdot 10^{-5}$	$9,58 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$6,33 \cdot 10^{-5}$	$7,27 \cdot 10^{-5}$
D4	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$7,99 \cdot 10^{-5}$	$8,41 \cdot 10^{-5}$	$8,98 \cdot 10^{-5}$	$9,51 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-5}$	$6,81 \cdot 10^{-5}$
D5	$3,18 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$8,99 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$
D6	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$6,74 \cdot 10^{-5}$	$7,14 \cdot 10^{-5}$	$4,46 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$
D7	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$	$5,03 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$
D8	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$5,61 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$
D9	$3,29 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$9,32 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$
D10	$6,09 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-5}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$

Scenario 2		Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
PAHs	Bebe (7m-4)	M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$2,39 \cdot 10^{-5}$	$8,28 \cdot 10^{-5}$	$8,71 \cdot 10^{-5}$	$8,76 \cdot 10^{-5}$	$9,28 \cdot 10^{-5}$	$5,74 \cdot 10^{-5}$	$6,59 \cdot 10^{-5}$
D2	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-4}$	$3,99 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$
D3	$8,12 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$
D4	$7,61 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
D5	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$
D6	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
D7	$4,02 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$9,68 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$
D8	$4,75 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$
D9	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$4,36 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$2,87 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-4}$
D10	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$7,66 \cdot 10^{-5}$	$8,06 \cdot 10^{-5}$	$8,11 \cdot 10^{-5}$	$8,59 \cdot 10^{-5}$	$5,31 \cdot 10^{-5}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$

Scenario 1		Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
PCBs	Bebe (7m-4)	M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$6,86 \cdot 10^{-8}$	$2,61 \cdot 10^{-7}$	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$2,94 \cdot 10^{-7}$	$3,11 \cdot 10^{-7}$	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-7}$
D2	$2,15 \cdot 10^{-7}$	$8,21 \cdot 10^{-7}$	$8,63 \cdot 10^{-7}$	$9,22 \cdot 10^{-7}$	$9,77 \cdot 10^{-7}$	$6,09 \cdot 10^{-7}$	$7,00 \cdot 10^{-7}$
D3	$4,64 \cdot 10^{-7}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$
D4	$1,98 \cdot 10^{-7}$	$7,56 \cdot 10^{-7}$	$7,95 \cdot 10^{-7}$	$8,49 \cdot 10^{-7}$	$9,00 \cdot 10^{-7}$	$5,62 \cdot 10^{-7}$	$6,45 \cdot 10^{-7}$
D5	$4,66 \cdot 10^{-8}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$1,87 \cdot 10^{-7}$	$1,99 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-7}$
D6	$2,49 \cdot 10^{-7}$	$9,49 \cdot 10^{-7}$	$9,98 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$7,05 \cdot 10^{-7}$	$8,09 \cdot 10^{-7}$
D7	$3,39 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-6}$	$9,59 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$
D8	$7,10 \cdot 10^{-8}$	$2,70 \cdot 10^{-7}$	$2,84 \cdot 10^{-7}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$	$3,22 \cdot 10^{-7}$	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-7}$
D9	$4,28 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$
D10	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$7,66 \cdot 10^{-7}$	$8,06 \cdot 10^{-7}$	$8,61 \cdot 10^{-7}$	$9,12 \cdot 10^{-7}$	$5,69 \cdot 10^{-7}$	$6,53 \cdot 10^{-7}$

Scenario 2 PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$2,49 \cdot 10^{-7}$	$8,64 \cdot 10^{-7}$	$9,08 \cdot 10^{-7}$	$9,14 \cdot 10^{-7}$	$9,68 \cdot 10^{-7}$	$5,99 \cdot 10^{-7}$	$6,87 \cdot 10^{-7}$
D2	$7,81 \cdot 10^{-7}$	$2,71 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$
D3	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$5,84 \cdot 10^{-6}$	$6,14 \cdot 10^{-6}$	$6,18 \cdot 10^{-6}$	$6,54 \cdot 10^{-6}$	$4,05 \cdot 10^{-6}$	$4,64 \cdot 10^{-6}$
D4	$7,20 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$
D5	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$5,86 \cdot 10^{-7}$	$6,16 \cdot 10^{-7}$	$6,20 \cdot 10^{-7}$	$6,57 \cdot 10^{-7}$	$4,06 \cdot 10^{-7}$	$4,66 \cdot 10^{-7}$
D6	$9,03 \cdot 10^{-7}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$3,30 \cdot 10^{-6}$	$3,32 \cdot 10^{-6}$	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$
D7	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$4,26 \cdot 10^{-6}$	$4,48 \cdot 10^{-6}$	$4,51 \cdot 10^{-6}$	$4,78 \cdot 10^{-6}$	$2,96 \cdot 10^{-6}$	$3,39 \cdot 10^{-6}$
D8	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$8,93 \cdot 10^{-7}$	$9,39 \cdot 10^{-7}$	$9,45 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$6,19 \cdot 10^{-7}$	$7,11 \cdot 10^{-7}$
D9	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$5,38 \cdot 10^{-6}$	$5,66 \cdot 10^{-6}$	$5,70 \cdot 10^{-6}$	$6,04 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$	$4,28 \cdot 10^{-6}$
D10	$7,29 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$

Scenario 1 OCPs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$3,72 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$
D2	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$4,29 \cdot 10^{-6}$	$4,51 \cdot 10^{-6}$	$4,82 \cdot 10^{-6}$	$5,10 \cdot 10^{-6}$	$3,18 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$
D3	$5,33 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$
D4	$3,95 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$
D5	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$
D6	$6,70 \cdot 10^{-7}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$
D7	$7,93 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-6}$	$3,18 \cdot 10^{-6}$	$3,39 \cdot 10^{-6}$	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-6}$
D8	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$4,10 \cdot 10^{-7}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$	$4,60 \cdot 10^{-7}$	$4,87 \cdot 10^{-7}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$	$3,49 \cdot 10^{-7}$
D9	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$6,01 \cdot 10^{-6}$	$6,32 \cdot 10^{-6}$	$6,75 \cdot 10^{-6}$	$7,15 \cdot 10^{-6}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	$5,12 \cdot 10^{-6}$
D10	$2,00 \cdot 10^{-7}$	$7,63 \cdot 10^{-7}$	$8,02 \cdot 10^{-7}$	$8,57 \cdot 10^{-7}$	$9,08 \cdot 10^{-7}$	$5,66 \cdot 10^{-7}$	$6,50 \cdot 10^{-7}$

Scenario 2 OCPs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$4,68 \cdot 10^{-6}$	$4,92 \cdot 10^{-6}$	$4,96 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$3,25 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$
D2	$4,08 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$9,82 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$
D3	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$6,71 \cdot 10^{-6}$	$7,06 \cdot 10^{-6}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$	$7,52 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$5,34 \cdot 10^{-6}$
D4	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$4,97 \cdot 10^{-6}$	$5,23 \cdot 10^{-6}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$5,57 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$	$3,96 \cdot 10^{-6}$
D5	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$4,48 \cdot 10^{-6}$	$4,71 \cdot 10^{-6}$	$4,74 \cdot 10^{-6}$	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$3,10 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-6}$
D6	$2,43 \cdot 10^{-6}$	$8,43 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-6}$	$8,92 \cdot 10^{-6}$	$9,46 \cdot 10^{-6}$	$5,85 \cdot 10^{-6}$	$6,71 \cdot 10^{-6}$
D7	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$9,98 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$6,92 \cdot 10^{-6}$	$7,94 \cdot 10^{-6}$
D8	$3,90 \cdot 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$9,38 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$
D9	$5,72 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$
D10	$7,26 \cdot 10^{-7}$	$2,52 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-6}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$

Scenario 1 PCDD/Fs+dl PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	1,94·10 ⁻⁹	7,40·10 ⁻⁹	7,78·10 ⁻⁹	8,31·10 ⁻⁹	8,81·10 ⁻⁹	5,49·10 ⁻⁹	6,31·10 ⁻⁹
D2	6,36·10 ⁻⁹	2,42·10 ⁻⁸	2,55·10 ⁻⁸	2,72·10 ⁻⁸	2,88·10 ⁻⁸	1,80·10 ⁻⁸	2,06·10 ⁻⁸
D3	9,98·10 ⁻⁹	3,80·10 ⁻⁸	4,00·10 ⁻⁸	4,27·10 ⁻⁸	4,52·10 ⁻⁸	2,82·10 ⁻⁸	3,24·10 ⁻⁸
D4	6,11·10 ⁻⁹	2,33·10 ⁻⁸	2,45·10 ⁻⁸	2,62·10 ⁻⁸	2,77·10 ⁻⁸	1,73·10 ⁻⁸	1,99·10 ⁻⁸
D5	2,09·10 ⁻⁹	7,97·10 ⁻⁹	8,38·10 ⁻⁹	8,95·10 ⁻⁹	9,49·10 ⁻⁹	5,92·10 ⁻⁹	6,80·10 ⁻⁹
D6	7,34·10 ⁻⁹	2,80·10 ⁻⁸	2,94·10 ⁻⁸	3,14·10 ⁻⁸	3,33·10 ⁻⁸	2,08·10 ⁻⁸	2,38·10 ⁻⁸
D7	1,84·10 ⁻⁸	6,99·10 ⁻⁸	7,35·10 ⁻⁸	7,85·10 ⁻⁸	8,32·10 ⁻⁸	5,19·10 ⁻⁸	5,96·10 ⁻⁸
D8	3,08·10 ⁻⁹	1,17·10 ⁻⁸	1,23·10 ⁻⁸	1,32·10 ⁻⁸	1,40·10 ⁻⁸	8,71·10 ⁻⁹	9,99·10 ⁻⁹
D9	1,42·10 ⁻⁸	5,41·10 ⁻⁸	5,69·10 ⁻⁸	6,08·10 ⁻⁸	6,44·10 ⁻⁸	4,02·10 ⁻⁸	4,61·10 ⁻⁸
D10	1,58·10 ⁻⁸	6,01·10 ⁻⁸	6,32·10 ⁻⁸	6,75·10 ⁻⁸	7,15·10 ⁻⁸	4,46·10 ⁻⁸	5,12·10 ⁻⁸

Scenario 2 PCDD/Fs+dl PCBs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	7,04·10 ⁻⁹	2,44·10 ⁻⁸	2,57·10 ⁻⁸	2,59·10 ⁻⁸	2,74·10 ⁻⁸	1,69·10 ⁻⁸	1,95·10 ⁻⁸
D2	2,31·10 ⁻⁸	8,00·10 ⁻⁸	8,41·10 ⁻⁸	8,47·10 ⁻⁸	8,97·10 ⁻⁸	5,55·10 ⁻⁸	6,37·10 ⁻⁸
D3	3,62·10 ⁻⁸	1,26·10 ⁻⁷	1,32·10 ⁻⁷	1,33·10 ⁻⁷	1,41·10 ⁻⁷	8,71·10 ⁻⁸	1,00·10 ⁻⁷
D4	2,22·10 ⁻⁸	7,69·10 ⁻⁸	8,09·10 ⁻⁸	8,14·10 ⁻⁸	8,63·10 ⁻⁸	5,33·10 ⁻⁸	6,12·10 ⁻⁸
D5	7,59·10 ⁻⁹	2,63·10 ⁻⁸	2,77·10 ⁻⁸	2,79·10 ⁻⁸	2,95·10 ⁻⁸	1,83·10 ⁻⁸	2,10·10 ⁻⁸
D6	2,66·10 ⁻⁸	9,24·10 ⁻⁸	9,71·10 ⁻⁸	9,78·10 ⁻⁸	1,04·10 ⁻⁷	6,40·10 ⁻⁸	7,35·10 ⁻⁸
D7	6,66·10 ⁻⁸	2,31·10 ⁻⁷	2,43·10 ⁻⁷	2,44·10 ⁻⁷	2,59·10 ⁻⁷	1,60·10 ⁻⁷	1,84·10 ⁻⁷
D8	1,12·10 ⁻⁸	3,87·10 ⁻⁸	4,07·10 ⁻⁸	4,10·10 ⁻⁸	4,34·10 ⁻⁸	2,68·10 ⁻⁸	3,08·10 ⁻⁸
D9	5,15·10 ⁻⁸	1,79·10 ⁻⁷	1,88·10 ⁻⁷	1,89·10 ⁻⁷	2,00·10 ⁻⁷	1,24·10 ⁻⁷	1,42·10 ⁻⁷
D10	5,72·10 ⁻⁸	1,98·10 ⁻⁷	2,09·10 ⁻⁷	2,10·10 ⁻⁷	2,22·10 ⁻⁷	1,38·10 ⁻⁷	1,58·10 ⁻⁷

Scenario 1 PBDEs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	1,01·10 ⁻⁷	3,83·10 ⁻⁷	4,03·10 ⁻⁷	4,31·10 ⁻⁷	4,56·10 ⁻⁷	2,85·10 ⁻⁷	3,27·10 ⁻⁷
D2	2,69·10 ⁻⁷	1,02·10 ⁻⁶	1,08·10 ⁻⁶	1,15·10 ⁻⁶	1,22·10 ⁻⁶	7,61·10 ⁻⁷	8,73·10 ⁻⁷
D3	2,86·10 ⁻⁶	1,09·10 ⁻⁵	1,15·10 ⁻⁵	1,22·10 ⁻⁵	1,30·10 ⁻⁵	8,09·10 ⁻⁶	9,29·10 ⁻⁶
D4	3,34·10 ⁻⁷	1,27·10 ⁻⁶	1,34·10 ⁻⁶	1,43·10 ⁻⁶	1,52·10 ⁻⁶	9,46·10 ⁻⁷	1,09·10 ⁻⁶
D5	4,75·10 ⁻⁸	1,81·10 ⁻⁷	1,90·10 ⁻⁷	2,03·10 ⁻⁷	2,15·10 ⁻⁷	1,34·10 ⁻⁷	1,54·10 ⁻⁷
D6	1,07·10 ⁻⁶	4,09·10 ⁻⁶	4,30·10 ⁻⁶	4,59·10 ⁻⁶	4,86·10 ⁻⁶	3,03·10 ⁻⁶	3,48·10 ⁻⁶
D7	1,25·10 ⁻⁷	4,77·10 ⁻⁷	5,01·10 ⁻⁷	5,35·10 ⁻⁷	5,67·10 ⁻⁷	3,54·10 ⁻⁷	4,06·10 ⁻⁷
D8	1,39·10 ⁻⁷	5,29·10 ⁻⁷	5,56·10 ⁻⁷	5,94·10 ⁻⁷	6,29·10 ⁻⁷	3,93·10 ⁻⁷	4,51·10 ⁻⁷
D9	3,07·10 ⁻⁷	1,17·10 ⁻⁶	1,23·10 ⁻⁶	1,32·10 ⁻⁶	1,39·10 ⁻⁶	8,69·10 ⁻⁷	9,98·10 ⁻⁷
D10	2,16·10 ⁻⁶	8,22·10 ⁻⁶	8,64·10 ⁻⁶	9,23·10 ⁻⁶	9,78·10 ⁻⁶	6,10·10 ⁻⁶	7,01·10 ⁻⁶

Scenario 2 PBDEs	Bebe (7m-4)	Deca (5-11)		Adolescenti (12-19)		Odrasli (>20)	
		M	Ž	M	Ž	M	Ž
D1	$3,65 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$8,78 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
D2	$9,75 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-6}$
D3	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$3,81 \cdot 10^{-5}$	$4,04 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,87 \cdot 10^{-5}$
D4	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$4,21 \cdot 10^{-6}$	$4,43 \cdot 10^{-6}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	$4,72 \cdot 10^{-6}$	$2,92 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$
D5	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$5,98 \cdot 10^{-7}$	$6,28 \cdot 10^{-7}$	$6,33 \cdot 10^{-7}$	$6,70 \cdot 10^{-7}$	$4,14 \cdot 10^{-7}$	$4,76 \cdot 10^{-7}$
D6	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$9,36 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$
D7	$4,54 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
D8	$5,03 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$
D9	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$	$4,07 \cdot 10^{-6}$	$4,09 \cdot 10^{-6}$	$4,34 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-6}$
D10	$7,82 \cdot 10^{-6}$	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	$2,87 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-5}$

PRILOG 4

Tabelarni prikaz rezultati nelinearne regresije najmanjih kvadrata (NLS)

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{w,0}^a$	$s_{C_{w,0}^b}$	$C_{w,MAX}^c$	EF ^d	$C_{AS,0}^e$	$s_{C_{AS,0}^f}$	C_{Tot}^g	f_{AS}^h	Meth ⁱ	$\log K_{AOC}^j$	$S_{\log K_{AOC}}^k$	QF ^l	
			ng/L	ng/L	ng/L	µg/kg	µg/kg	µg/kg	L/kg	L/kg					
1) PCB 28	D1	3	0,04	± 0,003	0,031	1,3	0,076	± 0,0052	0,043	1,8	NLS	6,50	0,10	-	
	---	D2	4	0,029	± 0,0014	0,024	1,2	0,094	± 0,0052	0,125	0,76	NLS	6,28	0,06	Ok
	---	D3	4	0,028	± 0,0012	0,023	1,2	0,11	± 0,0055	0,200	0,57	NLS	6,18	0,05	Ok
	---	D4	4	0,015	± 0,0013	0,013	1,2	0,041	± 0,0034	0,055	0,74	NLS	6,28	0,07	Ok
	---	D5	4	0,024	± 0,00067	0,014	1,6	0,022	± 0,00041	0,022	1,0	NLS	6,01	0,07	-
	---	D6	4	0,027	± 0,0053	0,022	1,2	0,067	± 0,012	0,120	0,56	NLS	6,16	0,12	Ok
	---	D7	4	0,074	± 0,0019	0,065	1,1	0,42	± 0,015	0,627	0,67	NLS	6,32	0,04	Ok
	---	D8	4	0,028	± 0,0018	0,019	1,5	0,032	± 0,0015	0,028	1,1	NLS	6,28	0,10	-
	---	D9	4	0,011	± 0,0011	0,011	0,99	0,08	± 0,012	0,181	0,45	max	6,48	0,09	Ok
	---	D10	4	0,032	± 0,0015	0,025	1,3	0,091	± 0,0043	0,133	0,69	NLS	6,16	0,05	Ok
2) PCB 52	D1	4	0,041	± 0,00095	0,024	1,7	0,068	± 0,001	0,026	2,7	NLS	6,44	0,09	-	
	---	D2	4	0,038	± 0,00029	0,029	1,3	0,13	± 0,00079	0,081	1,6	NLS	6,30	0,05	Ok
	---	D3	4	0,035	± 0,0015	0,027	1,3	0,16	± 0,0058	0,121	1,3	NLS	6,25	0,05	Ok
	---	D4	4	0,024	± 0,00065	0,017	1,4	0,07	± 0,0015	0,046	1,5	NLS	6,33	0,05	Ok
	---	D5	3	0,017	± 0,0029	0,0048	3,6	0,037	± 0,002	0,017	2,3	NLS	6,38	0,10	-
	---	D6	4	0,039	± 0,0055	0,027	1,4	0,11	± 0,011	0,083	1,3	NLS	6,22	0,09	Ok
	---	D7	4	0,083	± 0,0025	0,066	1,3	0,43	± 0,013	0,313	1,4	NLS	6,28	0,04	Ok
	---	D8	4	0,032	± 0,00051	0,017	1,8	0,042	± 0,00037	0,021	2,1	NLS	6,34	0,09	-
	---	D9	4	0,036	± 0,0022	0,029	1,3	0,16	± 0,0085	0,151	1	NLS	6,26	0,05	Ok
	---	D10	4	0,047	± 0,00097	0,032	1,4	0,15	± 0,0023	0,096	1,5	NLS	6,20	0,04	Ok
3) PCB 101	D1	4	0,0076	± 0,00037	0,0045	1,7	0,038	± 0,0012	0,045	0,85	NLS	6,92	0,10	-	
	---	D2	4	0,0092	± 0,00027	0,0067	1,4	0,083	± 0,0019	0,141	0,59	NLS	6,72	0,05	Ok
	---	D3	4	0,012	± 0,00042	0,0094	1,3	0,14	± 0,004	0,291	0,5	NLS	6,64	0,04	Ok
	---	D4	4	0,008	± 0,00031	0,0058	1,4	0,069	± 0,0021	0,100	0,69	NLS	6,79	0,06	Ok
	---	D5	4	0,011	± 0,004	0,0037	3	0,019	± 0,0024	n.d.	0,79	NLS	6,28	0,18	-
	---	D6	4	0,0083	± 0,00008	0,0059	1,4	0,081	± 0,00061	0,152	0,54	NLS	6,76	0,05	Ok
	---	D7	4	0,0073	± 0,00005 9	0,0058	1,2	0,11	± 0,00092	0,229	0,51	NLS	6,75	0,04	Ok
	---	D8	4	0,0076	± 0,0005	0,0042	1,8	0,031	± 0,0012	0,038	0,83	NLS	6,83	0,10	-
	---	D9	4	0,015	± 0,0019	0,011	1,3	0,15	± 0,015	0,319	0,46	NLS	6,62	0,08	Ok
	---	D10	4	0,013	± 0,00036	0,0088	1,5	0,11	± 0,0023	0,167	0,66	NLS	6,62	0,05	Ok
4) PCB 118	D1	3	0,001	± 0,00011	0,0007 2	1,4	0,011	± 0,00095	0,032	0,36	NLS	7,25	0,11	-	
	---	D2	4	0,0014	± 0,00001 6	0,0011	1,3	0,024	± 0,00025	0,106	0,23	NLS	7,01	0,05	Ok
	---	D3	4	0,0018	± 0,00006 8	0,0015	1,2	0,041	± 0,0015	0,195	0,21	NLS	6,94	0,04	Ok
	---	D4	4	0,0012	± 0,00004 2	0,0009 2	1,3	0,021	± 0,00071	0,072	0,29	NLS	7,11	0,06	Ok
	---	D5	4	0,002	± 0,00065	0,0007	2,9	0,005	± 0,00059	0,014	0,3	NLS	6,44	0,17	-
	---	D6	4	0,0012	± 0,00003	0,0009 3	1,3	0,022	± 0,00047	0,101	0,22	NLS	7,03	0,05	Ok
	---	D7	4	0,001	± 0,00002 1	0,0009 1	1,1	0,039	± 0,001	0,184	0,21	NLS	7,14	0,04	Ok
	---	D8	4	0,0009	± 0,00004 9	0,0005 9	1,5	0,008	± 0,0003	0,025	0,33	NLS	7,17	0,10	-
	---	D9	4	0,0017	± 0,00011	0,0014	1,2	0,042	± 0,0028	0,226	0,19	NLS	7,02	0,06	Ok
	---	D10	4	0,0024	± 0,00007 6	0,0018	1,3	0,041	± 0,0011	0,154	0,27	NLS	6,93	0,05	Ok
5) PCB 138	D1	4	0,0076	± 0,00027	0,0048	1,6	0,14	± 0,0034	0,110	1,3	NLS	7,49	0,10	-	
	---	D2	4	0,0098	± 0,00048	0,0073	1,3	0,31	± 0,013	0,362	0,85	NLS	7,27	0,05	Ok
	---	D3	4	0,014	± 0,00036	0,011	1,3	0,61	± 0,015	0,811	0,76	NLS	7,23	0,04	Ok
	---	D4	4	0,014	± 0,00037	0,01	1,3	0,41	± 0,009	0,370	1,1	NLS	7,33	0,05	Ok
	---	D5	4	0,0066	± 0,0013	0,0037	1,8	0,085	± 0,0096	0,061	1,4	NLS	7,15	0,12	-

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{w,0^a}$	$S_{C_{w,0^b}}$	C_{w,MAX^c}	EF ^d	$C_{AS,0^e}$	$S_{C_{AS,0^f}}$	C_{Tot^g}	f_{AS^h}	Meth ⁱ	$\log K_{AOCj}$	$S_{\log K_{AOC^k}}$	QF ^l
			ng/L	ng/L	ng/L		µg/kg	µg/kg	µg/kg			L/kg	L/kg	
--	D6	4	0,011	± 0,00032	0,0084	1,4	0,37	± 0,0086	0,421	0,89	NLS	7,28	0,05	Ok
--	D7	4	0,0045	± 0,0001	0,0038	1,2	0,25	± 0,0061	0,346	0,75	NLS	7,31	0,04	Ok
--	D8	4	0,0098	± 0,00028	0,0061	1,6	0,16	± 0,003	0,129	1,3	NLS	7,43	0,10	-
--	D9	4	0,013	± 0,00085	0,01	1,2	0,56	± 0,036	0,713	0,79	NLS	7,27	0,06	Ok
--	D10	4	0,01	± 0,00027	0,0072	1,4	0,32	± 0,007	0,323	1	NLS	7,20	0,05	Ok
6) PCB 153	D1	4	0,012	± 0,00053	0,0069	1,7	0,16	± 0,0048	0,158	1	NLS	7,36	0,10	-
--	D2	4	0,015	± 0,0004	0,011	1,4	0,39	± 0,0086	0,499	0,78	NLS	7,19	0,05	Ok
--	D3	4	0,021	± 0,00048	0,017	1,3	0,8	± 0,016	1,038	0,77	NLS	7,16	0,04	Ok
--	D4	4	0,018	± 0,00064	0,013	1,4	0,46	± 0,013	0,461	1	NLS	7,25	0,06	Ok
--	D5	4	0,0098	± 0,002	0,0052	1,9	0,1	± 0,012	0,093	1,1	NLS	7,06	0,12	-
--	D6	4	0,015	± 0,0034	0,011	1,4	0,54	± 0,11	0,562	0,96	NLS	7,32	0,14	Ok
--	D7	4	0,0078	± 0,00018	0,0064	1,2	0,36	± 0,0087	0,490	0,76	NLS	7,23	0,04	Ok
--	D8	4	0,014	± 0,00034	0,0083	1,7	0,19	± 0,0029	0,154	1,2	NLS	7,36	0,09	-
--	D9	4	0,018	± 0,0014	0,015	1,2	0,66	± 0,045	0,843	0,79	NLS	7,19	0,06	Ok
--	D10	4	0,014	± 0,00035	0,0098	1,4	0,37	± 0,0073	0,373	1	NLS	7,12	0,05	Ok
7) PCB 180	D1	4	0,0033	± 0,00012	0,0022	1,5	0,12	± 0,0032	0,109	1,1	NLS	7,78	0,10	-
--	D2	4	0,0036	± 0,00017	0,0029	1,2	0,28	± 0,013	0,331	0,84	NLS	7,66	0,06	Ok
--	D3	4	0,0047	± 0,00018	0,0041	1,2	0,61	± 0,027	0,885	0,69	NLS	7,70	0,05	Ok
--	D4	4	0,0059	± 0,00024	0,0048	1,2	0,43	± 0,017	0,411	1	NLS	7,72	0,06	Ok
--	D5	4	0,002	± 0,00013	0,0014	1,4	0,08	± 0,0042	0,060	1,4	NLS	7,65	0,08	-
--	D6	4	0,0048	± 0,00079	0,0036	1,3	0,43	± 0,073	0,462	0,94	NLS	7,72	0,11	Ok
--	D7	4	0,0022	± 0,00009 ₃	0,002	1,1	0,3	± 0,016	0,399	0,77	NLS	7,70	0,05	Ok
--	D8	4	0,0041	± 0,00009 ₂	0,0029	1,4	0,18	± 0,003	0,146	1,2	NLS	7,87	0,09	-
--	D9	4	0,0044	± 0,00036	0,0041	1,1	0,71	± 0,077	0,833	0,85	NLS	7,82	0,07	Ok
--	D10	4	0,003	± 0,00014	0,0024	1,2	0,28	± 0,014	0,290	0,96	NLS	7,67	0,05	Ok
8) PeCB	D1	3	0,53	± 0,49	0,18	2,9	0,02	± 0,0066	0,035	0,58	NLS	4,80	0,44	-
--	D2	4	0,048	± 0,023	0,025	1,9	n.d.	n.d.	0,106	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D3	4	0,21	± 0,058	0,14	1,5	0,11	± 0,036	0,185	0,58	NLS	5,31	0,20	Ok
--	D4	3	0,11	± 0,012	0,095	1,2	0,049	± 0,0079	0,078	0,63	NLS	5,48	0,10	-
--	D5	3	0,23	± 0,029	0,097	2,4	0,012	± 0,00089	0,028	0,43	NLS	4,76	0,09	-
--	D6	3	n.d.	n.d.	0,074	n.d.	n.d.	n.d.	0,127	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D7	4	0,04	± 0,0063	0,032	1,2	0,012	± 0,0019	0,059	0,2	NLS	5,04	0,10	Ok
--	D8	2	n.d.	n.d.	0,074	n.d.	n.d.	n.d.	0,028	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D9	4	0,063	± 0,0047	0,062	1	0,053	± 0,0061	0,097	0,55	NLS	5,54	0,07	Ok
--	D10	4	0,046	± 0,015	0,033	1,4	0,016	± 0,0055	0,025	0,68	NLS	5,24	0,21	Ok
9) HCB	D1	3	0,097	± 0,029	0,091	1,1	0,12	± 0,045	0,055	2,3	NLS	6,32	0,23	-
--	D2	4	0,073	± 0,022	0,051	1,4	0,23	± 0,15	0,246	0,94	NLS	6,27	0,31	Ok
--	D3	3	0,23	± 0,022	0,2	1,1	0,42	± 0,044	0,624	0,67	NLS	5,86	0,07	-
--	D4	4	0,19	± 0,012	0,17	1,2	0,3	± 0,025	0,276	1,1	NLS	6,05	0,07	Ok
--	D5	3	0,13	± 0,0055	0,11	1,2	0,13	± 0,0058	0,077	1,7	NLS	6,05	0,08	-
--	D6	4	0,096	± 0,037	0,098	0,98	0,13	± 0,063	0,326	0,41	max	5,89	0,27	Ok
--	D7	4	0,05	± 0,0027	0,042	1,2	0,071	± 0,0048	0,155	0,45	NLS	5,73	0,05	Ok
--	D8	4	0,12	± 0,021	0,087	1,4	0,074	± 0,011	0,058	1,3	NLS	6,01	0,13	-
--	D9	4	0,078	± 0,006	0,071	1,1	0,17	± 0,019	0,331	0,51	NLS	5,96	0,07	Ok
--	D10	4	0,059	± 0,012	0,044	1,3	0,06	± 0,013	0,090	0,68	NLS	5,70	0,13	Ok
10) 2,4-DDE	D1	3	0,003	± 0,00061	0,0016	1,9	0,008 ₄	± 0,00096	0,0091	0,93	NLS	6,67	0,14	-
--	D2	4	0,0059	± 0,0002	0,0039	1,5	0,028	± 0,00065	n.d.	0,081	NLS	6,45	0,05	Ok
--	D3	4	0,0039	± 0,00012	0,0029	1,4	0,03	± 0,00074	0,042	0,71	NLS	6,47	0,04	Ok
--	D4	4	0,0016	± 0,00004 ₇	0,0011	1,4	0,009 ₃	± 0,0002	0,013	0,7	NLS	6,62	0,06	Ok

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{w,0}^a$	$S_{C_{w,0}^b}$	$C_{w,MAX}^c$	EF^d	$C_{AS,0}^e$	$S_{C_{AS,0}^f}$	C_{Tot}^g	f_{AS}^h	$Meth^i$	$\log K_{AOC}^j$	$S_{\log K_{AOC}^k}$	QF^l
			ng/L	ng/L	ng/L		$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$			L/kg	L/kg	
--	D5	4	0,0095	± 0,00029	0,0044	2,1	0,021	± 0,00033	0,018	1,1	NLS	6,39	0,07	-
--	D6	3	0,0052	± 0,00037	0,0033	1,6	0,026	± 0,0012	0,042	0,62	NLS	6,47	0,06	-
--	D7	4	0,0062	± 0,00004 ₉	0,0047	1,3	0,056	± 0,00041	0,094	0,6	NLS	6,52	0,04	Ok
--	D8	3	0,0033	± 0,00001 ₂	0,0017	2	0,008 ₃	± 0,00001 ₆	0,0073	1,1	NLS	6,62	0,09	-
--	D9	4	0,0036	± 0,00026	0,0028	1,3	0,03	± 0,0018	n.d.	0,009 ₂	NLS	6,54	0,06	Ok
--	D10	4	0,0051	± 0,00041	0,0026	1,9	0,016	± 0,0007	0,051	0,32	NLS	6,20	0,06	Ok
11) 2,4-DDD	D1	4	0,063	± 0,0081	0,05	1,3	0,19	± 0,027	0,11	1,7	NLS	6,70	0,13	-
--	D2	4	0,15	± 0,0015	0,12	1,2	0,39	± 0,0041	0,69	0,56	NLS	6,19	0,05	Ok
--	D3	4	0,037	± 0,0047	0,029	1,3	0,2	± 0,036	0,29	0,71	NLS	6,32	0,10	Ok
--	D4	4	0,035	± 0,017	0,023	1,5	0,12	± 0,068	0,086	1,4	NLS	6,38	0,33	Ok
--	D5	4	0,055	± 0,0042	0,042	1,3	0,11	± 0,0076	0,096	1,2	NLS	6,35	0,08	-
--	D6	4	0,13	± 0,019	0,12	1,2	1	± 0,26	0,63	1,6	NLS	6,65	0,14	Ok
--	D7	4	0,079	± 0,016	0,059	1,4	0,61	± 0,2	0,72	0,84	NLS	6,45	0,18	Ok
--	D8	4	0,032	± 0,0036	0,026	1,3	0,089	± 0,01	0,077	1,2	NLS	6,67	0,12	-
--	D9	4	0,073	± 0,01	0,055	1,3	0,5	± 0,11	0,75	0,66	NLS	6,46	0,12	Ok
--	D10	4	0,06	± 0,0067	0,05	1,2	0,25	± 0,035	0,25	0,99	NLS	6,32	0,09	Ok
12) p,p'-DDE	D1	4	0,069	± 0,0035	0,038	1,8	0,29	± 0,0091	0,3	0,99	NLS	6,85	0,10	-
--	D2	4	0,11	± 0,003	0,075	1,4	0,85	± 0,019	1,4	0,59	NLS	6,68	0,05	Ok
--	D3	4	0,11	± 0,0055	0,08	1,3	1,2	± 0,051	1,6	0,72	NLS	6,64	0,05	Ok
--	D4	4	0,068	± 0,0022	0,047	1,4	0,51	± 0,012	0,65	0,78	NLS	6,73	0,06	Ok
--	D5	4	0,62	± 0,017	0,3	2,1	2	± 0,028	1,7	1,1	NLS	6,56	0,07	-
--	D6	4	0,084	± 0,0046	0,059	1,4	0,75	± 0,032	1,1	0,67	NLS	6,72	0,06	Ok
--	D7	4	0,12	± 0,0018	0,094	1,2	1,7	± 0,025	3	0,58	NLS	6,73	0,04	Ok
--	D8	4	0,065	± 0,0016	0,036	1,8	0,25	± 0,0036	0,25	1	NLS	6,81	0,09	-
--	D9	4	0,044	± 0,004	0,036	1,2	0,59	± 0,049	1,5	0,4	NLS	6,75	0,07	Ok
--	D10	4	0,059	± 0,0025	0,041	1,4	0,52	± 0,017	0,65	0,8	NLS	6,64	0,05	Ok
13) p,p'-DDD	D1	4	0,22	± 0,14	0,14	1,5	0,86	± 0,86	0,41	2,1	NLS	6,82	0,52	-
--	D2	4	0,49	± 0,095	0,36	1,3	2,2	± 0,7	1,8	1,2	NLS	6,42	0,17	Ok
--	D3	4	0,21	± 0,04	0,16	1,3	0,8	± 0,2	1	0,77	NLS	6,16	0,14	Ok
--	D4	4	0,19	± 0,054	0,14	1,4	0,47	± 0,15	0,33	1,4	NLS	6,24	0,19	Ok
--	D5	4	0,2	± 0,024	0,16	1,2	0,53	± 0,076	0,29	1,8	NLS	6,47	0,11	-
--	D6	4	0,44	± 0,12	0,3	1,5	3,9	± 2,5	1,7	2,4	NLS	6,72	0,30	Ok
--	D7	4	0,19	± 0,047	0,14	1,4	1,6	± 0,8	2,1	0,78	NLS	6,50	0,24	Ok
--	D8	4	0,099	± 0,035	0,068	1,5	0,32	± 0,15	0,24	1,4	NLS	6,73	0,27	-
--	D9	4	0,11	± 0,026	0,079	1,4	0,72	± 0,29	1,3	0,55	NLS	6,43	0,21	Ok
--	D10	4	0,062	± 0,022	0,044	1,4	0,45	± 0,35	0,45	1	NLS	6,56	0,38	Ok
14) Nap	D1	3	n.d.	n.d.	134	n.d.	n.d.	n.d.	11,82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D2	2	n.d.	n.d.	28	n.d.	n.d.	n.d.	11,10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D3	4	19	± 2,1	16	1,2	1,1	± 0,25	14,93	0,11	NLS	4,35	0,12	Ok
--	D4	4	59	± 7	52	1,1	1,3	± 0,27	7,98	0,34	NLS	4,20	0,12	Ok
--	D5	4	35	± 15	24	1,4	0,53	± 0,3	11,25	0,2	NLS	4,22	0,31	-
--	D6	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D7	4	8,9	± 0,87	8,8	1	2,2	± 0,52	8,78	0,5	NLS	4,96	0,12	Ok
--	D8	4	48	± 7,3	44	1,1	0,82	± 0,18	2,25	0,27	NLS	4,45	0,15	-
--	D9	4	16	± 2,1	15	1,1	1,9	± 0,56	6,92	0,16	NLS	4,69	0,15	Ok
--	D10	4	9,7	± 1,7	8,2	1,2	0,96	± 0,45	5,00	0,19	NLS	4,70	0,22	Ok
15) Bip	D1	3	11	± 4,8	9,4	1,2	0,29	± 0,12	3,33	0,23	NLS	4,63	0,27	-
--	D2	2	n.d.	n.d.	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	2,67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D3	4	1,8	± 0,15	1,7	1,1	0,69	± 0,12	3,07	0,2	NLS	5,16	0,09	Ok

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{W,0}^a$		$S_{C_{W,0}^b}$		$C_{W,MAX}^c$		EF^d		$C_{AS,0}^e$		$S_{C_{AS,0}^f}$		C_{Tot}^g		f_{AS}^h		Meth ⁱ		$\log K_{AOC}^j$		$S_{\log K_{AOC}^k}$		QF ^l
			ng/L	±	ng/L	±	ng/L	±	ng/L	±	μg/kg	±	μg/kg	±	μg/kg	±	μg/kg	±	μg/kg	±	max	min	L/kg	±	
---	D4	4	4,3	±	0,14	±	4,3	0,99	0,63	±	0,046	±	2,11	0,4	max	5,02	0,06	Ok							
---	D5	4	5	±	1,5	±	3,8	1,3	0,26	±	0,097	±	4,76	0,035	NLS	4,77	0,22	-							
---	D6	3	n.d.		n.d.		1,6	n.d.	n.d.		n.d.		2,21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-							
---	D7	4	1,1	±	0,1	±	1,2	0,96	0,91	±	0,2	±	2,67	0,43	max	5,45	0,11	Ok							
---	D8	4	5,3	±	1,5	±	4,8	1,1	0,29	±	0,11	±	0,87	0,29	NLS	4,96	0,22	-							
---	D9	4	1,2	±	0,053	±	1,1	1,1	0,78	±	0,081	±	1,92	0,21	NLS	5,43	0,06	Ok							
---	D10	4	1	±	0,11	±	1	1	0,8	±	0,22	±	1,9	0,54	NLS	5,59	0,14	Ok							
16) Acy	D1	4	13	±	2,5	±	11	1,1	0,2	±	0,041	±	0,88	0,17	NLS	4,41	0,15	-							
---	D2	4	3,4	±	0,22	±	2,9	1,2	0,28	±	0,046	±	1,54	0,13	NLS	4,68	0,09	Ok							
---	D3	4	5	±	0,92	±	3,8	1,3	0,38	±	0,14	±	1,29	0,035	NLS	4,47	0,19	Ok							
---	D4	4	5	±	0,51	±	4,9	1	0,32	±	0,075	±	1,68	0,16	NLS	4,66	0,12	Ok							
---	D5	4	3,5	±	0,17	±	2,9	1,2	0,081	±	0,0052	±	0,65	0,043	NLS	4,42	0,08	-							
---	D6	4	3,4	±	1,1	±	4,9	0,7	0,3	±	0,24	±	0,75	0,13	max	4,56	0,38	Ok							
---	D7	4	2,6	±	0,17	±	2,6	0,99	0,27	±	0,041	±	0,97	0,098	max	4,58	0,08	Ok							
---	D8	4	13	±	1,9	±	12	1,1	0,31	±	0,06	±	0,46	0,13	NLS	4,60	0,14	-							
---	D9	4	4,6	±	0,49	±	4,3	1,1	1,6	±	0,43	±	3,8	0,1	NLS	5,16	0,13	Ok							
---	D10	4	1,7	±	0,086	±	1,7	0,99	0,16	±	0,021	±	0,69	0,11	max	4,68	0,08	Ok							
17) Ace	D1	3	33	±	26	±	19	1,7	0,31	±	0,15	±	0,98	0,19	NLS	4,20	0,41	-							
---	D2	3	2,5	±	1,2	±	1,6	1,5	n.d.		n.d.		1,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-							
---	D3	4	8,3	±	4,4	±	5,2	1,6	0,48	±	0,32	±	1,73	0,047	NLS	4,35	0,37	Ok							
---	D4	4	3,4	±	0,94	±	3,4	1	0,22	±	0,087	±	0,71	0,22	NLS	4,66	0,22	Ok							
---	D5	4	8,5	±	0,8	±	6,9	1,2	0,26	±	0,023	±	6,06	0,03	NLS	4,53	0,09	-							
---	D6	3	n.d.		n.d.		3,7	n.d.	0,026		n.d.		0,77	0,016	n.d.	-2,58	785366, 92	-							
---	D7	4	1,3	±	0,17	±	1,2	1,1	0,2	±	0,053	±	0,53	0,15	NLS	4,77	0,14	Ok							
---	D8	4	9,7	±	0,71	±	7,2	1,3	0,2	±	0,012	±	0,69	0,21	NLS	4,54	0,10	-							
---	D9	4	1,3	±	0,034	±	1,4	0,9	1,5	±	0,12	±	1,62	0,32	max	5,64	0,05	Ok							
---	D10	4	0,85	±	0,32	±	0,57	1,5	0,091	±	0,068	±	0,4	0,097	NLS	4,73	0,37	Ok							
18) Fl	D1	4	32	±	16	±	32	1	1,9	±	1,1	±	6	0,49	NLS	5,00	0,34	-							
---	D2	4	4,7	±	2,2	±	2,6	1,8	0,84	±	0,83	±	3,81	0,32	NLS	5,03	0,48	Ok							
---	D3	4	16	±	4,6	±	11	1,5	2	±	0,9	±	5,01	0,13	NLS	4,68	0,23	Ok							
---	D4	4	11	±	2,2	±	7,8	1,4	0,27	±	0,042	±	2,49	0,22	NLS	4,25	0,12	Ok							
---	D5	4	21	±	16	±	13	1,6	1,3	±	1,2	±	88,37	0,011	NLS	4,84	0,52	-							
---	D6	4	40	±	28	±	8,8	4,5	0,14	±	0,021	±	2,66	0,071	NLS	3,31	0,31	-							
---	D7	4	17	±	5,1	±	11	1,5	0,5	±	0,12	±	2,86	0,21	NLS	4,03	0,17	Ok							
---	D8	4	35	±	29	±	21	1,6	1,5	±	1,1	±	1,42	0,67	NLS	4,86	0,49	-							
---	D9	4	4,1	±	0,7	±	4,3	0,97	2,6	±	1	±	3,35	0,17	max	5,41	0,19	Ok							
---	D10	4	2	±	0,84	±	1,6	1,3	0,25	±	0,17	±	1,87	0,15	NLS	4,79	0,35	Ok							
19) Phe	D1	4	24	±	10	±	25	0,95	7,8	±	6,7	±	18,35	0,38	max	5,72	0,43	-							
---	D2	4	6,8	±	1	±	5	1,4	4,9	±	2	±	22,55	0,24	NLS	5,62	0,19	Ok							
---	D3	4	16	±	3,9	±	11	1,4	7	±	3,2	±	23,23	0,05	NLS	5,22	0,22	Ok							
---	D4	4	9,7	±	2,5	±	9,2	1	4,4	±	2,6	±	15,94	0,35	NLS	5,51	0,28	Ok							
---	D5	3	9,7	±	0,096	±	7,9	1,2	0,99	±	0,011	±	19,43	0,039	NLS	5,06	0,07	-							
---	D6	4	6,9	±	0,63	±	8,1	0,86	4,4	±	0,99	±	14,91	0,22	max	5,51	0,12	Ok							
---	D7	4	12	±	4,1	±	9,7	1,3	1,2	±	0,4	±	12,64	0,066	NLS	4,56	0,21	Ok							
---	D8	4	51	±	27	±	34	1,5	6,5	±	3,7	±	11,17	0,34	NLS	5,32	0,35	-							
---	D9	4	6,1	±	0,16	±	5,7	1,1	36	±	3,5	±	31,96	0,28	NLS	6,39	0,06	Ok							
---	D10	4	9,3	±	9	±	5,9	1,6	0,97	±	0,93	±	7,69	0,11	NLS	4,72	0,59	Ok							
20) Ant	D1	4	3,3	±	0,72	±	2,8	1,2	1,2	±	0,47	±	3,12	0,31	NLS	5,78	0,22	-							
---	D2	4	1,7	±	0,41	±	1,2	1,5	1	±	0,55	±	4,37	0,18	NLS	5,53	0,27	Ok							
---	D3	4	2	±	0,37	±	1,5	1,3	1,4	±	0,51	±	5,77	0,071	NLS	5,43	0,18	Ok							

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{W,0}^a$		$S_{C_{W,0}^b}$		$C_{W,MAX}^c$		EF ^d	$C_{AS,0}^e$		$S_{C_{AS,0}^f}$		C_{Tot}^g	f_{AS}^h	Meth ⁱ	$\log K_{AOC}^j$	$S_{\log K_{AOC}^k}$	QF ^l
			ng/L	±	ng/L	±	ng/L	±		µg/kg	±	µg/kg	±						
---	D4	4	1,5	±	0,15	1,4	1,1	0,85	±	0,2	5,52	0,25	NLS	5,61	0,12	Ok			
---	D5	4	1,3	±	0,39	0,9	1,4	0,29	±	0,12	4,52	0,06	NLS	5,40	0,23	-			
---	D6	3	1	±	0,13	1,1	0,92	0,73	±	0,18	3,15	0,18	max	5,60	0,13	-			
---	D7	4	0,72	±	0,068	0,72	1	0,54	±	0,11	1,89	0,12	NLS	5,44	0,11	Ok			
---	D8	4	4,7	±	0,85	3,7	1,3	0,91	±	0,2	3,97	0,26	NLS	5,51	0,15	-			
---	D9	4	1,1	±	0,12	1	1,1	4,8	±	1,4	6,55	0,16	NLS	6,25	0,14	Ok			
---	D10	4	0,46	±	0,041	0,44	1	0,35	±	0,081	1,6	0,16	NLS	5,58	0,12	Ok			
21) Flu	D1	4	15	±	2,4	13	1,2	15	±	4,6	23,02	0,43	NLS	6,23	0,18	-			
---	D2	4	4,8	±	0,17	4,3	1,1	26	±	2,5	62,94	0,46	NLS	6,51	0,06	Ok			
---	D3	4	5,8	±	1,5	3,7	1,6	20	±	12	49,52	0,063	NLS	6,12	0,28	Ok			
---	D4	4	4,3	±	0,97	3,9	1,1	12	±	7	44,84	0,28	NLS	6,29	0,27	Ok			
---	D5	4	5	±	3	3,3	1,5	3,6	±	3,3	6,99	0,22	NLS	5,90	0,49	-			
---	D6	4	4,5	±	0,56	4	1,1	15	±	4,9	36,75	0,26	NLS	6,29	0,16	Ok			
---	D7	4	2,2	±	0,056	2,3	0,94	10	±	0,62	20,9	0,23	max	6,20	0,05	Ok			
---	D8	4	16	±	3,4	12	1,3	11	±	3,2	37,98	0,22	NLS	6,06	0,19	-			
---	D9	4	2,8	±	0,55	1,9	1,5	n.d.		n.d.	77,83	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok			
---	D10	4	0,91	±	0,079	0,88	1	3,9	±	0,87	11,27	0,24	NLS	6,33	0,11	Ok			
22) Pyr	D1	4	10	±	1,9	9	1,2	10	±	3,3	15,14	0,44	NLS	6,20	0,18	-			
---	D2	4	3,1	±	0,1	2,8	1,1	18	±	1,6	49,57	0,41	NLS	6,53	0,06	Ok			
---	D3	4	3,9	±	1,1	2,4	1,6	15	±	9,4	37,12	0,059	NLS	6,17	0,30	Ok			
---	D4	4	3	±	0,68	2,7	1,1	9,1	±	5,3	31,73	0,26	NLS	6,34	0,28	Ok			
---	D5	4	3	±	1,4	2	1,5	2,8	±	2,1	4,95	0,21	NLS	6,01	0,40	-			
---	D6	4	2,9	±	0,36	2,8	1,1	10	±	3,2	25,98	0,23	NLS	6,30	0,16	Ok			
---	D7	4	1,5	±	0,045	1,5	0,97	7,5	±	0,55	15,57	0,21	max	6,26	0,05	Ok			
---	D8	4	11	±	2	8,3	1,3	8,1	±	2,2	25,29	0,22	NLS	6,10	0,17	-			
---	D9	4	1,8	±	0,36	1,2	1,5	n.d.		n.d.	56,24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok			
---	D10	4	0,66	±	0,03	0,62	1,1	2,8	±	0,34	8,87	0,23	NLS	6,33	0,07	Ok			
23) B[b]Fl	D1	4	0,98	±	0,23	0,81	1,2	1,6	±	0,62	11,21	0,48	NLS	6,43	0,22	-			
---	D2	4	0,43	±	0,08	0,39	1,1	2,2	±	1,1	48,90	0,36	NLS	6,48	0,24	Ok			
---	D3	4	0,4	±	0,13	0,26	1,6	1,9	±	1,4	39,31	0,076	NLS	6,26	0,35	Ok			
---	D4	4	0,26	±	0,054	0,21	1,2	1,4	±	0,74	35,07	0,3	NLS	6,59	0,25	Ok			
---	D5	4	0,16	±	0,056	0,11	1,5	0,39	±	0,27	5,86	0,27	NLS	6,42	0,35	-			
---	D6	4	0,37	±	0,092	0,38	0,96	3,3	±	2,2	28,93	0,54	max	6,71	0,31	Ok			
---	D7	4	0,16	±	0,01	0,16	1	0,9	±	0,14	20,37	0,17	NLS	6,32	0,08	Ok			
---	D8	4	1	±	0,25	0,73	1,4	1,2	±	0,41	23,74	0,27	NLS	6,30	0,21	-			
---	D9	4	0,21	±	0,061	0,12	1,8	n.d.		n.d.	54,29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok			
---	D10	4	0,05	±	0,013	0,037	1,4	0,43	±	0,29	12,21	0,18	NLS	6,63	0,32	Ok			
24) B[ghi]Flu	D1	4	0,31	±	0,047	0,26	1,2	1,3	±	0,43	1,46	0,54	NLS	6,84	0,19	-			
---	D2	4	0,16	±	0,0045	0,16	1	2,3	±	0,17	7,24	0,45	NLS	6,92	0,06	Ok			
---	D3	4	0,21	±	0,024	0,16	1,3	3,1	±	0,81	4,68	0,16	NLS	6,76	0,13	Ok			
---	D4	4	0,18	±	0,024	0,14	1,2	1,4	±	0,48	3,83	0,34	NLS	6,74	0,16	Ok			
---	D5	4	0,14	±	0,036	0,1	1,4	0,51	±	0,26	0,69	0,36	NLS	6,60	0,25	-			
---	D6	4	0,16	±	0,014	0,18	0,88	1,6	±	0,38	3,25	0,3	max	6,71	0,12	Ok			
---	D7	4	0,093	±	0,0071	0,082	1,1	1,2	±	0,23	2,20	0,29	NLS	6,68	0,09	Ok			
---	D8	4	0,38	±	0,053	0,31	1,2	1	±	0,23	2,17	0,28	NLS	6,64	0,15	-			
---	D9	4	0,083	±	0,015	0,061	1,4	6,3	±	5,1	5,57	0,35	NLS	7,50	0,36	Ok			
---	D10	4	0,048	±	0,0014	0,044	1,1	0,7	±	0,054	1,52	0,28	NLS	6,86	0,06	Ok			
25) B[a]A	D1	4	1	±	0,27	0,81	1,3	6,1	±	3,3	7,00	0,33	NLS	6,99	0,28	-			
---	D2	4	0,46	±	0,025	0,41	1,1	16	±	2,4	24,37	0,37	NLS	7,32	0,08	Ok			
---	D3	4	0,49	±	0,16	0,28	1,8	13	±	9,8	24,18	0,071	NLS	7,01	0,37	Ok			

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{W,0}^a$	$S_{C_{W,0}^b}$	$C_{W,MAX}^c$	EF^d	$C_{AS,0}^e$	$S_{C_{AS,0}^f}$	C_{Tot}^g	f_{AS}^h	$Meth^i$	$\log K_{AOC}^j$	$S_{\log K_{AOC}^k}$	QF^l
			ng/L	ng/L	ng/L		$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$		L/kg	L/kg		
--	D4	4	0,46	± 0,091	0,35	1,3	9,2	± 4,6	23,19	0,25	NLS	7,16	0,24	Ok
--	D5	4	0,26	± 0,096	0,16	1,6	1,9	± 1,6	2,47	0,16	NLS	6,92	0,40	-
--	D6	4	0,44	± 0,017	0,39	1,1	12	± 1,2	14,92	0,25	NLS	7,20	0,07	Ok
--	D7	4	0,17	± 0,019	0,14	1,2	6,2	± 1,7	8,28	0,18	NLS	7,13	0,13	Ok
--	D8	4	1,3	± 0,32	0,94	1,4	6,4	± 2,9	12,73	0,22	NLS	6,92	0,24	-
--	D9	4	0,31	± 0,086	0,15	2	n.d.	n.d.	32,32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D10	4	0,093	± 0,017	0,068	1,4	2,3	± 1,1	5,47	0,14	NLS	7,09	0,22	Ok
26) Chr	D1	4	0,6	± 0,095	0,47	1,3	3,3	± 1,2	7,27	0,31	NLS	6,96	0,19	-
--	D2	4	0,29	± 0,011	0,29	1	12	± 1,3	28,01	0,5	NLS	7,39	0,07	Ok
--	D3	4	0,33	± 0,079	0,21	1,5	7,8	± 4,5	23,92	0,08	NLS	6,96	0,28	Ok
--	D4	4	0,31	± 0,054	0,24	1,3	6	± 2,6	21,77	0,29	NLS	7,14	0,21	Ok
--	D5	4	0,18	± 0,051	0,12	1,5	1,2	± 0,73	2,89	0,16	NLS	6,86	0,30	-
--	D6	4	0,34	± 0,011	0,33	1	18	± 1,6	15,24	0,69	NLS	7,50	0,06	Ok
--	D7	4	0,16	± 0,017	0,13	1,2	4,8	± 1,2	10,39	0,24	NLS	7,05	0,13	Ok
--	D8	4	0,78	± 0,16	0,57	1,4	3,4	± 1,3	12,79	0,2	NLS	6,86	0,22	-
--	D9	4	0,21	± 0,046	0,13	1,6	n.d.	n.d.	34,82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,088	± 0,014	0,065	1,3	2,2	± 0,86	6,60	0,21	NLS	7,10	0,19	Ok
27) Tph	D1	4	0,42	± 0,056	0,35	1,2	1,8	± 0,51	1,95	0,5	NLS	6,86	0,17	-
--	D2	4	0,26	± 0,0076	0,26	0,99	3,4	± 0,27	8,18	0,44	max	6,88	0,06	Ok
--	D3	4	0,33	± 0,038	0,27	1,3	4,1	± 1,1	5,91	0,16	NLS	6,67	0,13	Ok
--	D4	4	0,3	± 0,032	0,25	1,2	2,5	± 0,67	5,68	0,35	NLS	6,78	0,14	Ok
--	D5	4	0,19	± 0,037	0,14	1,3	0,85	± 0,36	0,94	0,38	NLS	6,70	0,21	-
--	D6	4	0,3	± 0,031	0,35	0,84	3,2	± 0,88	4,55	0,32	max	6,73	0,14	Ok
--	D7	4	0,21	± 0,02	0,18	1,2	3,1	± 0,72	3,99	0,38	NLS	6,74	0,12	Ok
--	D8	4	0,5	± 0,046	0,44	1,1	1,3	± 0,18	3,46	0,25	NLS	6,64	0,12	-
--	D9	4	0,22	± 0,03	0,17	1,3	6,8	± 2,4	9,2	0,23	NLS	7,10	0,17	Ok
--	D10	4	0,15	± 0,014	0,12	1,3	1,7	± 0,45	2,25	0,39	NLS	6,76	0,13	Ok
28) Ret	D1	4	1	± 0,035	0,74	1,4	0,89	± 0,024	1,35	0,52	NLS	6,15	0,10	-
--	D2	4	0,4	± 0,038	0,4	1	1,5	± 0,23	2,97	0,2	max	6,34	0,09	Ok
--	D3	4	0,35	± 0,014	0,32	1,1	1,5	± 0,094	3,69	0,17	NLS	6,21	0,05	Ok
--	D4	4	0,27	± 0,015	0,23	1,2	0,7	± 0,051	2,43	0,1	NLS	6,26	0,07	Ok
--	D5	4	1,5	± 1	0,57	2,7	0,3	± 0,075	0,89	0,1	NLS	5,34	0,31	-
--	D6	4	0,22	± 0,031	0,22	0,98	0,86	± 0,2	4,13	0,11	max	6,36	0,13	Ok
--	D7	4	0,71	± 0,014	0,65	1,1	2,6	± 0,077	8,84	0,12	NLS	6,13	0,04	Ok
--	D8	4	0,76	± 0,074	0,52	1,5	0,54	± 0,038	0,72	0,17	NLS	6,07	0,11	-
--	D9	4	0,25	± 0,048	0,26	0,96	2,7	± 1,1	3,27	0,14	max	6,64	0,21	Ok
--	D10	4	0,21	± 0,025	0,2	1,1	0,57	± 0,091	2,85	0,068	NLS	6,13	0,10	Ok
29) B[b]Flu	D1	4	0,17	± 0,021	0,14	1,3	4	± 1,2	1,15	0,34	NLS	7,58	0,17	-
--	D2	4	0,087	± 0,0043	0,09	0,97	17	± 2,8	4,4	0,59	max	8,05	0,09	Ok
--	D3	4	0,13	± 0,022	0,094	1,4	13	± 5,6	4,13	0,12	NLS	7,58	0,20	Ok
--	D4	4	0,12	± 0,011	0,1	1,2	7,9	± 1,8	3,51	0,28	NLS	7,66	0,12	Ok
--	D5	4	0,069	± 0,015	0,05	1,4	1,5	± 0,75	0,51	0,2	NLS	7,38	0,24	-
--	D6	4	0,11	± 0,0035	0,12	0,9	11	± 0,9	2,74	0,29	max	7,74	0,06	Ok
--	D7	4	0,052	± 0,005	0,046	1,1	7,4	± 1,8	1,78	0,29	NLS	7,72	0,12	Ok
--	D8	4	0,22	± 0,049	0,18	1,2	4	± 1,9	1,95	0,21	NLS	7,48	0,25	-
--	D9	4	0,065	± 0,012	0,043	1,5	n.d.	n.d.	4,24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,034	± 0,0048	0,027	1,3	2,8	± 0,98	1,02	0,21	NLS	7,61	0,17	Ok
30) B[k]Flu	D1	4	0,074	± 0,0076	0,059	1,2	1,6	± 0,39	4,12	0,29	NLS	7,56	0,15	-
--	D2	4	0,032	± 0,00068	0,035	0,91	8,4	± 0,65	17,04	0,66	max	8,15	0,06	Ok
--	D3	4	0,035	± 0,0073	0,024	1,5	4,3	± 2,5	14,27	0,094	NLS	7,68	0,27	Ok

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{W,0^a}$ ng/L	$S_{C_{W,0}^b}$ ng/L	C_{W,MAX^c} ng/L	EF^d	$C_{AS,0^e}$ μg/kg	$S_{C_{AS,0}^f}$ μg/kg	C_{Tot}^g μg/kg	f_{AS}^h	Meth ⁱ	$\log K_{AOCj}$ L/kg	$S_{\log K_{AOC}^k}$ L/kg	QF ^l
--	D4	4	0,038 ±	0,0049	0,033	1,1	2,9 ±	0,92	13,55	0,25	NLS	7,73	0,16	Ok
--	D5	4	0,022 ±	0,0057	0,015	1,4	0,49 ±	0,3	2,18	0,15	NLS	7,39	0,29	-
--	D6	4	0,046 ±	0,0046	0,059	0,78	6,5 ±	1,7	9,94	0,43	max	7,81	0,13	Ok
--	D7	4	0,018 ±	0,0021	0,015	1,1	2,2 ±	0,63	6,63	0,22	NLS	7,66	0,14	Ok
--	D8	4	0,087 ±	0,015	0,068	1,3	1,5 ±	0,57	8,71	0,17	NLS	7,46	0,21	-
--	D9	4	0,023 ±	0,0055	0,014	1,7	n.d.	n.d.	19,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,01 ±	0,0014	0,0086	1,2	0,86 ±	0,3	3,97	0,17	NLS	7,63	0,17	Ok
31) B[a]P	D1	4	0,12 ±	0,033	0,086	1,4	1,5 ±	0,87	9,45	0,22	NLS	7,33	0,29	-
--	D2	4	0,039 ±	0,003	0,032	1,2	7,7 ±	2	42,72	0,39	NLS	8,07	0,13	Ok
--	D3	4	0,038 ±	0,012	0,019	2	4 ±	3,6	33,91	0,047	NLS	7,61	0,42	-
--	D4	4	0,036 ±	0,0055	0,027	1,3	3,4 ±	1,3	32,97	0,19	NLS	7,84	0,19	Ok
--	D5	4	0,027 ±	0,01	0,017	1,6	0,49 ±	0,42	4,2	0,1	NLS	7,30	0,42	-
--	D6	4	0,034 ±	0,0018	0,033	1	2,6 ±	0,35	22,65	0,11	NLS	7,65	0,08	Ok
--	D7	4	0,018 ±	0,0019	0,014	1,2	2,7 ±	0,75	15,17	0,15	NLS	7,75	0,13	Ok
--	D8	4	0,11 ±	0,028	0,085	1,3	1,7 ±	0,9	19,27	0,13	NLS	7,39	0,27	-
--	D9	4	0,025 ±	0,0076	0,0098	2,6	n.d.	n.d.	51,67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D10	4	0,0061 ±	0,0019	0,0029	2,1	0,59 ±	0,45	6,15	0,073	NLS	7,69	0,36	-
32) B[e]P	D1	4	0,2 ±	0,019	0,16	1,2	3,6 ±	0,87	8,4	0,36	NLS	7,49	0,15	-
--	D2	4	0,097 ±	0,0035	0,11	0,91	14 ±	1,6	35,58	0,59	max	7,89	0,07	Ok
--	D3	4	0,12 ±	0,018	0,091	1,3	10 ±	4	27,5	0,11	NLS	7,50	0,19	Ok
--	D4	4	0,13 ±	0,013	0,1	1,2	6,8 ±	1,7	26,74	0,29	NLS	7,59	0,13	Ok
--	D5	4	0,075 ±	0,016	0,054	1,4	1,3 ±	0,66	4,2	0,2	NLS	7,29	0,25	-
--	D6	4	0,14 ±	0,012	0,16	0,86	10 ±	2,4	20,25	0,35	max	7,57	0,12	Ok
--	D7	4	0,074 ±	0,0085	0,06	1,2	7,1 ±	2	16,05	0,32	NLS	7,55	0,14	Ok
--	D8	4	0,24 ±	0,03	0,2	1,2	3,4 ±	0,99	16,65	0,21	NLS	7,38	0,17	-
--	D9	4	0,09 ±	0,012	0,069	1,3	n.d.	n.d.	40,78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,05 ±	0,0053	0,04	1,2	3,3 ±	0,9	8,89	0,28	NLS	7,52	0,13	Ok
33) B[j]Flu	D1	4	0,11 ±	0,011	0,092	1,2	2,7 ±	0,7	3,83	0,38	NLS	7,60	0,15	-
--	D2	4	0,06 ±	0,0044	0,065	0,92	13 ±	3,4	16,52	0,75	max	8,07	0,13	Ok
--	D3	4	0,071 ±	0,0071	0,063	1,1	8,5 ±	2,5	12,27	0,14	NLS	7,66	0,14	Ok
--	D4	4	0,069 ±	0,0036	0,076	0,91	5,1 ±	0,67	12,8	0,34	max	7,68	0,08	Ok
--	D5	4	0,045 ±	0,0089	0,033	1,4	0,92 ±	0,45	1,96	0,21	NLS	7,35	0,24	-
--	D6	4	0,1 ±	0,012	0,099	1	6,7 ±	2	9,61	0,37	NLS	7,59	0,15	Ok
--	D7	4	0,045 ±	0,0076	0,032	1,4	3,8 ±	1,6	5,99	0,31	NLS	7,50	0,20	Ok
--	D8	4	0,16 ±	0,027	0,14	1,1	1,2 ±	0,34	9,27	0,12	NLS	7,11	0,17	-
--	D9	4	0,045 ±	0,0076	0,03	1,5	n.d.	n.d.	16,63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,024 ±	0,0029	0,019	1,3	1,7 ±	0,53	3,78	0,24	NLS	7,55	0,15	Ok
34) Per	D1	4	0,057 ±	0,012	0,041	1,4	1,2 ±	0,71	4,12	0,39	NLS	7,55	0,28	-
--	D2	4	0,05 ±	0,0016	0,048	1,1	24 ±	5,1	17,34	1,8	NLS	8,45	0,10	Ok
--	D3	4	0,041 ±	0,0056	0,03	1,4	14 ±	12	16,66	0,39	NLS	8,12	0,37	Ok
--	D4	4	0,033 ±	0,0034	0,025	1,3	5 ±	1,5	11,75	0,58	NLS	8,04	0,15	Ok
--	D5	4	0,035 ±	0,007	0,025	1,4	0,82 ±	0,41	2,78	0,33	NLS	7,42	0,24	-
--	D6	4	0,054 ±	0,0034	0,055	0,98	14 ±	3,1	12,77	0,88	max	8,18	0,11	Ok
--	D7	4	0,12 ±	0,012	0,097	1,2	24 ±	7,5	38,46	0,46	NLS	7,87	0,14	Ok
--	D8	4	0,087 ±	0,0098	0,069	1,3	2,5 ±	0,75	6,7	0,37	NLS	7,68	0,17	-
--	D9	4	0,037 ±	0,0048	0,026	1,4	n.d.	n.d.	21,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,045 ±	0,0065	0,031	1,5	7,5 ±	3	3,95	0,38	NLS	7,92	0,19	Ok
35) B[ghi]P	D1	4	0,038 ±	0,0028	0,033	1,2	3,4 ±	0,67	10,49	0,36	NLS	8,17	0,13	-
--	D2	4	0,021 ±	0,00081	0,023	0,89	31 ±	9,7	51,96	1,3	max	8,90	0,15	Ok
--	D3	4	0,022 ±	0,0035	0,015	1,4	8 ±	4,4	32,98	0,076	NLS	8,15	0,25	Ok

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{W,0}^a$ ng/L	$S_{C_{W,0}^b}$ ng/L	$C_{W,MAX}^c$ ng/L	EF ^d	$C_{AS,0}^e$ µg/kg	$S_{C_{AS,0}^f}$ µg/kg	C_{Tot}^g µg/kg	f_{AS}^h	Meth ⁱ	$\log K_{AOC}^j$ L/kg	$S_{\log K_{AOC}^k}$ L/kg	QF ^l
--	D4	4	0,021	± 0,0026	0,016	1,3	4,9	± 1,6	31,67	0,21	NLS	8,22	0,16	Ok
--	D5	4	0,018	± 0,0035	0,013	1,4	0,88	± 0,42	6,31	0,14	NLS	7,74	0,23	-
--	D6	4	0,026	± 0,0026	0,03	0,88	11	± 3	26,57	0,36	max	8,33	0,14	Ok
--	D7	4	0,015	± 0,0021	0,011	1,4	6,1	± 2,4	22,51	0,25	NLS	8,18	0,18	Ok
--	D8	4	0,04	± 0,0049	0,031	1,3	2,2	± 0,7	20,61	0,13	NLS	7,96	0,18	-
--	D9	4	0,017	± 0,0023	0,012	1,4	n.d.	n.d.	54,67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,0096	± 0,0018	0,0066	1,5	1,9	± 0,85	11,51	0,15	NLS	7,99	0,22	Ok
36) DB[ah]A	D1	4	0,0088	± 0,0013	0,0067	1,3	0,76	± 0,29	0,72	0,33	NLS	8,16	0,20	-
--	D2	4	0,004	± 0,00021	0,005	0,8	3,1	± 0,56	3,02	0,57	max	8,56	0,09	Ok
--	D3	4	0,0051	± 0,0011	0,0033	1,5	1,4	± 0,74	2,35	0,07	NLS	8,03	0,25	Ok
--	D4	4	0,0052	± 0,001	0,0037	1,4	1,2	± 0,56	2	0,21	NLS	8,22	0,23	Ok
--	D5	4	0,0037	± 0,0012	0,0025	1,5	0,22	± 0,15	0,35	0,14	NLS	7,82	0,34	-
--	D6	4	0,0052	± 0,00053	0,0052	1	1,8	± 0,47	2,05	0,26	max	8,31	0,13	Ok
--	D7	4	0,0029	± 0,00059	0,0019	1,5	0,81	± 0,4	1,36	0,13	NLS	8,02	0,24	Ok
--	D8	4	0,0087	± 0,0024	0,006	1,4	0,55	± 0,36	2,27	0,16	NLS	8,02	0,33	-
--	D9	4	0,0033	± 0,00067	0,0025	1,3	n.d.	n.d.	4,28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,0016	± 0,00039	0,0011	1,5	0,28	± 0,18	0,58	0,1	NLS	7,93	0,30	Ok
37) IP	D1	4	0,033	± 0,0023	0,028	1,2	3,6	± 0,67	15,16	0,35	NLS	8,26	0,13	-
--	D2	4	0,018	± 0,00098	0,023	0,8	37	± 19	74,16	1,5	max	8,98	0,23	Ok
--	D3	4	0,025	± 0,0039	0,017	1,4	9,7	± 5,2	50,68	0,088	NLS	8,18	0,24	Ok
--	D4	4	0,022	± 0,0019	0,018	1,2	6,2	± 1,4	51,4	0,23	NLS	8,30	0,12	Ok
--	D5	4	0,014	± 0,0035	0,0096	1,5	0,74	± 0,45	8,59	0,11	NLS	7,76	0,29	-
--	D6	4	0,023	± 0,0025	0,02	1,1	14	± 5,2	40,01	0,44	NLS	8,55	0,17	Ok
--	D7	4	0,012	± 0,0012	0,0097	1,2	5,4	± 1,6	29,43	0,22	NLS	8,22	0,14	Ok
--	D8	4	0,036	± 0,0058	0,027	1,4	2,1	± 0,91	31,89	0,12	NLS	7,99	0,22	-
--	D9	4	0,014	± 0,0023	0,0089	1,6	n.d.	n.d.	80,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,0063	± 0,0013	0,0042	1,5	1,4	± 0,7	15,6	0,11	NLS	8,04	0,24	Ok
38) Cor	D1	4	0,004	± 0,00034	0,0032	1,3	4,9	± 1,1	0,76	0,69	NLS	9,31	0,14	-
--	D2	4	0,0031	± 0,00009 5	0,0034	0,92	4,4	± 0,41	5,2	0,24	max	8,88	0,06	Ok
--	D3	4	0,0035	± 0,00042	0,0025	1,4	3	± 0,95	3,6	0,038	NLS	8,52	0,15	Ok
--	D4	4	0,0028	± 0,00048	0,002	1,4	1,8	± 0,75	3,55	0,099	NLS	8,66	0,20	Ok
--	D5	4	0,0018	± 0,00041	0,0013	1,4	0,35	± 0,2	0,57	0,093	NLS	8,34	0,28	-
--	D6	4	0,0026	± 0,00026	0,0032	0,81	5,2	± 1,7	2,9	0,29	max	8,98	0,15	Ok
--	D7	4	0,0019	± 0,00035	0,0011	1,7	2,3	± 1,1	2,14	0,11	NLS	8,65	0,22	Ok
--	D8	4	0,0027	± 0,0004	0,0019	1,4	0,78	± 0,31	2,06	0,08	NLS	8,68	0,21	-
--	D9	4	0,0015	± 0,00016	0,0011	1,4	4,5	± 2,6	6,27	0,07	NLS	9,10	0,26	Ok
--	D10	4	0,00078	± 0,00017	0,0005 1	1,5	0,56	± 0,3	n.d.	0,054	NLS	8,56	0,25	Ok
39) Bnt	D1	4	0,18	± 0,034	0,14	1,3	0,89	± 0,35	0,19	0,35	NLS	6,92	0,21	-
--	D2	4	0,086	± 0,0034	0,081	1,1	2,2	± 0,23	2,86	0,44	NLS	7,18	0,07	Ok
--	D3	4	0,086	± 0,026	0,053	1,6	1,3	± 0,84	1,68	0,06	NLS	6,76	0,32	Ok
--	D4	4	0,083	± 0,015	0,062	1,3	1,2	± 0,54	1,8	0,3	NLS	7,02	0,22	Ok
--	D5	4	0,048	± 0,013	0,034	1,4	0,27	± 0,14	0,17	0,18	NLS	6,79	0,27	-
--	D6	4	0,082	± 0,0036	0,082	1	2,9	± 0,32	0,75	0,51	NLS	7,32	0,07	Ok
--	D7	4	0,052	± 0,0041	0,044	1,2	1,1	± 0,2	0,35	0,19	NLS	6,89	0,10	Ok
--	D8	4	0,23	± 0,048	0,17	1,3	0,84	± 0,29	2,16	0,2	NLS	6,78	0,20	-
--	D9	4	0,065	± 0,012	0,045	1,5	n.d.	n.d.	7,76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D10	4	0,029	± 0,0051	0,021	1,4	0,42	± 0,2	0,43	0,15	NLS	6,87	0,23	Ok
40) Galaxolide (HHCb)	D1	4	1,6	± 0,3	0,63	2,5	0,39	± 0,032	0,33	1,2	NLS	5,61	0,13	-
--	D2	4	0,21	± 0,032	0,15	1,4	0,2	± 0,025	0,35	0,59	NLS	5,74	0,10	Ok

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{W,0}^a$	$S_{C_{W,0}^b}$	$C_{W,MAX}^c$	EF ^d	$C_{AS,0}^e$	$S_{C_{AS,0}^f}$	C_{Tot}^g	f_{AS}^h	Meth ⁱ	log K_{AOC}^j	$S_{logK_{AOC}^k}$	QF ^l
			ng/L	ng/L	ng/L		µg/kg	µg/kg	µg/kg			L/kg	L/kg	
--	D3	4	0,34	± 0,12	0,2	1,7	0,17	± 0,034	0,4	0,43	NLS	5,28	0,18	Ok
--	D4	4	0,58	± 0,28	0,25	2,3	0,16	± 0,034	0,34	0,48	NLS	5,30	0,23	-
--	D5	4	0,34	± 0,17	0,17	2	0,13	± 0,035	0,36	0,35	NLS	5,63	0,26	-
--	D6	4	0,6	± 0,32	0,22	2,7	0,16	± 0,032	0,49	0,32	NLS	5,20	0,25	-
--	D7	4	0,88	± 0,18	0,43	2,1	0,35	± 0,037	0,76	0,46	NLS	5,17	0,11	-
--	D8	4	1,6	± 0,71	0,46	3,6	0,23	± 0,027	0,3	0,77	NLS	5,37	0,22	-
--	D9	4	0,2	± 0,1	0,12	1,7	0,11	± 0,034	0,34	0,32	NLS	5,36	0,26	Ok
--	D10	4	0,73	± 0,16	0,3	2,4	0,23	± 0,021	0,61	0,37	NLS	5,20	0,11	-
41) Ton.d.lide (AHTN)	D1	4	0,22	± 0,047	0,13	1,7	0,11	± 0,015	0,12	0,88	NLS	5,92	0,14	-
--	D2	4	0,13	± 0,028	0,086	1,6	0,076	± 0,01	0,17	0,46	NLS	5,52	0,12	Ok
--	D3	4	0,2	± 0,0065	0,13	1,6	0,13	± 0,0027	0,3	0,42	NLS	5,40	0,04	Ok
--	D4	4	0,28	± 0,017	0,12	2,3	0,073	± 0,002	0,21	0,35	NLS	5,27	0,06	-
--	D5	4	0,17	± 0,032	0,058	2,9	0,031	± 0,0021	0,23	0,13	NLS	5,31	0,11	-
--	D6	4	0,42	± 0,0057	0,2	2,1	0,15	± 0,00097	0,34	0,44	NLS	5,32	0,05	-
--	D7	4	0,15	± 0,012	0,091	1,7	0,09	± 0,0049	0,35	0,26	NLS	5,35	0,06	Ok
--	D8	4	3,4	± 0,43	0,87	3,9	0,4	± 0,012	0,4	0,99	NLS	5,29	0,11	-
--	D9	4	0,26	± 0,022	0,16	1,7	0,14	± 0,0073	0,45	0,31	NLS	5,35	0,06	Ok
--	D10	4	0,62	± 0,012	0,23	2,7	0,16	± 0,0011	0,42	0,37	NLS	5,11	0,04	-
42) Cashmeran (DPMI)	D1	3	2,3	± 0,36	1,8	1,2	0,49	± 0,073	n.d.	n.d.	NLS	5,55	0,13	-
--	D2	4	0,6	± 0,087	0,43	1,4	1,4	± 0,56	n.d.	n.d.	NLS	6,14	0,19	Ok
--	D3	4	0,49	± 0,051	0,63	0,78	0,94	± 0,21	n.d.	n.d.	max	5,76	0,11	Ok
--	D4	4	0,29	± 0,14	0,87	0,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D5	4	0,98	± 0,53	0,89	1,1	0,22	± 0,12	1	0,22	NLS	5,40	0,34	-
--	D6	4	0,55	± 0,13	0,91	0,6	1,2	± 0,8	0,74	1,7	max	5,89	0,30	Ok
--	D7	4	0,41	± 0,26	1,2	0,33	n.d.	n.d.	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D8	4	0,55	± 0,15	1,1	0,5	1,4	± 1	1,2	1,2	max	6,33	0,37	-
--	D9	4	0,33	± 0,12	0,8	0,42	1,5	± 1,3	0,95	1,6	max	5,89	0,40	Ok
--	D10	4	0,19	± 0,029	0,13	1,5	7,5	± 6,7	n.d.	n.d.	NLS	7,30	0,40	Ok
43) Tris(1-hloro-2-propil)- fosfat	D1	3	27	± 2,1	21	1,3	0,79	± 0,064	n.d.	n.d.	NLS	4,69	0,11	-
--	D2	3	51	± 16	32	1,6	0,57	± 0,11	n.d.	n.d.	NLS	3,81	0,17	-
--	D3	4	8,7	± 1,7	14	0,62	4,4	± 2	n.d.	n.d.	max	5,08	0,22	Ok
--	D4	4	11	± 2,3	15	0,75	5,6	± 2,9	n.d.	n.d.	max	5,43	0,25	Ok
--	D5	3	15	± 3,3	13	1,1	0,56	± 0,14	n.d.	n.d.	NLS	4,62	0,16	-
--	D6	3	85	± 19	39	2,2	0,57	± 0,063	n.d.	n.d.	NLS	3,60	0,12	-
--	D7	4	9,7	± 2,2	14	0,68	3,4	± 1,9	n.d.	n.d.	max	4,95	0,26	Ok
--	D8	4	12	± 3,8	18	0,66	1,6	± 1,2	n.d.	n.d.	max	5,16	0,35	-
--	D9	4	8,7	± 2,8	15	0,58	2,3	± 1,7	n.d.	n.d.	max	4,81	0,35	Ok
--	D10	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
44) Tris(1,3-dihloro- 2-propil) fosfat	D1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D2	3	2,2	± 0,062	2,1	1,1	5,9	± 0,52	n.d.	n.d.	NLS	6,20	0,06	-
--	D3	3	2	± 0,051	2	1	40	± 19	n.d.	n.d.	NLS	6,88	0,21	-
--	D4	4	2,5	± 0,23	2,4	1	18	± 9,9	n.d.	n.d.	NLS	6,71	0,25	Ok
--	D5	4	2,1	± 0,17	2	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D6	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D7	4	1,8	± 0,19	1,3	1,3	14	± 7,5	n.d.	n.d.	NLS	6,46	0,24	Ok
--	D8	4	1,7	± 0,12	1,8	0,97	35	± 30	n.d.	n.d.	max	7,51	0,38	-
--	D9	3	1,7	± 0,2	1,4	1,2	7,6	± 4,3	n.d.	n.d.	NLS	6,28	0,25	-
--	D10	1	n.d.	n.d.	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
45) Triisobutil fosfat	D1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D2	2	n.d.	n.d.	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-

Jedinjenje	Lokacija	Br.	$C_{W,0}^a$ ng/L	$S_{C_{W,0}^b}$ ng/L	$C_{W,MAX}^c$ ng/L	EF ^d	$C_{AS,0}^e$ µg/kg	$S_{C_{AS,0}^f}$ µg/kg	C_{Tot}^g µg/kg	f_{AS}^h	Meth ⁱ	$\log K_{AOC}^j$ L/kg	$S_{\log K_{AOC}^k}$ L/kg	QF ^l
--	D3	4	0,3	± 0,066	0,32	0,92	0,54	± 0,18	n.d.	n.d.	max	5,81	0,18	Ok
--	D4	4	0,27	± 0,063	0,32	0,84	0,74	± 0,36	n.d.	n.d.	max	6,22	0,24	Ok
--	D5	4	0,35	± 0,07	0,27	1,3	0,23	± 0,042	n.d.	n.d.	NLS	5,87	0,14	-
--	D6	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D7	4	1,1	± 0,66	0,49	2,2	0,19	± 0,056	n.d.	n.d.	NLS	4,81	0,29	-
--	D8	4	0,79	± 0,26	0,48	1,6	0,2	± 0,041	n.d.	n.d.	NLS	5,63	0,19	-
--	D9	4	0,052	± 0,016	0,093	0,56	1,7	± 1,6	n.d.	n.d.	max	6,88	0,43	Ok
--	D10	3	n.d.	n.d.	0,13	n.d.	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,82	1,22	-
46) Tri-n-butyl fosfat	D1	2	n.d.	n.d.	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D2	3	0,044	± 0,0032	0,037	1,2	0,37	± 0,071	n.d.	n.d.	NLS	6,70	0,10	-
--	D3	4	0,035	± 0,0049	0,045	0,79	1,1	± 0,52	n.d.	n.d.	max	6,97	0,21	Ok
--	D4	4	0,098	± 0,027	0,068	1,4	0,75	± 0,53	n.d.	n.d.	NLS	6,74	0,33	Ok
--	D5	4	0,046	± 0,0086	0,032	1,4	0,57	± 0,27	n.d.	n.d.	NLS	7,14	0,24	-
--	D6	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D7	4	0,037	± 0,01	0,059	0,63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ok
--	D8	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D9	4	0,035	± 0,0015	0,032	1,1	2,5	± 0,57	n.d.	n.d.	NLS	7,47	0,11	Ok
--	D10	3	0,046	± 0,0015	0,045	1	0,7	± 0,055	n.d.	n.d.	NLS	6,88	0,06	-
47) Trifenil fosfat	D1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D2	2	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	n.d.	n.d.	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D3	4	0,069	± 0,049	0,061	1,1	0,04	± 0,024	1,6	0,026	NLS	5,35	0,41	Ok
--	D4	4	0,024	± 0,0042	0,026	0,89	0,14	± 0,064	0,54	0,26	max	6,58	0,22	Ok
--	D5	4	0,021	± 0,0038	0,028	0,73	0,09	± 0,04	n.d.	n.d.	max	6,55	0,22	-
--	D6	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D7	2	n.d.	n.d.	0,025	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D8	3	0,098	± 0,033	0,06	1,6	0,029	± 0,0064	0,94	0,03	NLS	5,69	0,20	-
--	D9	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,98	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D10	3	0,084	± 0,011	0,057	1,5	0,036	± 0,0037	n.d.	n.d.	NLS	5,33	0,09	-
48) Tri(2-ethyl heksil)-fosfat	D1	3	0,011	± 0,0073	0,013	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D2	3	0,0079	± 0,00055	0,0075	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D3	4	0,014	± 0,0014	0,012	1,2	1,6	± 0,35	2,2	0,71	NLS	7,66	0,11	Ok
--	D4	4	0,0045	± 0,00018	0,0041	1,1	0,31	± 0,025	n.d.	n.d.	NLS	7,69	0,07	Ok
--	D5	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D6	2	n.d.	n.d.	0,0027	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
--	D7	4	0,0068	± 0,0012	0,0069	0,99	0,63	± 0,24	1,5	0,41	max	7,53	0,19	Ok
--	D8	3	0,01	± 0,00064	0,0092	1,1	0,89	± 0,17	n.d.	n.d.	NLS	8,17	0,13	-
--	D9	4	0,0041	± 0,00056	0,0037	1,1	0,48	± 0,14	n.d.	n.d.	NLS	7,69	0,15	Ok
--	D10	4	0,0086	± 0,0016	0,0074	1,2	0,63	± 0,25	n.d.	n.d.	NLS	7,56	0,19	Ok

n.d.- nisu detektovani (ispod granica detekcije)