

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET



Sandra S. Bulatović

**POLUTANTI NAFTNOG TIP A I TEŠKI METALI  
KAO INDIKATORI ANTROPOGENOG  
UTICAJA NA AKVIFER REKE SAVE U BLIZINI  
TERMOENERGETSKOG POSTROJENJA NA  
NOVOM BEOGRADU**

Doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY



Sandra S. Bulatović

**PETROLEUM POLLUTANTS AND HEAVY  
METALS AS INDICATORS OF  
ANTHROPOGENIC IMPACT ON THE SAVA  
RIVER AQUIFER NEAR THE THERMAL  
POWER PLANT IN NEW BELGRADE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

## **Mentori:**

Dr Branimir Jovančičević, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet i

Dr Mila Ilić, viši naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu - Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

## **Članovi komisije:**

Dr Vladimir Beškoski, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

Dr Tatjana Šolević - Knudsen, naučni savetnik  
Univerzitet u Beogradu  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju  
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Dr Gordana Dević, viši naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju  
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Dr Nenad Marić, docent  
Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet

Datum odbrane doktorske disertacije:

## Zahvalnica

*Ova doktorska disertacija urađena je u laboratorijama Katedre za biohemiju, Katedre za primenjenu hemiju Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta, kao i u laboratorijama Centra za hemiju Univerziteta u Beogradu - Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju.*

*Veliku zahvalnost dugujem mentoru, dr Branimiru Jovančičeviću, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta, na nesebičnoj pomoći i podršci tokom izrade ove doktorske disertacije.*

*Osoba kojoj dugujem najveću zahvalnost je dr Mila Ilić, viši naučni saradnik Univerziteta u Beogradu - Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, moja druga mentorka i prijateljica bez čijeg velikog zalaganja ova doktorska disertacija ne bi bila realizovana.*

*Svim članovima komisije takođe dugujem veliku zahvalnost. Dr Vladimiru Beškoskom, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta, zahvalna sam na veoma korisnim savetima i uspešnoj saradnji, posebno u oblasti tehnologije bioremedijacije. Dragoj dr Tatjani Šolević - Knudsen, naučnom savetniku Univerziteta u Beogradu - Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, dugujem ogromnu zahvalnost na velikom strpljenju, poštovanosti i svemu onome čemu me je naučila vezano za procene rizika po zdravlje ljudi, ali i isntrumentalnim tehnikama koje su primenjivane tokom eksperimentalnog rada. Dr Gordani Dević, višem naučnom saradniku Univerziteta u Beogradu - Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju veliko hvala na velikodušnom deljenju znanja, iskustva i na rukovođenju jednim delom ove doktorske disertacije u oblasti primene i obrade multivarijantnih statističkih tehnika korišćenjem SPSS softvera (verzija 20.0 za Windows; IBM Corporation, Armonk, NY). Dr Nenadu Mariću, docentu Univerziteta u Beogradu - Šumarskog fakulteta, neizmernu zahvalnost dugujem zbog uloženog truda, rada, znanja i poverenja pri izradi ove doktorske disertacije, prvensveno u oblasti hidrogeologije.*

*Hvala mojoj porodici, prijateljima, kao i svima koji su verovali u mene.*

*Autor*

## SAŽETAK

### **Polutanti naftnog tipa i teški metali kao indikatori antropogenog uticaja na akvifer reke Save u blizini termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu**

Ciljevi istraživanja ove doktorske disertacije bili su usmereni na sagledavanje celokupnog stanja urbanog akvifera nadomak reke Save, u urbanom delu Novog Beograda sa oko 200000 stanovnika, u čijoj se neposrednoj blizini nalazi termoenergetsko postrojenje.

Bioremedijacija, kao metoda sanacije, primenjena je u cilju eliminisanja zagađenja naftnog tipa (TPH) u podzemnim vodama istraživanog lokaliteta. Ovaj pristup pokazao se kao veoma uspešan, jer je efikasnost bioremedijacije bila približno 100 %.

U uzorcima zemljišta/sedimenata istraživanog lokaliteta urađena je identifikacija, prostorna distribucija i definisanje porekla potencijalno toksičnih teških metala, odnosno elemenata u tragovima. Takođe su procenjeni i ekološki rizici ovih elemenata s obzirom da se radi o urbanom delu životne sredine. Dobijeni rezultati su pokazali da neki od analiziranih teških metala potiču od saobraćaja (Pb, Cd i Zn), zatim od termoenergetskog postrojenja (V), dok je za neke ustanovljeno geogeno poreklo (Ni, Cr). Cd, Pb, Zn i V pokazali su veći potencijalni ekološki rizik u poređenju sa ostalim elementima. Svi utvrđeni indeksi, određeni u odnosu na prisustvo teških metala, ukazali su da je na nekim mestima uzorkovanja istraživanog lokaliteta prisutan umeren ekološki rizik za životnu sredinu.

Rutinskom kontolom podzemnih voda istraživanog lokaliteta, nakon tretmana bioremedijacije, ustanovljeno je prisustvo „novog” zagađenja, tj. vrste zagađujućih supstanci. To je bio dovoljan povod da se nastavi sa istraživanjem u cilju identifikacije „novih” zagađujućih supstanci, kao i da se uradi procena njegovog rizika po zdravlje ljudi. Rezultati su pokazali da se radi o zagađujućim supstancama naftnog tipa. Analitičkim metodama potvrđeno je prisustvo sirovog benzina, ali i ostalih jedinjenja u analiziranim uzorcima podzemnih voda. VOC/BTEX jedinjenja su se pokazala kao dominantna jedinjenja u analiziranim uzorcima podzemnih voda, a s obzirom da je poznato da su potencijalno i toksična, urađene su i procene zdravstvenih rizika. Zdravstveni rizici BTEX jedinjenja su razmatrani sa dva aspekta, uzimajući u obzir rezidencijalni (stambeni) scenario, sa dve vrste recipijenata - odrasli stanovnici i deca, i industrijski scenario kojim su razmatrani negativni uticaji ovih jedinjenja po zdravlje radnika koji su radili na istraživanom lokalitetu tokom trajanja ove studije (godinu dana). Kod stambenog scenarija procenjene vrednosti indeksa opasnosti za decu bile su dvostruko veće u poređenju sa indeksima opasnosti kod odraslih, tokom istog period izlaganja BTEX jedinjenjima. Procenjeni kancerogeni rizik za benzen kod dece bio je manji od kancerogenog rizika za odrasle. U industrijskom scenariju, nekancerogeni rizik i rizik od kancera usled izloženosti radnika BTEX jedinjenjima iz kontaminirane podzemne vode, uglavnom nastaju putem dermalnog kontakta, i oko deset puta su veći od rizika usled slučajnog gutanja (ingestije). Procenjeni rizici u ovom istraživanju tumače se uglavnom kao neprihvatljivi nivoi rizika ili rizici visokog prioriteta koji zahtevaju hitno razmatranje mera sanacije. Rezultati su pokazali da u oba scenarija postoje nezanemarljivi zdravstveni rizici i da se u skladu sa tim moraju sprovesti mere sanacije istraživanog lokaliteta kako bi se sprečile veće posledice. Mere sanacije (bioremedijacija) kao i preventivne mere (BTEX filteri za pijaću vodu, zaštitna oprema za radnike) koje bi štatile od negativnih efekata ovih jedinjenja po zdravlje ljudi ali i životnu sredinu, takođe su predložene u ovoj disertaciji.

**Ključne reči:** urbani akvifer, bioremedijacija, teški metali, VOC/BTEX jedinjenja, ekološki i zdravstveni rizici

**Naučna oblast:** Biohemija

**Uža naučna oblast:** Hemija životne sredine

## ABSTRACT

### **Petroleum pollutants and heavy metals as indicators of anthropogenic impact on the Sava river aquifer near the thermal power plant in New Belgrade**

The research goals of this doctoral dissertation were aimed at reviewing the overall state of the urban aquifer near the Sava River, in the urban part of New Belgrade with about 200000 inhabitants, in the immediate vicinity of a thermal power plant.

Bioremediation, as a method of remediation, was applied in order to eliminate oil - type pollution (TPH) in the groundwater of the investigated location. This approach proved to be very successful, as the efficiency of bioremediation was approximately 100 %.

In the soil/sediment samples of the investigated site, the identification, spatial distribution and definition of the origin of potentially toxic heavy metals, i.e. trace elements, was included. Considering the fact that this is an urban part of the environment, the ecological risks of these elements have also been assessed. The obtained results showed that some of the analysed heavy metals originate from traffic (Pb, Cd and Zn), then from the thermal power plant (V), while the geogenic origin (Ni, Cr) has been established for some of them. Cd, Pb, Zn and V showed a higher potential environmental risk compared to other elements. All indices, determined in relation to the presence of heavy metals, indicated that at some sampling points of the investigated locality there is a moderate ecological risk for the environment.

Routine control of groundwater at the investigated site, after bioremediation treatment, established the presence of a "new" source of pollution, i.e. pollutants. This was a sufficient reason to continue the research in order to identify the "new" pollutant, as well as to assess its risk to human health. The results showed that it was an oil-type pollutant. Analytical methods confirmed the presence of crude gasoline, but also other compounds in the analyzed groundwater samples. VOC/BTEX compounds had proven to be the dominant compounds in the analyzed groundwater samples, and since they are known to be potentially toxic, health risk assessments had been implemented. The health risks of BTEX compounds were considered from two aspects, taking into account the residential scenario, with two types of recipients - adults and children, and the industrial scenario which considered the negative effects of these compounds on the health of workers at this location (period of one year). In the residential scenario, the estimated values of the hazard index for children were twice higher than the hazard indices for adults, during the same period of exposure to BTEX compounds. The estimated carcinogenic risk from benzene to children was lower than the carcinogenic risk for adults. In the industrial scenario, the non-carcinogenic risk and the risk of cancer due to BTEX worker exposure to contaminated groundwater compounds were mainly through dermal contact, and were approximately ten times higher than the risk due to the accidental ingestion. The assessed risks in this investigation were interpreted mainly as unacceptable levels of risk or high priority risks that require urgent consideration of remedial measures. The results showed that in both scenarios the health risks were not negligible and that, accordingly, mitigation measures must be taken to rehabilitate the investigated location in order to prevent greater consequences. Mitigation measures (bioremediation) as well as preventive measures (BTEX filters for potable water, protective equipment for workers) that would protect against the negative effects of these compounds on human health and the environment, are also proposed in this dissertation.

**Keywords:** urban aquifer, bioremediation, heavy metals, VOC/BTEX compounds, environmental and health risks

**Scientific field:** Biochemistry

**Science subfield:** Environmental chemistry

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DEO</b> .....	3
2.1. Aluvijalne naslage.....	3
2.2. Akviferi i podzemne vode.....	4
2.3. Organska supstanca u zemljištu/sedimentima i podzemnim vodama.....	6
2.3.1. Huminske kiseline i polutanti.....	8
2.4. Zagađujuća jedinjenja naftnog porekla.....	8
2.4.1. Ukupni naftni ugljovodonici ( <i>engl.</i> Total Petroleum Hydrocarbons - TPH).....	10
2.4.2. Teški metali.....	10
2.4.3. Isparljiva organska jedinjenja ( <i>engl.</i> Volatile Organic Compounds - VOC).....	10
2.5. Bioremedijacija.....	11
2.5.1. Mehanizmi bioremedijacije ugljovodonika naftnog porekla.....	12
2.5.2. Uslovi za uspešno ostvarenje bioremedijacije.....	14
2.6. Procena rizika.....	15
2.7. Geološke karakteristike ispitivanog lokaliteta.....	16
<b>3. OSNOVNE HIPOTEZE</b> .....	19
3.1. Bioremedijacija podzemnih voda.....	19
3.2. Teški metali u zemljištu/sedimentima.....	19
3.3. VOC/BTEX jedinjenja u uzorcima podzemnih voda.....	19
<b>4. EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	20
4.1. I DEO EKSPERIMENTALNOG RADA.....	20
4.1.1. Mikrobiološke metode.....	20
4.1.1.1. Mineralna podloga za izolovanje i gajenje konzorcijuma mikroorganizma.....	20
4.1.1.2. Izolovanje i selekcija konzorcijuma mikroorganizama.....	20
4.1.1.3. Unapređena <i>in situ</i> bioremedijacija podzemnih voda.....	21
4.1.1.4. Ekstrakcija ukupnih ugljovodonika naftnog porekla.....	22

4.1.1.5. Specifična provodljivost i sadržaj ukupnih elektrolita.....	22
4.1.1.6. Određivanje rastvorenog kiseonika.....	23
4.1.1.7. Određivanje pH.....	23
4.1.1.8. Merenje temperature.....	23
4.1.1.9. Određivanje azota i fosfora.....	23
4.2. II DEO EKSPERIMENTALNOG RADA.....	23
4.2.2. Određivanje teških metala.....	23
4.2.2.1. Uzorkovanje zemljišta/sedimenata.....	23
4.2.2.2. Određivanje pH.....	24
4.2.2.3. Određivanje higroskopne vlage.....	24
4.2.2.4. Određivanje sadržaja organske supstance.....	24
4.2.2.5. Ekstrakcije teških metala digestijom kiselinama.....	25
4.2.2.6. Analitičko određivanje koncentracije teških metala.....	25
4.2.3. Statistička obrada rezultata.....	25
4.2.3.1. Procena nivoa zagađenja – pojedinačni indeksi.....	25
4.2.3.2. Indeks zagađenja ( $P_i$ ).....	25
4.2.3.3. Indeks za geoakumulaciju ( $I_{geo}$ ).....	25
4.2.3.4. Nemeov indeks zagađenja ( $PI_N$ ).....	26
4.2.3.5. Indeks potencijalnog ekološkog rizika (PER).....	26
4.2.4. Multivarijantne statističke metode.....	26
4.3. III DEO EKSPERIMENTALNOG RADA.....	27
4.3.1. Identifikacija „novog” zagađenja.....	27
4.3.1.1. Uzorkovanje podzemnih voda.....	27
4.3.1.2. Uzorkovanje mulja.....	27
4.3.1.3. Određivanje vode u uzorcima mulja.....	27
4.3.1.4. Određivanje sadržaja pepela u uzorcima mulja.....	27
4.3.1.5. Elementarna organska mikroanaliza (EOMA) u uzorcima mulja.....	27
4.3.1.6. Određivanje sadržaja ukupne organske materije u uzorcima mulja.....	27
4.3.1.7. <i>n</i> -Heksanom ekstrahovana jedinjenja u uzorcima mulja.....	27
4.3.1.8. Instrumentalna analiza uzoraka mulja.....	28



4.3.1.9. Instrumentalne analize uzoraka mulja i podzemnih voda.....	28
4.3.1.10. Određivanje ukupnih naftnih ugljovodonika (TPH) u uzorcima mulja.....	28
4.3.1.11. Statističke analize.....	28
4.3.1.12. Prostorna analiza BTEX jedinjenja.....	29
4.3.2. Selekcija jedinjenja koja izazivaju zabrinutost.....	29
4.3.2.1. Procena rizika po zdravlje ljudi.....	29
4.3.2.2. Procena izloženosti.....	29
4.3.2.3. Karakterizacija rizika.....	30
4.3.2.4. Karakterizacija rizika od kancera.....	30
4.3.2.5. Karakterizacija nekancerogenih rizika.....	31
<b>5. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>34</b>
5.1. Fizičko-hemijski i hemijski parametri uzoraka podzemnih voda.....	34
5.2. Određivanje TPH u uzorcima podzemnih voda.....	34
5.3. Hidrogeološka ispitivanja istraživanog lokaliteta.....	34
5.4. Bioremedijacija.....	35
5.5. Karakteristike zemljišta/sedimenta istraživanog lokaliteta.....	37
5.6. Određivanje teških metala u uzorcima zemljišta/sedimenata.....	37
5.7. Statistička obrada podataka.....	40
5.8. Rezultati indeksa zagađenosti zemljišta/sedimenta.....	42
5.8.1. Indeks zagađenja ( $P_i$ ).....	42
5.8.1.2. $I_{geo}$ vrednosti.....	43
5.8.1.3. Nemerow indeks ( $PI_N$ ) i $PER$ indeks.....	43
5.9. Identifikacija COPC jedinjenja.....	44
5.9.1. Izbor COC jedinjenja.....	45
5.9.2. Zastupljenost i prostorne varijacije COC jedinjenja u podzemnim vodama.....	46
5.10. Procena zdravstvenih rizika i identifikacija potencijalnih humanih receptora.....	48
5.10.1. Stambeni (rezidencijalni) scenario.....	49
5.10.2. Industrijski scenario.....	51
5.10.3. Predložene mere za ublažavanje (sanaciju) kontaminacije u podzemnim vodama.....	53

<b>6. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>55</b>
--------------------------	-----------

<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>57</b>
---------------------------	-----------

# 1. UVOD

Usled intenzivnog ekonomskog napretka ljudske populacije pritisci na životnu sredinu postali su intenzivniji. U poslednjih nekoliko decenija antropogeni uticaj je dobio na značaju zbog brzog porasta svetske populacije koji je uslovio nastanak nove vrste ekoloških pretnji i kontaminiranja različitih područja širom sveta (Chmielewski i sar., 2018). Novonastale ekološke promene su se negativno odrazile na životnu sredinu generalno. Sve te pojave su dovele do narušavanja prirodne ravnoteže sa negativnim uticajima ne samo na životnu sredinu već i na ugrožavanje kvaliteta života i zdravlja ljudi. Samim tim se javlja niz zabrinutosti vezanih za usvajanje principa za održivi razvoj, kao i za zaštitu i očuvanje životne sredine (Bogan i sar., 2015).

Aluvijalne ravni su nisko-reljefna kontinentalna područja na kojima se akumuliraju sedimenti te tako nastaju aluvijalne naslage. Ove ravni su uglavnom deo poplavnih ravnica pojedinačnih reka. Aluvijalne naslage nastaju taloženjem različitog materijala usled protoka rečne vode i sedimentata erozionog područja u blizini rečnog basena. To su zapravo široke naslage sedimentata sa približno konusnim oblikom (Nichols, 2009). Aluvijalna zemljišta/sedimenti su prostorno i vremenski veoma varijabilni usled učestalih procesa sedimentacije i erozije u kombinaciji sa *in situ* formiranjem tla između poplava, što dovodi i do gradijentne evolucije tla (Bullinger-Weber i sar., 2014).

Akvifer, ili vodonosni sloj, kao osnovni pojam hidrogeologije, može se definisati kao geološko telo čije su pore zasićene podzemnim vodama. Uobičajeni primer akvifera je onaj koji se prihranjuje vodom preko cele svoje površine, kroz koji voda protiče, a onda se drenira do baze drenaže npr. mora ili jezera. Kvalitet podzemne vode i njena količina su glavni kriterijumi kojima se karakterišu akviferi (Mazor, 1994). Aluvijalni akviferi, kao deo aluvijalnih ravnica, predstavljaju prirodne rezervoare podzemnih voda koji nastaju ali se i obnavljaju zahvaljujući rečnoj aktivnosti (Owen i Dahlin, 2005). Akviferi, tj. podzemne vode predstavljaju glavne izvore pijaće vode u urbanim sredinama (Dipankar i sar., 2018).

Najvažniji konstituenti zemljišta su mineralne komponente, voda, vazduh i organska supstanca. Organska supstanca zemljišta sastoji se od živih organizama i ostataka uginulih organizama. U njen sastav ulaze organski molekuli poput proteina, aminokiselina, šećera i humusa. Humus predstavlja veoma stabilan kompleks organskih jedinjenja i jako je bitan deo zemljišta. Organska supstanca definiše biološka, hemijska i fizička svojstva zemljišta. Kontakt humusa sa ostatkom zemljišta odvija se na različite načine, npr. putem oslobađanja nutrijenata u vodeni rastvor zemljišta. Organska supstanca zemljišta ima i puferska svojstva i omogućava regulaciju promene pH, dodatno ima ključnu ulogu u globalnom ciklusu kruženja ugljenika i azota u prirodi (Magdoff i Van Es, 2009; Gobin i sar., 2011). Sastav kao i razgradnja prirodne organske supstance ima veliki uticaj na fizička, biološka i hemijska svojstva životne sredine. Ti procesi direktno utiču na kiselinsko-bazne i redoks uslove u zemljištu, sedimentima i podzemnim vodama (La Rowe i Van Cappellen, 2011). Organska supstanca u životnoj sredini potiče od prirodnih (voda i zemljište) i antropogenih izvora. Otpadne vode, industrija, saobraćaj, sagorevanje fosilnih goriva su samo neki od antropogenih izvora organskih jedinjenja. Organska jedinjenja iz antropogenih izvora dospevaju u životnu sredinu direktno (oticanjem, ispuštanjem otpadnih voda), transportom ili padavinama. Samim tim antropogeni izvori omogućavaju unošenje organskih i neorganskih zagađujućih supstanci u životnu sredinu utičući na ukupni karakter prirodno zastupljenih organskih supstanci u životnoj sredini (Micić i sar., 2011).

Zbog široke primene nafte i njenih derivata širom sveta, prvenstveno kao izvora energije, često dolazi i do posledičnog zagađivanja životne sredine usled eksploatacije, proizvodnje, upotrebe, transporta, skladištenja i akcidentnih ispuštanja nafte. Studije pokazuju da se u periodu od 1970-2014. godine oko 5,7 tona nafte oslobodilo u životnu sredinu usled akcidentnih ispuštanja (Fowzia i Fakhrudin, 2018). Zagađenje podzemnih voda ugljovodonicima nafte je ozbiljan problem koji predstavlja opasnost po čitave ekosisteme, uključujući i ljudsku populaciju. Nakon ispuštanja u životnu sredinu, vođeni silom gravitacije, ugljovodonici nafte se kroz aerobnu fazu u zemljištu kreću nadole. Kada stignu do podzemnih voda utiču na formiranje anaerobnih uslova, tako da u podzemnom okruženju kontaminiranom naftnim ugljovodonicima dolazi do promene geohemijskih

uslova što se ogleda kroz dostupnost kiseonika, sadržaj vlage, kiselosti, koncentracije hranljivih materija i temperature, odgovornih za ostvarenje brojnih biohemijskih procesa (Al-Raoush i sar., 2018).

Dugi niz godina lokacija na kojoj se nalazi termoenergetsko postrojenje (teritorija Opštine Novi Beograd), na levoj obali reke Save, oko 1 km udaljena od ušća Save i Dunava, bila je predmet opsežnih istraživanja od kojih je deo prikazan u okviru ove doktorske disertacije. Ovo je najveća pojedinačna toplana u Evropi, sa glavnom delatnošću snabdevanja parom za potrebe grejanja na Novom Beogradu, gde se derivati nafte dugi niz godina koriste kao gorivo u ovom postrojenju. Najčešće korišćeni derivati su sirovi benzin, eko dizel i mazut, koji se ujedno i skladište u nekoliko velikih rezervoara na teritoriji istraživanog područja. Rezultatima je potvrđeno prisustvo ugljovodonika naftnog porekla u podzemnim vodama, zbog čega je i rađena *in situ* bioremedijacija podzemnih voda na ovom lokalitetu (Vrvić, 2015; Avdalović i sar., 2016; Bulatović i sar., 2020).

U uzorcima zemljišta/sedimenata, u okviru ove doktorske disertacije, ispitivano je nekoliko teških metala, odnosno toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata u tragovima: hrom (Cr), nikel (Ni), cink (Zn), bakar (Cu), kadmijum (Cd), olovo (Pb), vanadijum (V) i kobalt (Co). Izbor navedenih elemenata napravljen je zbog činjenice da oni učestvuju u različitim biohemijskim i geohemijskim procesima (ciklusima), nalaze se u prirodnoj sredini, a dodatno su i najčešće zagađujuće supstance životne sredine. Kriterijumi za izbor navedenih elemenata bili su nedovoljna količina podataka o zagađenju pomenutim elementima u aluvijalnim sedimentima na lokalitetu toplana Novi Beograd, kao i mogućnosti postojanja kontaminacije na ovom lokalitetu. Dodatno je urađena i procena ekoloških rizika koje ovi elementi mogu potencijalno da izazovu na istraživanoj lokaciji.

Slučajno otkriće „novog” zagađenja na istraživanom lokalitetu, bio je još jedan od ciljeva i zadataka ove doktorske disertacije. Identifikacija novonastalog zagađenja u uzorcima podzemnih voda vodila je ka potvrdi prisustva isparljivih organskih jedinjenja (*engl. Volatile Organic Compounds - VOC*), koja su inače poznata kao konstituenti nafte i njenih derivata. Kada dospeju u životnu sredinu, uglavnom antropogenim aktivnostima, osim što loše utiču na kvalitet životne sredine, ova jedinjenja su dodatno i toksična. Osim identifikacije i kvantifikacije „novog” zagađenja podzemnih voda istraživanog lokaliteta, urađena je i procena zdravstvenih rizika koje VOC jedinjenja mogu potencijalno da izazovu u odnosu na zdravlje ljudi.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Aluvijalne naslage

Aluvijalne naslage predstavljaju širok opseg različitih vrsta zemljišta, odnosno sedimenata, kako u pogledu tipa, tako i u pogledu stanja. Njihova različitost je posledica konstantnih varijacija rečnih sistema u čijem se okruženju ove naslage uglavnom nalaze (Wierzbicki i Stefaniak, 2015). Aluvijalne ravni predstavljaju sponu, tj. prelaz između vodene i kopnene sredine. U pitanju su kompleksni, mozaični ekološki sistemi, manje-više povezani sa aktivnim rečnim kanalom. Hidrosistem aluvijalnih ravnica se može definisati kao kopneni ekološki kompleks koji zavisi od povezanosti sa rekom, koja sa druge strane takođe interaguje sa kopnenim okruženjem (Bullinger-Weber i Gobat, 2006). Reke transportuju i odlažu fino-zrne materijale koji mogu da sadrže i frakcije organske supstance. Proces glacijacije i deglacijacije iz doba Pleistocena, uticali su na formiranje aluvijalnih zemljišta/sedimenata sa dosta mulja. Osim dominantnog sadržaja mulja, aluvijalne naslage se tretiraju kao normalno formirane, konsolidovane strukture zemljišta/sedimenata. Sa geološkog aspekta, proces formiranja aluvijalnih naslaga započeo je nakon topljenja lednika, odnosno nakon deglacijacije. Takvi vodotokovi, sa malom količinom vode, imaju toliko energije da prenose materijal poput mulja i gline preko površine drugih lednika i fluvoglacialnog peska. Nastali nanosi su promenljive dubine, sa rasponom debljine slojeva od desetak do nekoliko desetina centimetara, pa čak i do kompleksnih naslaga od nekoliko metara debljine. Taloženje pomenutih materijala sa malim procentom organske supstance, kao i značajnim sadržajem kalcijum karbonata, dovelo je do formiranja tipičnih aluvijalnih naslaga velikih nizijskih reka koji se karakterišu kao kompleksi peska, gline i mulja. Dakle, aluvijalne naslage se odlikuju velikom prostornom varijabilnošću, velikom raspodelom veličine i vrste čestica, kao i dinamičnom strukturom (Mlynarek i sar., 2012).

Karakteristike aluvijalnih nanosa uslovljene su dinamičkim interakcijama hidroloških, pedoloških, geomorfoloških i bioloških procesa. Geomorfološki i pedološki procesi u aluvijalnim zemljištima/sedimentima pružaju značajne informacije za tumačenje promena u životnoj sredini. Raslojavanje kao posledica smenjivanja pedoloških slojeva, sa slojevima novih materijala, posebna je karakteristika aluvijalnih zemljišta/sedimenata. Nova taloženja mogu značajno izmeniti postojeći sastav naslaga, pa su kao takva aluvijalna zemljišta/sedimenti dobar model za procenu i predviđanje procesa pedogeneze. Na formiranje aluvijalnih zemljišta/sedimenata utiču brojni faktori: klima, organizmi, matični materijal (stena), reljef itd. Oni se sastoje od šljunka, peska, mulja i gline koje konstantno nanosi i obnavlja rečna voda. Aluvijalne ravni su često žarišta antropogenih aktivnosti poput: saobraćaja, urbanizacije, poljoprivrede itd. Kako je nivo vode u ovim nanosima nizak, a oni uglavnom propustljivi zbog svoje strukture, aluvijalni vodonosni slojevi su skloni kontaminaciji. S obzirom da konstantno interaguju sa rečnom vodom, kao i sa podzemnim vodama, oni potencijalno mogu dovesti do širenja kontaminacije ugrožavajući čitave ekosisteme (Baillieux i sar., 2014).

Sedimentološka i hemijska svojstva aluvijalnih naslaga uslovljena su: industrijskim razvojem, šumarstvom, rečnom koagulacijom, erozijom, kao i prirodnim procesima (poplave, padavine, klimatske promene) (Owen i Dahlin, 2005; Biro i sar., 2014). Samim tim aluvijalne naslage mogu biti značajan izvor zagađujućih jedinjenja, usled depozicije kontaminiranih sedimenata duž rečnih slivova, nakon poplava ili usled erozije aluvijalnih naslaga (Cappuyns i Swennen, 2007).

Nakon poplava u aluvijalnim ravnica dolazi do konstantnog taloženja novih nanosa materijala a sa dubinom se mogu uzorkovati stariji „slojevi poplave”. Efekat antropogenih aktivnosti se često ogleda u varijacijama sedimentoloških profila poput veličine zrna i prisustva čestica antropogenog porekla (ulja, plastike, cigle, šljake). Detaljnim sedimentološkim istraživanjima može se napraviti razlika između prirodnih i antropogenih komponenti aluvijalnih naslaga. Geohemijska analiza aluvijalnih naslaga daje mogućnost rekonstrukcije njihove hemijske evolucije kroz vreme, posebno tokom intenzivnih padavina, kada se aktivira veliki broj različitih

izvora nanosa skupljajući se u okviru rečnog sistema, gde se intenzivno mešaju i talože u aluvijalnim ravninama (Swennen i Van der Sluys, 2002).

Razumevanje kontakta između reka i aluvijalnih ravni je od ključnog značaja, jer obalska područja imaju nekoliko funkcija. Ona predstavljaju rezervoare hranljivih materija, skladište vodu tokom suše i stanište su brojnim organizmima. Antropogene aktivnosti dovode do promena koje uzrokuju da aluvijalne naslage postanu potencijalni izvori zagađenja organskim polutantima i teškim metalima, tako da ove naslage mogu predstavljati rezeorvare i nosače zagađujućih jedinjenja (Vandecasteele i sar., 2004). Zbog svega navedenog, aluvijalne naslage potencijalno mogu biti ekološke bombe i zbog svog visokorizičnog potencijala, praćenje i procena kvaliteta ovih naslaga je ključna za definisanje kvaliteta životne sredine (Hilscherova i sar., 2007).

## 2.2. Akviferi i podzemne vode

Klimatske promene poslednjih godina doprinose povećanom interesovanju za procese koji kontrolišu nivo proticaja i mehanizme koji omogućavaju skladištenje vode u slivovima reka. Bazni proticaj vode, osim od padavina, potiče i od nekoliko drugih komponenata: zemljišta, vodonosnika tj. akvifera i nekonsolidovanih naslaga. Nivo podzemnih voda i struktura akvifera karakterišu dinamiku skladištenja vode. Akviferi zapravo deluju kao dinamički rezeorvari koji kontrolišu proticaj podzemnih voda. Aluvijalni vodonosnici, odnosno akviferi, odnose se na široko priobalno područje oko rečnog toka, a ne na same vodonosne slojeve (Kaser i Hunkeler, 2016; Hofmann i sar., 2020). U nizijskim regijama, sa pojačanom urbanizacijom i koncentrisanim stanovništvom, akviferi su veoma značajan izvor pijaće vode (Chilton, 1996; Baillieux i sar., 2014; Vaughn, 2015; Martinelli i sar., 2020).

Podzemne vode se definišu kao sveže, slatke vode, prirodnog porekla, koje potiču od kiše, topljenja leda i snega, filtrirajući se kroz zemljište/sediment, skladište se između pora i pukotina stena, sedimenata i ostalih geoloških struktura. Geološke strukture tla sa uniformnom i delimično čvrstom konzistencijom imaju visoku sposobnost zadržavanja vode (poroznost), onemogućavajući joj mobilnost (propustljivost), dok geološke strukture veće poroznosti i veće propustljivosti omogućavaju konstantno obnavljanje podzemnih voda i poznati su kao akviferi (Adebayo i Abraham, 2018). U područjima niže nadmorske visine, podzemne vode prirodno ističu u potoke, jezera, reke, mora, što je jako značajno u održavanju osnovnih vodenih tokova ali i kruženju vode u prirodi (Vaughn, 2015).

U geološkom smislu pod akviferima se podrazumevaju tela geoloških struktura kroz koje prolazi voda, zahvaljujući njihovoj poroznosti. Akvifer se jednostavno može opisati kao bilo koji podzemni vodonosni sloj koji se sastoji od vodonosnih stena ili geoloških formacija koje obezbeđuju dovoljne količine podzemnih voda bunarima i izvorima. Akviferi su zapravo prirodni rezervoari podzemnih voda (Adebayo i Abraham, 2018), a kvalitet podzemne vode i njena količina su glavni kriterijumi kojima se oni karakterišu (Mazor, 1995).

Akviferi moraju biti istovremeno porozni i vodopropusni a kao takvi uglavnom se sastoje od peščara, konglomerata, krečnjaka, peska, šljunka i vulkanskih stena. Akviferi visoke poroznosti i male propustljivosti smatraju se lošim i uglavnom se sastoje od stena ili geoloških struktura poput granita i škriljaca. Jedna od glavnih karakteristika vodonosnog sloja jesu čestice od kojih se sastoji njegova slojevita struktura (**Tabela 1**). To su uglavnom šljunkovito/peskovite naslage u kombinaciji sa glinom, a stepen njihove homogenosti definiše njihove druge osobine kao što je npr. vodopropusnost. Loše sortirane čestice, različite veličine sa većim udelom gline, vodiće ka formiranju manje propusnih vodonosnih slojeva u poređenju sa ekvivalentnom geološkom formacijom koja se sastoji od dobro sortiranih čestica šljunka. Ovo je jako bitna karakteristika vodonosnika jer je njihova osnovna funkcija skladištenje, odnosno prenos podzemnih voda (Davidson i Wilson, 2011).

**Tabela 1. Vrste materijala koji formiraju slojeve akvifera i veličina njihovih čestica (Davidson i Wilson, 2011).**

Vrsta materijala	Veličina čestica (mm)
Kamene ploče	> 200
Krupno kamenje	60 - 200
Krupni šljunak	20 - 60
Srednji šljunak	6 - 20
Sitan šljunak	2 - 6
Krupni pesak	0,6 - 2
Srednji pesak	0,2 - 0,6
Sitan pesak	0,06 - 0,2
Mulj	0,004 - 0,06
Glina	0,004 ≤

Opšta klasifikacija akvifera deli ih na zatvorene i otvorene. Zatvoreni akviferi se akumuliraju u propusnoj steni ali su zatvoreni sa dva vodonepropusna sloja ili stenovita tela koja se često sastoje i od gline. Ovi nepropusni slojevi im pružaju zaštitu od kontaminacije. Nepropusne geološke barijere u ovim akviferima uzrokuju da voda u njima bude pod pritiskom koji je veći od atmosferskog. Protok podzemnih voda u ovakvim akviferima može biti horizontalan i vertikaln, a na njega utiču gravitacija i geološke strukture unutar akvifera. Otvoreni akviferi se uglavnom nalaze u blizini površine zemljišta i nemaju slojeve gline ili nekog drugog nepropusnog geološkog materijala iznad nivoa vode, ali se nalaze uglavnom iznad nepropusnih glinenih slojeva. Ovi akviferi su u odnosu na prethodno pomenute skloniji kontaminaciji (Chilton, 1996; Davidson i Wilson, 2011; Vaughn, 2015; Adebayo i Abraham, 2018).

Fizičko hemijske osobine akvifera su:

- *Vodopropusnost*, čija je kvantitativna mera koeficijent filtracije, predstavlja lakoću protoka podzemnih voda. Zavisi od poroznosti, veličine i rasporeda čestica, vremenskih uslova, fraktura, kanala, dubine vodonosnog sloja. Npr. glina se odlikuje niskom vodopropusnošću u odnosu na pesak ili šljunak. Akviferi uglavnom imaju srednje vrednosti koeficijentata filtracije jer se sastoje od umerenih količina gline, peska i šljunka (**Tabela 2**) (S. Shekhar, 2017; George i sar., 2017; Asfahani, 2017; Adebayo i Abraham, 2018; Woessner i Poeter, 2020).
- *Poroznost* je odnos međuprostora i ukupne zapremine geološke strukture, stene ili zemljišta (ili zapremina pora unutar stene ili zemljišta, podeljenja sa ukupnom zapreminom stene ili zemljišta). Svaka stena poseduje primarnu poroznost koju određuju način sortiranja i raspored čestica. Sekundarna poroznost nastaje naknadno, formiranjem pukotina, preloma ili šupljina. Ukupna poroznost je zbir primarne i sekundarne poroznosti. Poroznost je u najvećoj meri određena veličinom i rasporedom čestica unutar nekog materijala (Shekhar, 2017; George i sar., 2017; Asfahani, 2017; Adebayo i Abraham, 2018; Woessner i Poeter, 2020).
- *Vodoprovodnost* je sposobnost akvifera da prenosi vodu, a može se definisati i kao količina vode koja se horizontalno prenosi kroz akvifer (Vaughn, 2015; Shekhar, 2017; George i sar., 2017; Asfahani, 2017; Adebayo i Abraham, 2018).

Sa porastom vodopropusnosti i hidrauličkog gradijenta veća je i brzina protoka podzemnih voda kroz akvifer. Koeficijent filtracije se takođe može smatrati merom otpora protoku, i što je veća, otpor protoku je manji (Davidson i Wilson, 2011). Vodopropusnost je uglavnom veća u horizontalnoj ravni aluvijalnih sedimenata. Ova pojava je odraz načina na koji su ih reke formirale u prirodnim uslovima (Davidson i Wilson, 2011; Vaughn, 2015).

**Tabela 2. Vrednosti koeficijenta filtracije različitih vrsta materijala (Davidson i Wilson, 2011).**

Vrsta materijala	Koeficijent filtracije (m/dan)
Šljunak	150 - 86000
Pesak	2,5 - 4,5
Treset	5,7
Sedimenti	0,08
Mulj/glina	0,08 - 0,0002
Škriljac	0,2 - 0,000008

Što je veća poroznost to je veći kapacitet akvifera za skladištenje podzemnih voda. Glina ima veliku poroznost, oko 50 %, odnosno polovina njene zapremine je međuprostor za skladištenje podzemne vode. Šljunkoviti materijali, čija je poroznost oko 10 %, imaju pore koje su međusobno povezane tako da omogućavaju slobodan protok vode (**Tabela 3**). Poroznost od 25 % imaju uglavnom otvoreni akviferi (Davidson i Wilson, 2011; Vaughn, 2015).

**Tabela 3. Poroznost nekih geoloških materijala (Chilton, 1996).**

Materijal	Poroznost (%)
Šljunak	25-35
Pesak	25-45
Mulj	35-50
Glina	45-55
Pesak i šljunak	20-30
Peščar	5-30
Krečnjak i dolomit	1-20
Kraški krečnjak	5-30
Škriljac	1-10
Vezikularni bazalt	10-40
Ispucali bazalt	5-30

Nivo vode (*engl.* water table) je gornja granica vodonosnog sloja u kojoj je pritisak vode jednak nuli. Voda uglavnom teče u smeru od tačke većeg ka tački manjeg potencijala (visine), pod pretpostavkom da je akvifer formiran od pretežno homogenih šljunkovitih slojeva. Kako topografska karta opisuje kopnene površine, tako akvifere opisuju vodostaj i pijezometrijske površine. Pijezometri su bunari manjeg prečnika i koriste se za merenje nivoa podzemnih voda, kao i pritiska podzemne vode na različitim dubinama i lokacijama (Davidson i Wilson, 2011; Teikeu i sar., 2012; Vaughn, 2015; Adams, 2016; Woessner i Poeter, 2020).

Navedene osobine akvifera su pretežno odgovorne za procenu kvaliteta i stanja hidrogeo resursa, distribuciju zagađujućih supstanci, modeliranje protoka i skladištenja podzemnih voda (George i sar., 2017).

### 2.3. Organska supstanca u zemljištu/sedimentima i podzemnim vodama

Prirodna organska supstanca je široko zastupljena u zemljištu, sedimentima, površinskim i podzemnim vodama, i igra glavnu ulogu u ciklusu kruženja ugljenika u prirodi, odnosno hranljivih materija životne sredine, ali i mnogih toksičnih organskih i neorganskih jedinjenja (Chen i sar., 2002; Derenne i Nguyen, 2014).

Prirodna organska supstanca u životnoj sredini može biti u čvrstoj ili tečnoj fazi, kopnene i vodene sredine, a karakterišu je heterogena struktura, rastvorljivost i sposobnosti vezivanja različitih jedinjenja. U odnosu na stepen rastvorljivosti, prirodna organska supstanca se može podeliti na rastvornu i čvrstu organsku supstancu. Čvrsta organska supstanca obuhvata čestice



veliĉine veće od 0,5  $\mu\text{m}$ , dok rastvorna organska supstanca predstavlja rastvorene supstance, zajedno sa koloidnim materijalom, sa ĉesticama dimenzija manjim od 0,5  $\mu\text{m}$  (Kordel i sar., 1997; Mostofa i sar., 2013). Procesi formiranja, transformacije i transporta organske supstance povezani su sa sorpcionim efektima prirodnih organskih jedinjenja i drugih jedinjenja, pa su uglavnom odgovorni za mobilnost, transport i dostupnost razliĉitih zagađujućih jedinjenja u životnoj sredini (Kordel i sar., 1997).

Sadržaj prirodne organske supstance u kopnenim i vodenim ekosistemima definiše se kao ostatak materijala biljnog i životinjskog porekla, kao i proizvoda njihove razgradnje. U pitanju su organska jedinjenja koja sadrže ugljenik (osim  $\text{CO}_2$ ), karbonate, karbide i cijanide metala. Jedinjenja koja nastaju kao proizvod razgradnje ostataka biljnog i životinjskog porekla su uglavnom biopolimeri (polisaharidi i polipeptidi), geopolimeri (huminske i fulvinske kiseline) kao i random polimeri razliĉitih bioloških monomera (Chen i sar., 2002; Zhang i sar., 2017; Gmach i sar., 2018).

U prirodnim uslovima huminske kiseline se zbog hemijske strukture, fiziĉkih osobina i rastvorljivosti ponašaju kao koloidi (Mostofa i sar., 2013). Struktura huminskih kiselina je usko povezana sa biološkim komponentama iz kojih se sastoje. Opšta molekulska struktura huminskih kiselina sastoji se od: a) pojedinaĉnih aromatiĉnih prstenova, sa najmanje tri do šest substituenata u vidu alkil boĉnih lanaca, karboksilne kiseline, keto ili hidroksilne grupe; b) kratkih alifatiĉnih ugljeniĉnih lanaca ili c) policikliĉne prstenaste strukture, uključujući polinuklearne aromatiĉne, alifatiĉne i spleljene prstenove (furan ili piridin) (Stevenson i Olsen, 1989; Kordel i sar., 1997; Chaukura i sar., 2018). Intermolekulske interakcije između huminskih molekula i intramolekulske interakcije između njihovih funkcionalnih grupa menjaju fiziĉko/hemijska svojstva organske supstance, tj. humusa. Ove interakcije kontrolišu formiranje, veliĉinu, oblik i polarnost huminskih supstanci. Nepolarne i polarne interakcije, odgovorne za agregaciju huminskog materijala, zavise od temperature, pH, jonske sile i vrste jona (Wershaw, 2004). NajvaŹnije grupe jedinjenja za humifikaciju su pektini, celuloza, hemiceluloza, lignini, proteini, šećeri, polisaharidi i minerali, a u manjim koliĉinama voskovi, masti, tanini i boje. S obzirom da stepen degradacije opada sa dubinom zemljišta, posledično i stepen humifikacije biva manji sa porastom dubine zemljišta. Mineralizacija i humifikacija zemljišta odvijaju se u tri faze. Prva faza se odvija odmah nakon uvenuća/uginuća organizma i odlikuje se brojnim enzimskim reakcijama. U ćelijama se jedinjenja sloŹenije strukture enzimski razgrađuju do jednostavnijih komponenti (npr. proteini do aminokiselina). Minerali poput gvoŹđa, kalijuma i magnezijuma se takođe oslobađaju u ovoj fazi. U drugoj fazi organizmi makro i mezofaune (npr. gliste) razgrađuju biomasu, a novonastali ostaci razgradnje se mešaju sa zemljištem. U trećoj fazi humifikacije delovi biomase podleŹu daljoj razgradnji od strane mikroorganizama. Jedinjenja male molekulske mase (ugljeni hidrati, pektini, proteini) se prva biodegrađiraju, a kao proizvodi njihove razgradnje nastaju neorganska jedinjenja ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) i organske kiseline male molekulske mase. U anaerobnoj sredini nastavlja se razgradnja organskih kiselina do ugljovodonika i vode. Efikasnost biodegradacije zavisi od temperature, vlaŹnosti, dostupnosti nutrijenata, kiseonika (Kordel i sar., 1997; Wershaw, 2004).

Interakcije između ĉvrste faze zemljišta (matriksa) i rastvora zemljišta su vaŹne za transport huminskih supstanci i kompleksnih jedinjenja do podzemnih voda, kako bi nutrijenti bili dostupniji organizmima. Transport rastvorenih i suspendovanih organskih jedinjenja iz zemljišta do podzemnih voda odvija se procesima difuzije i disperzije. Mobilnost ovih jedinjenja uslovljena je njihovom rastvorljivošću i taloŹenjem, sorpcijom i jonskom izmenom. Ovi procesi su u velikoj meri ubrzani aktivnošću mikroorganizama (Kordel i sar., 1997; Graham i sar., 2015). Huminske supstance u vodenoj sredini imaju manju molekulsku masu, aromatiĉnije su i nestabilnije u odnosu na huminske supstance u zemljištu. Jednostavne molekulske strukture podleŹu lako biodegradaciji, dok su sloŹeniji molekuli rezistentniji. Osim biodegradacije, abiotiĉki procesi poput fotolize, hidrolize, foto redukcije i oksidacije metala organskim kiselinama, takođe transformišu organske supstance, uključujući i zagađujuća jedinjenja u vodenim sedimentima (Kordel i sar., 1997).

Zbog prisustva razliĉitih funkcionalnih grupa, huminske supstance imaju vaŹnu ulogu u razliĉitim ekološkim procesima uključujući: oksido/redukционе reakcije, sorpciju, kompleksiranje,

transport i migraciju teških metala i organskih zagađujućih supstanci, stabilizaciji strukture zemljišta itd (Lipczynska-Kochany, 2018).

### **2.3.1. Huminske kiseline i polutanti**

Teški metali i organske zagađujuće supstance mogu koegzistirati u zemljištu. Teški metali se mogu adsorbovati putem katjonske razmene ili površinskog kompleksiranja sa humusnim komponentama organske supstance, što zauzvrat može uticati na sorpciju organskih zagađujućih supstanci usled promena površinskih hemijskih karakteristika organske supstance zemljišta (Wang i sar., 2017).

Ključni parametri koji utiču na mobilnost teških metala u zemljištu su: pH, sadržaj i kvalitet organske supstance zemljišta, sadržaj i kvalitet gline i zastupljenost oksida gvožđa i mangana. Teški metali imaju tendenciju da formiraju komplekse sa humusnim komponentama zemljišta. Samim tim organska supstanca ima važnu ulogu u formiranju kompleksa kao i u zadržavanju teških metala (Barančikova i Makovnikova, 2003; Dudare i Klavins, 2015; Ugwu i Igbokwe, 2019). Polarne funkcionalne grupe humusnih komponenti mogu kompleksirati rastvorljive jone teških metala, smanjujući njihovu adsorpciju na površini minerala. Formiranje ovih kompleksa modifikuje biorasploživost manje rastvorljivih formi teških metala, čime se sprečava njihova transformacija u nerastvorljive oblike (Piccolo i sar., 2019).

Vezivanje hidrofobnih organskih jedinjenja za rastvorne, koloidne, humusne komponente organske supstance u zemljištu je dominantan proces koji kontroliše koncentraciju i transport ovih jedinjenja u životnoj sredini (Murphy i sar., 1990). Različite organske zagađujuće supstance mogu da se vežu za humusne molekule na nekoliko načina uključujući vodonične veze, van der Valsove interakcije i hidrofobne veze. Hemijski afinitet humusnih molekula i slabo rastvorljivih organskih zagađujućih supstanci podstiče njihovo selektivno inkorporiranje i naknadno zadržavanje u hidrofobnim domenima humusa (Piccolo i sar., 2019; Chianese i sar., 2020).

Vezivanje polutanata za humusne komponente zemljišta ne doprinosi samo transportu i dopremanju polutanata do vodenih sistema, već negativno utiče na prirodne procese kao što su: hemijske degradacije, fotoliza, isparljivost, toksičnost i biorasploživost nutrijenata (Kordel i sar., 1997).

## **2.4. Zagađujuća jedinjenja naftnog porekla**

Termin nafta se odnosi na izuzetno složenu mešavinu širokog spektra malih i velikih molekula ugljovodonika. Ova kompleksna smeša sadrži zasićene alkane, račvaste alkane, naftalene (homociklične i heterociklične), arome (uključujući i one koji sadrže heteroatome: sumpor, kiseonik, azot i druge komplekse teških metala), velike aromatične molekule poput smola, asfaltena i ugljovodonika sa različitim funkcionalnim grupama (karboksilne kiseline, estri). Pored navedenog, sirova nafta sadrži i teške metale. Nafta se rafiniše u razne frakcije kao što su motorna ulja, kerozin, dizel, benzin, a sve predstavljaju opasnost po životnu sredinu (Abha i Singh, 2012; Logeshwaran i sar., 2018). Toksičnost ugljovodonika nafte je u korelaciji sa frakcijama koje imaju niže tačke ključanja, posebno one u opsegu C10 - C19. Neka jedinjenja kao što su aromatični ketoni, aldehidi, karboksilne kiseline, masne kiseline i estri, takođe doprinose ukupnoj toksičnosti nafte i njenih derivata (Tang i sar., 2012).

Zagađenje životne sredine ugljovodonicima predstavlja ozbiljan problem današnjice bilo da oni potiču iz nafte, pesticida ili drugih toksičnih materija. Ugljovodonici nafte su toksični za sve žive organizme i zato izazivaju veliku zabrinutost. Zagađenje ovim ugljovodonicima je najčešće posledica nekontrolisane i široke upotrebe nafte i njenih derivata. Izlivanja nafte i njenih derivata su uglavnom slučajna, tokom transporta na kopnu ili moru, usled curenja iz cisterni, tankova, ili tokom eksploatacije. Za eliminisanje posledica akcidentnih izlivanja nafte u životnoj sredini, postoji nekoliko metoda koje uključuju: spaljivanje, tzv. sahranjivanje, (mikro)biološke metode,

apsorpcione metode, vakuum ekstrakciju, razdvajanje centrifugalnim sistemima itd (Abha i Singh, 2012). U jednoj od studija koja se bavila ugljovodoničnom kontaminacijom peščano/glinovitog zemljišta pokazano je da porast kontaminacije organskim polutantima smanjuje gustinu zemljišta i optimalnog sadržaja vode, a ujedno smanjuje propustljivost i čvrstoću zemljišta (Khomehchiyan i sar., 2007).

Zemljište se karakteriše kao složen i dinamičan sistem sastavljen od nekoliko slojeva koji se međusobno razlikuju po fizičkim, hemijskim, mineraloškim i biološkim svojstvima, koja su definisana živim organizmima i klimatskim uslovima. Osim za održavanje svih oblika života, zemljište igra važnu ulogu u zaštiti podzemnih voda delujući kao kolektorski filter organskih i neorganskih ostataka, uključujući i zagađujuća jedinjenja. Mobilnost zagađujućih jedinjenja u zemljištu i posledično njihova toksičnost direktno zavise od kapaciteta zemljišta. Interakcije između organskih kontaminanata i/ili teških metala i zemljišta održavaju se putem: adsorpcije, apsorpcije ili padavina, biotičkih i abiotičkih transformacija i transporta procesima isparavanja, isticanja ili oticanja. Postoje jedinjenja koja su vrlo otporna na degradaciju i mogu snažno interagovati u reverzibilnom ili ireverzibilnom smeru sa koloidnim, humusnim, komponentama zemljišta. Ovaj proces zove se sorpcija, a obuhvata adsorpciju i apsorpciju. Adsorpcija je površinski proces, dok se apsorpcija odnosi na prodiranje jedinjenja unutar partikula zemljišta gde se mogu akumulirati (Sousa i sar., 2008). Zbog niskog koeficijenta oktanol-voda ( $10^{-3}$  -  $10^{-8}$ ), ugljovodonici nafte lako perforiraju kroz zemljište dolazeći do podzemnih voda, tj. akvifera (Čavić, 2018). Samim tim je zagađenje podzemnih voda u direktnoj vezi sa zagađenjem zemljišta, jer se pomenuta jedinjenja dugo zadržavaju u zemljištu i predstavljaju kontinuirani izvor zagađenja. S obzirom da se oko 80 % svetske populacije oslanja na podzemne vode kao izvore pijaće vode, zagađenje akvifera ugljovodonicima nafte predstavlja ozbiljnu pretnju i izaziva veliku pažnju u pogledu procene i sanacije zagađenja. Kada ova jedinjenja dospeju u zemljište, na osnovu njihovih fizičko/hemijskih svojstava dolazi do razdvajanja pojedinih ugljovodonika od smeše, i krećući se kroz tlo dospevaju do podzemnih voda. Ugljovodonici nafte utiču na fizičko hemijske osobine ekosistema u kome se nalaze, a takođe utiču i na žive organizme (Ugwoha i Omenogor, 2017; Logeshwaran i sar., 2018; Al-Raoush i sar., 2018).

Zagađujuće supstance naftnog porekla u akviferima mogu biti neorganska i organska jedinjenja. Teški metali poput Cu, Pb, Zn, Cd, Cr i Ni, sa karakterističnim fizičko-hemijskim osobinama (stabilnost, bioakumulacija, postojanost i toksičnost) uglavnom se deponuju u aluvijalnim akviferima usled antropogenih aktivnosti. Hidrološki režim, hidrohemijaska svojstva, veličina suspendovanih čestica i sadržaj organske supstance ključni su faktori koji utiču na brzinu sedimentacije, distribucije i transporta metala. Akumuliranje metala u tragovima je favorizovano visokim sadržajem organske supstance, sitnozrnim materijalima, visokom poroznošću, dok niži sadržaj organske supstance i niska poroznost omogućavaju lakšu mobilizaciju i oslobađanje metala u tragovima adsorbovanih na deponovanim česticama i njihovo dospeće u vodene ekosisteme (Gao i sar., 2018).

Zagađujuće supstance poreklom iz nafte i njenih derivata, poput organskih isparljivih jedinjenja (*engl.* Volatile Organic Compounds - VOC), mogu biti zastupljena u plitkim vodonosnicima poljoprivrednih i urbanih zemljišta (IARC 1989a, 1989b; Vaughn, 2015). Među njima najpoznatija jedinjenja su benzen, toluen, etilbenzen i ksileni (BTEX). Zbog relativno visoke rastvorljivosti BTEX jedinjenja mogu lako dospeti do podzemnih voda u visokim koncentracijama (Lopez i sar., 2008). Zbog toga su sa ekološke tačke gledišta BTEX jedinjenja glavne zagađujuće supstance površinskih i podzemnih voda u oblastima zagađenim naftom (Odermatt, 1994; Mitra i Roi, 2011; Cheng i sar., 2016; Duan i Li, 2017). Ovi aromatični ugljovodonici su manje gustine i viskoziji su od vode, te će imati tendenciju da plutaju na vodonosnom sloju. Njihova dalja mobilnost će zavistiti od hidrauličkog gradijenta. Kada jednom dospeju u vodonosni sloj, ova jedinjenja mogu da deluju kao dugoročni, zakopani izvor zagađenja. Brzina njihove migracije zavisiće od njihove rastvorljivosti, brzine protoka podzemne vode i stepena mešanja (Chilton, 1996).

### **2.4.1. Ukupni naftni ugljovodonici (*engl. Total Petroleum Hydrocarbons - TPH*)**

Termin ukupni naftni ugljovodonici (TPH) je pokazatelj ukupne količine svih ugljovodonika u određenom uzorku koji se analizira, a definiše se kao merljiva količina naftnih ugljovodonika prisutnih u životnoj sredini. Kada dospeju u zemlju, naftni ugljovodonici mogu dalje migrirati sve do podzemnih voda. Ova vrsta zagađujućih jedinjenja uglavnom deluje tako što se odvajaju od originalne smeše i u zavisnosti od svojih hemijskih osobina dalje isparavaju, ili se rastvaraju u vodi, ili se vezuju za čestice tla gde se ili razgrađuju delovanjem (mikro)organizama ili opstaju dugo vremena u zemljištu, usled čega ispoljavaju svoje toksične efekte direktno ugrožavajući organizme, odnosno čitave ekosisteme (Rauckyte i sar., 2010; Al-Saad i sar., 2017).

### **2.4.2. Teški metali**

Kao posledica tehnološkog razvoja i globalnog porasta broja stanovnika, usled inteziviranja industrijskih i poljoprivrednih aktivnosti, došlo je do značajnog porasta i koncentracije teških metala u životnoj sredini. Za razliku od organskih zagađujućih supstanci, toksičnost teških metala je stvojtvena njihovoj atomskoj strukturi i ono što ih dodatno karakteriše jeste to što se oni ne mogu transformisati u manje štetan oblik, već se moraju potpuno eliminisati iz životne sredine kako ne bi doveli do neželjenih posledica (Bastao de Souza i sar., 2013).

Kako veliki broj teških metala ispoljava značajne toksične efekte, njihove najviše dozvoljene koncentracije su definisane slično za zemljište, vazduh i vodu. Izuzetno je teško odrediti granične koncentracije teških metala za zemljište koje je u konstantnom kontaktu sa vazduhom i vodom, a ujedno je ekstremno heterogen sistem u kome je mobilnost ovih kontaminanata jako velika. Zemljište se u ovom slučaju ponaša kao pasivni akceptor teških metala, postajući izvor zagađenja drugih komponenata životne sredine, uključujući i podzemne vode. Promene sastava zemljišta, poput sadržaja i kvaliteta humusa i sadržaja gline, odgovorne su za mobilizaciju teških metala (Fazekašova, 2012).

Teški metali su jedni od najčešćih zagađujućih supstanci vodenih ekosistema. Oni se prvenstveno nalaze u aluvijalnim sedimentima, posebno sitnozrnim, sastavljenim od minerala gline i organske supstance. Analizom aluvijalnih sedimenata može se steći uvid u stepen antropogenih aktivnosti (rudarstvo, poljoprivreda, urbanizacija, industrijalizacija, saobraćaj) jer oni predstavljaju medijum kroz koji se teški metali transportuju do podzemnih voda, i dalje u rečne sisteme (Miller, 2019).

U ovom radu ispitivano je nekoliko toksičnih i potencijalno toksičnih teških metala: hrom (Cr), nikal (Ni), cink (Zn), bakar (Cu), kadmijum (Cd), olovo (Pb), vanadijum (V) i kobalt (Co) (Dević i sar., 2020). Izbor navedenih teških metala je napravljen zbog činjenice da oni učestvuju u različitim biohemijskim i geohemijskim procesima (ciklusima), nalaze se u prirodnoj sredini, a dodatno su i najčešće zagađujuće supstance u životnoj sredini. Dodatni kriterijumi za izbor ovih teških metala bili su nedovoljna količina podataka o zagađenju pomenutim metalima u aluvijalnim sedimentima na lokalitetu Toplana Novi Beograd, kao i mogućnost postojanja kontaminacije na ovom lokalitetu.

### **2.4.3. Isparljiva organska jedinjenja (*engl. Volatile Organic Compounds - VOC*)**

Po definiciji Svetske zdravstvene organizacije, VOC jedinjenja su organska jedinjenja sa tačkom ključanja širokog opsega od 50 - 100 °C do 240 - 260 °C, što je u skladu sa pritiskom zasićene pare većim od 102 kPa na 25 °C, čineći ova jedinjenja visoko isparljivim (Berenjian i sar., 2012; Yu i sar., 2015). Osim navedenog, ova jedinjenja se odlikuju malom molekulskom težinom, sklona su bioakumulaciji i pripadaju kategoriji teško razgradivih jedinjenja (Wang i sar., 2018; Yang i sar., 2019). Dele se na nemetanske ugljovodonike (alkane, alkene, alkine i aromatične ugljovodonike), organska jedinjenja koja sadrže kiseonik (aldehide, ketone, alkohole, etre i halogenizovane ugljovodonike), azotna jedinjenja i jedinjenja sumpora (Wang i sar., 2018). VOC

jedinjenja su otporna na degradaciju što im omogućava da se transportuju na velike udaljenosti u životnoj sredini, nakon što dospeju u nju (Yadav i Pandey, 2018).

Prirodni izvori VOC jedinjenja su: močvare, šume, okeani i vulkanske erupcije. Antropogeni izvori ovih jedinjenja su proizvodni industrijski procesi, saobraćaj, elektrane koje koriste fosilna goriva, hemijska postrojenja, rafinerije nafte, zatim upotreba raznih proizvoda poput boja, plastike, građevinski materijali, upotreba pesticida, septički sistemi, skladištenje i distribucija nafte, deponije, upotreba lakova, parfema, duvanski dim itd. Kada jednom dospeju u životnu sredinu, ova jedinjenja se široko distribuiraju i dugo opstaju u njoj (Mohamed i sar., 2002; Berenjjan i sar., 2012; Yadav i Pandey, 2018).

Visoke koncentracije VOC jedinjenja u vodi urbanih sredina uglavnom su posledica namernih ili slučajnih curenja i izlivanja iz podzemnih rezervoara goriva/hemikalija, ili kao posledica poljoprivrednih aktivnosti u ruralnim sredinama (Im i sar., 2021). Učestalost detekcije VOC jedinjenja je veća u urbanim sredinama u poređenju sa ruralnim, ali su vrste i koncentracije VOC jedinjenja otkrivenih u urbanim i ruralnim područjima slične. Urbana, industrijska područja, sa stambenim površinama i gustim saobraćajem, generalno se odlikuju visokom zastupljenošću VOC jedinjenja (Yu i sar., 2015).

VOC jedinjenja mogu dugo opstati u zemljištu i u plitkim vodonosnicima, distribuirajući se dalje podzemnim tokovima. VOC jedinjenja u zemljištu, odnosno podzemnim vodama, imaju različitu prostornu distribuciju u zavisnosti od izvora a to mogu biti površinska i podzemna ispuštanja (površinski i podzemni rezervoari), kanalizacione cevi koje cure, ili poplave. Uglavnom, akcidentna izlivanja goriva i septičke jame predstavljaju najznačajnije izvore kontaminacije podzemnih voda VOC jedinjenjima (Yadav i Pandey, 2018). VOC jedinjenja iz podzemnih voda mogu lako dospeti do stambenih i poslovnih objekata, u kojima ljudi mogu biti izloženi ovim isparljivim zagađujućim supstancama putem dermalnog kontakta, udisanjem i gutanjem, što će negativno uticati na njihovo zdravlje (Miller i sar., 2020).

Aromatična VOC jedinjenja, tj. benzen, toluen, etilbenzen i ksileni (BTEX) izazivaju veliku zabrinutost jer mogu imati štetan uticaj na zdravlje ljudi. Priroda i obim negativnih rizika po zdravlje zavise od koncentracije, vrste i trajanja izloženosti ovim štetnim jedinjenjima. VOC jedinjenja generalno mogu da izazovu respiratorne i kardiovaskularne bolesti, a neka od ovih jedinjenja su i kancerogena, poput benzena (Gao i sar., 2020; Hawari i sar., 2021). Osim uticaja na epidemiologiju respiratornih poremećaja i kancera, ova jedinjenja značajno doprinose velikim ekološkim problemima poput globalnog zagrevanja i oštećenja ozona (Hoai Do i sar., 2013).

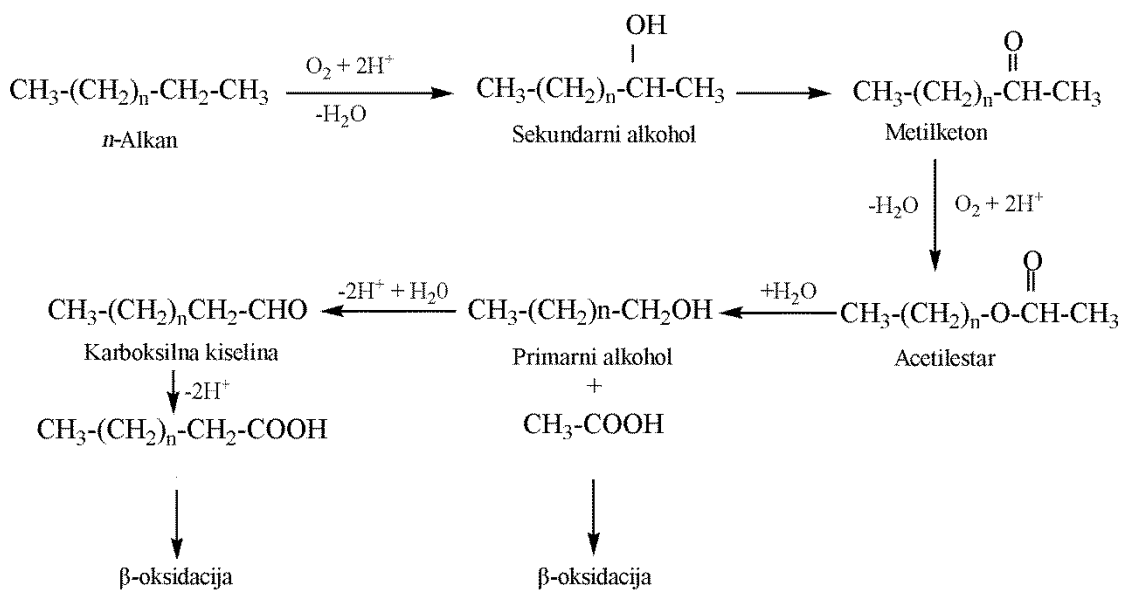
## 2.5. Bioremedijacija

Primena pumpnih i remedijacionih sistema na lokalitetima kontaminiranim naftnim ugljovodonicima, pokazala se manje praktičnom nego što se očekivalo (Mackay i Cherry, 1989). Samim tim se fokus preusmeravao na druge tehnike remedijacije, kakva je bioremedijacija. Bioremedijacija je efikasna, jeftina tehnologija kojom se organski polutanti biološki transformišu u manje toksična jedinjenja, ili se potpuno degradiraju do ugljen-dioksida i vode (Beškoski i sar., 2012). Mikroorganizmi su glavni akteri i biokatalizatori bioremedijacije, koji transformišu kontaminante putem hemijskih reakcija koje su deo njihovih metaboličkih puteva (Fuentes i sar., 2014). Bioremedijacija je tretman koji se može primenjivati na mestu kontaminacije (*in situ*) ili van kontaminiranog mesta (*ex situ*) (Das i Tiwary, 2012). *In situ* bioremedijacija podzemnih voda je jeftiniji proces u poređenju sa tradicionalnim remedijacionim pristupima (pumpaj - tretiraj), jer se na taj način izbegavaju troškovi transporta i skladištenja opasnog otpada. Bioremedijacija čini udeo od 25 % u odnosu na sve remedijacione tehnologije širom sveta (Alvarez i Illman, 2006; Fuentes i sar., 2014). Sa druge strane, primena ove tehnologije u Srbiji je u fazi ranog razvoja (Vrvić, 2015; Marić i sar., 2015).

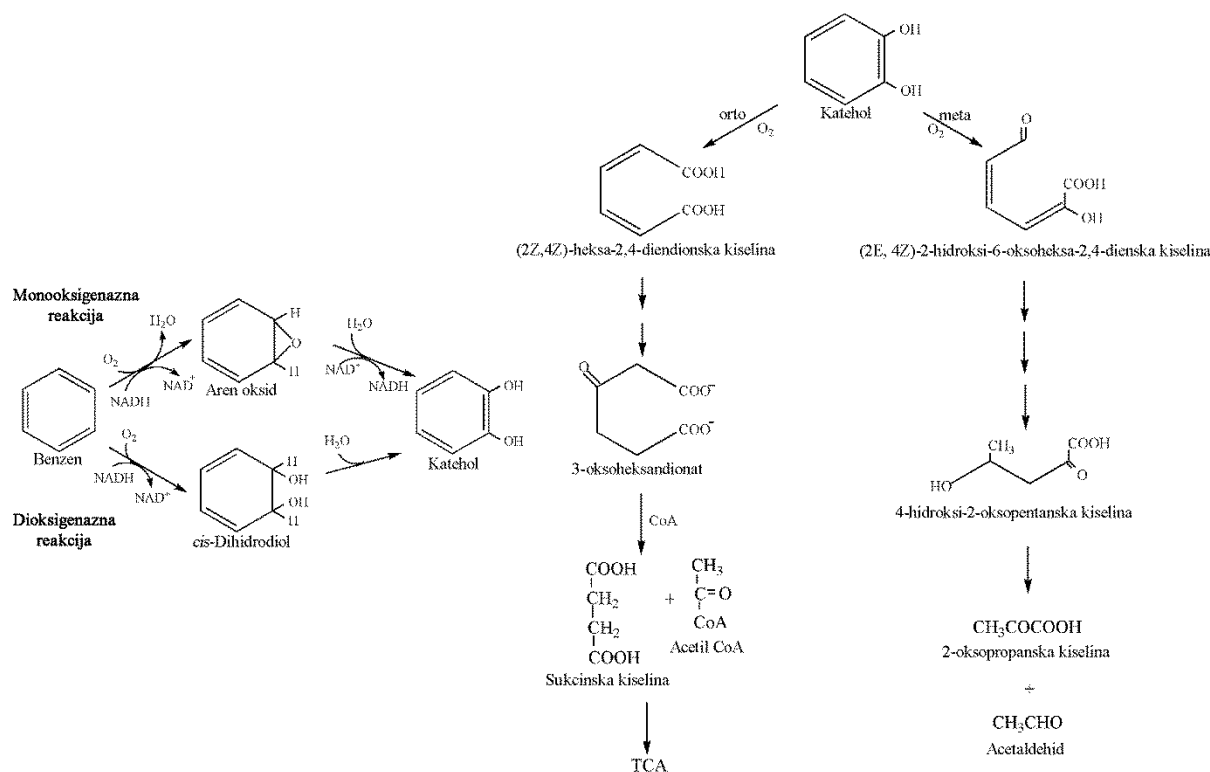
## 2.5.1. Mehanizmi bioremedijacije ugljovodonika naftnog porekla

Tokom evolucije, mikroorganizmi su razvili različite mehanizme za degradaciju naftnih ugljovodonika. Ako je kiseonik akceptor elektrona tokom degradacije ugljovodonika, ovaj mehanizam se zove aerobni. Suprotan mehanizam zove se anaerobni, a u njemu su uključeni drugi akceptori elektrona (nitrat, sulfat ili gvožđe) (Lv i sar., 2018).

Primarna reakcija u aerobnom mehanizmu degradacije ugljovodonika nafte uvek podrazumeva aktivnosti oksigenaze u prisustvu slobodnog kiseonika (Okoh, 2006). Mono oksigenaze katalizuju inkorporiranje jednog atoma kiseonika u alifatične ugljovodonične molekule (Fuentes i sar., 2014). Nastali alkoholi, kao proizvodi reakcija, se dalje enzimski transformišu do aldehida ili karboksilnih kiselina. Karboksilne kiseline dalje metabolišu  $\beta$ -oksidacionim procesima (Okoh, 2006; Fuentes i sar., 2014). Generalno, *n*-alkani su jedinjenja koja najlakše podležu biodegradaciji, u odnosu na sve ostale ugljovodonike nafte (Venosa i Zhu, 2003; Okoh, 2006;). Reakcije aerobne biodegradacije *n*-alkana prikazane su na **slici 1**. Kod većine aromatičnih ugljovodonika, diolna grupa se formira u prvoj fazi degradacije, kada dioksidgenaze inkorporiraju dva atoma kiseonika u aromatične ugljovodonične molekule (Fuentes i sar., 2014). Novo formirani *cis-cis* diol, katehol (Agrawal i Dixit, 2015; Nzila, 2018) se dalje transformišu do karboksilne kiseline ili Acetil-CoA (**slika 2**) (Agrawal i Dixit, 2015). Za aromatične ugljovodonike, efikasnost biodegradacije zavisi od broja prstenova u strukturi samog molekula. Aromatične grupe dovode do povećane otpornosti molekula na biodegradaciju i obrnuto (Nzila, 2018).



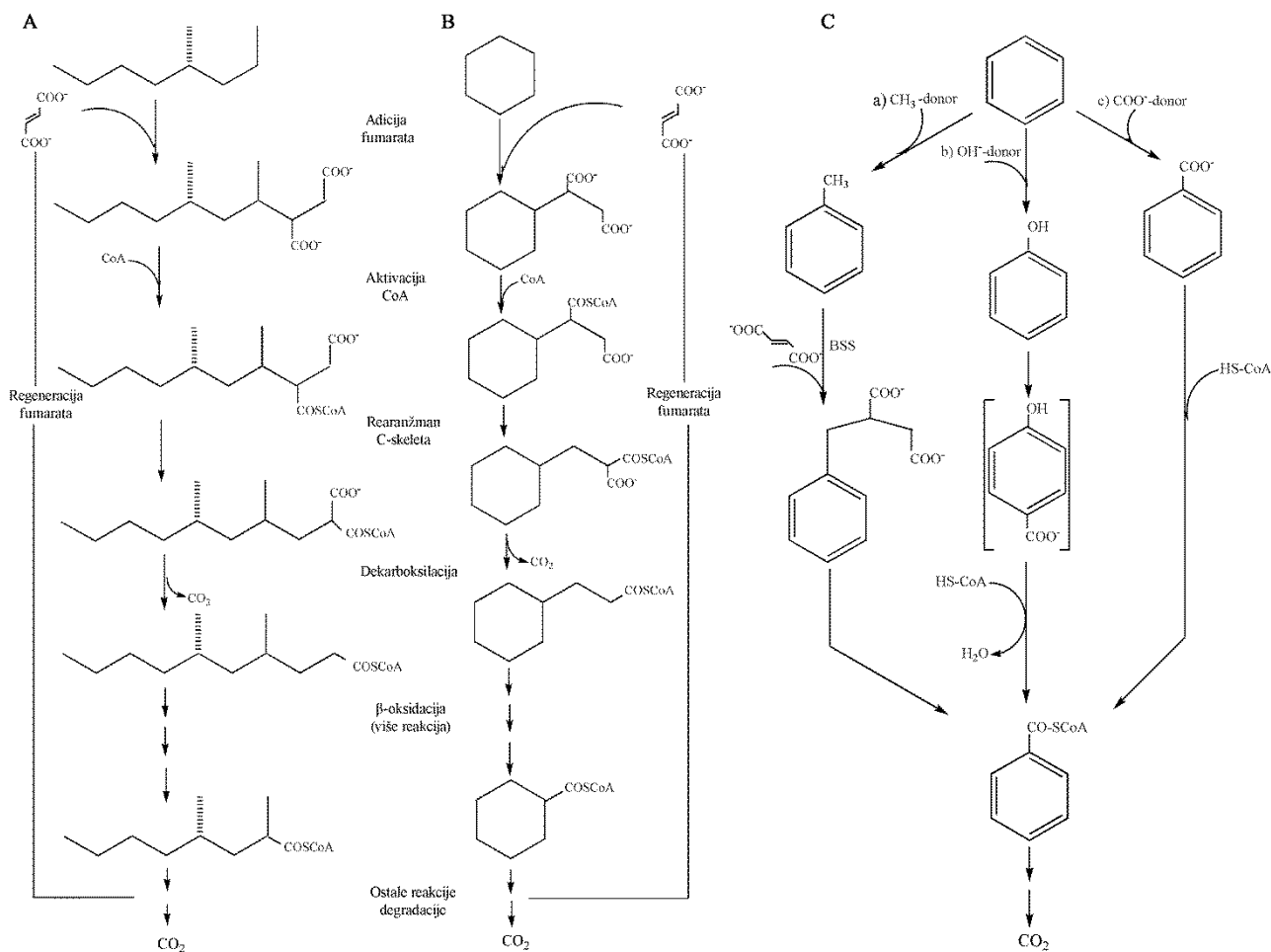
Slika 1. Mikrobiološka degradacija *n*-alkana u aerobnim uslovima (Okoh, 2006).



Slika 2. Mikrobna degradacija benzena u aerobnim uslovima (Agrawal i Dixit, 2015; Singh i sar., 2015).

U odsustvu kiseonika, nekoliko mehanizama, kao što su adicija fumarata, karboksilacija, hidroksilacija i metilacija, mogu inicijalno aktivirati ugljovodonike (Agrawal i Dixit, 2015; Gieg i Toth, 2017). Adicija fumarata je najpoznatiji mehanizam korišćen od strane brojnih mikroorganizama, pri čemu se na taj način aktiviraju alkani (lencarni ili ciklični) ili aromatična jedinjenja sa alkil grupama (alkil-benzeni, metil-naftaleni itd) (Gieg i Toth, 2017). Pri biodegradaciji *n*-alkana, dodavanje fumarata se obično dešava na subterminalnom C2 mestu, usled čega nastaje (1-metilalkil) sukcinat (slika 3A i B) (Vogt i sar., 2011; Gieg i Toth, 2017). Alkil-sukcinat se zatim transformiše dekarboksilacijom, pri čemu nastaje razgranata masna kiselina koja se dalje transformiše u procesu  $\beta$ -oksidacije (Vogt i sar., 2011). U anaerobnom katabolizmu centralni intermedijer u razgradnji aromatičnih jedinjenja je benzoil-CoA, koji je potpuno degraduje do ugljen-dioksida (slika 3C) (Agrawal i Dixit, 2015).

Treba naglasiti da će se organska jedinjenja razgraditi u odgovarajućoj meri samo ako mikroorganizmi poseduju enzime koji katalizuju njihovu konverziju do proizvoda, odnosno metaboličkih intermedijera, koji se dalje mogu uključiti u postojeće metaboličke puteve mikroorganizama koji ih koriste kao hranu, odnosno kao izvor energije (Okoh, 2006).



Slika 3. Anaerobna biodegradacija alkana putanjom sa dodatkom fumarata: A) putanja biodegradacije *n*-alkana, B) putanja biodegradacije cikličnih alkana, C) putanja biodegradacije benzena sa tri različita mehanizma: a) metilacija, b) hidroksilacija, karboksilacija (Agrawal i Dixit, 2015).

## 2.5.2. Uslovi za uspešno ostvarenje bioremedijacije

Unapređena *in situ* bioremedijacija podzemnih voda koje su zagađene ugljovodonicima nafte je aktivan remedijacioni proces koji obuhvata biostimulaciju i/ili bioaugmentaciju (Alvarez i Illman, 2006). Biostimulacija je pristup koji podrazumeva dodavanje kiseonika i nutrijenata (azota i fosfora) u cilju stimulisanja rasta i aktivnosti mikroorganizama. Sa druge strane, bioaugmentacija podrazumeva dodavanje koncentrovane i specijalizovane populacije mikroorganizama (čista kultura ili mešani konzorcijum) (Beškoski i sar., 2011). U svakom slučaju bioremedijacija nije univerzalno primenljiva tehnologija i njeni zahtevi kao i razumevanje specifičnih limitirajućih faktora su od presudnog značaja (Alvarez i Illman, 2006).

Prisustvo mikroorganizama sa metaboličkim kapacitetom da sintetišu enzime koji će degradirati određene kontaminante je glavni bioremedijacioni uslov (Karigar i Rao, 2011). Autohtone bakterije, na kontaminiranim lokacijama, igraju glavnu ulogu u uspešnosti primene bioremedijacije (Olajire i Essien, 2014). Mikroorganizmi zahtevaju energiju kroz oksidoredukcione reakcije, gde kontaminanti služe kao izvor energije (donori elektrona), dok neorganske komponente imaju ulogu akceptora elektrona. U poređenju sa ostalim akceptorima elektrona, redukcija rastvorenog kiseonika zahteva velike količine energije. Aerobna biodegradacija je najefikasniji mehanizam degradacije ugljovodonika nafte (Alvarez i Illman, 2006; Olajire i Essien, 2014). Favorizujući uslovi sredine, tj. okruženja za mikrobiološku aktivnost su: optimalna vlaga, kiselost i temperatura, kao i dostupnost nutrijenata (Alvarez i Illman, 2006; Beškoski i sar., 2011).



Optimalne pH vrednosti za aktivnost mikroorganizama su neutralne do slabo bazne (Beškoski i sar., 2011). Temperatura je jedan od ključnih faktora sredine jer direktno utiče na rast i razmnožavanje mikrobiološke populacije. Na osnovu sprovedenih istraživanja najveći nivo biodegradacije se postiže u temperaturnom opsegu od 20 - 30 °C (Venosa i Zhu, 2003). Najčešće korišćeni elementi od strane mikroorganizama su ugljenik, fosfor i azot. Maseni odnos C : N : P = 30 : 5 : 1, ispostavio se kao najefikasniji odnos nutrijenata koji favorizuje rast mikrobiološke populacije (Paul i Clark, 1989).

U skladu sa prethodno pomenutim uslovima, efikasnost bioremedijacionih sistema pri sanaciji podzemnih voda zavisi od vodopropusnosti akvifera. Vodopropusnost je važan parametar koji definiše i sposobnost akvifera da distribuira nutrijente i elektron-akceptore (Alvarez i Illman, 2006). Zarad uspešne primene bioremedijacionih sistema, vrednosti koeficijenta filtracije ne trebaju biti veće od  $10^{-4}$  cm/s (Rifai i Newell, 1999). Zbog svega navedenog, primena bioremedijacije u terenskim uslovima je složen proces, jer zahteva razumevanje ali i poboljšanje ograničavajućih uslova specifičnih za datu lokaciju.

## 2.6. Procena rizika

U ovoj doktorskoj disertaciji razmatrana su dva pristupa za procenu rizika. Za VOC/BTEX jedinjenja, akcenat je stavljen na procenu rizika po zdravlje ljudi, dok su za teške metale procenjeni potencijalni ekološki rizici. Iako za obe vrste pomenutih kontaminanata važe obe vrste rizika, razlog zašto su razmatrani sa dva različita aspekta je činjenica što su identifikovana VOC/BTEX jedinjenja bila prisutna u istraživanim uzorcima podzemnih voda, koje su u direktnom kontaktu sa pijaćom vodom, dok su teški metali analizirani u uzorcima zemljišta/sedimenata istraživanog lokaliteta. Direktno izlaganje ljudi teškim metalima na ispitivanoj lokaciji je takođe moguće, ali ovi slučajevi pripadaju kratkoj i indirektnoj izloženosti, koja se karakteriše kao akutni zdravstveni rizik koji se nije tumačio u ovom istraživanju.

Ljudi mogu biti izloženi teškim metalima iz zemljišta/sedimenata na tri načina: gutanjem (ingestijom), udisanjem i dermalnim kontaktom (Al-Mutairi i Yap, 2021). Međutim, kao što je već naglašeno, ovim istraživanjem nije obuhvaćena procena rizika ovih elemenata na ljudsko zdravlje, uz pretpostavku da lokalno stanovništvo istraživanog lokaliteta nije izloženo direktnom kontaktu sa potencijalno kontaminiranim zemljištem/sedimentima.

Prisustvo teških metala u životnoj sredini pripisuje se prirodnim pojavama (erupcije vulkana, poplave, transport vetrom, erozija) i antropogenim aktivnostima (saobraćaj, industrija, urbanizacija, građevinske delatnosti, rudarstvo). Sedimenti su geoindikatori za procenu kvaliteta životne sredine u pogledu prisustva teških metala, koji inače mogu da izazovu potencijalne ekološke rizike (Tnoumi i sar., 2021). Utvrđivanje izvora i porekla teških metala je ključno za prevenciju i kontrolu kontaminacije životne sredine ovim elementima (Wang i sar., 2021). Teški metali su podložni bioakumulaciji, što često izaziva štetne efekte na zdravlje ljudi. Na globalnom nivou teški metali predstavljaju ozbiljno ekološko pitanje današnjice (Tnoumi i sar., 2021). Brojni teški metali su potencijalno toksični, a kao takvi izazivaju zdravstvene poremećaje poput anemije, kancera, smetnje u razvoju kostiju, imaju negativne efekte na nervni sistema, a dovode se i u vezu sa autizmom (Olowoyo i sar., 2021). Sudbinu i transport ovih elemenata u životnoj sredini kontrolišu nekoliko faktora: redoks potencijal, jonska snaga, zastupljenost adsorbujućih površina, pH, kao i sadržaj organske supstance (Tnoumi i sar., 2021). Procena ekološkog rizika teških metala koja je urađena u ovom istraživanju značajna je kako bi se odredilo njihovo poreklo, a samim tim procenio kvalitet i trenutno stanje životne sredine, tj. istraživanog lokaliteta (Al-Mutairi i Yap, 2021).

Izloženost ljudi VOC jedinjenjima može se ostvariti oralno-gutanjem, i/ili dermalnim kontaktom, što može povećati rizik od štetnih efekata na zdravlje kod lokalnog stanovništva u blizini kontaminiranih lokacija. Stoga je evaluacija rizika po zdravlje neophodna na lokacijama kod kojih je potvrđena kontaminacija ovom vrstom zagađujućih supstanci (Rajasekhar i sar., 2020). Isparljiva organska jedinjenja (VOC) su široko zastupljena u urbanim sredinama, što dovodi do čestog izlaganja ljudi njima. Izloženost VOC jedinjenjima ima višestruke štetne efekte na zdravlje

ljudi a to su: kardiovaskularne bolesti, dijabetes tipa 2, moždani udar, povećani rizik od kancera. Dok se izloženost pojedinaca većini VOC jedinjenja odvija u zatvorenom prostoru, koncentracije ovih jedinjenja na otvorenom imaju značajan uticaj na njihove koncentracije u zatvorenom prostoru (Yeager i sar., 2020). Kao što je već pomenuto, mnogi proizvodni procesi predstavljaju važan uzrok zagađenja životne sredine VOC jedinjenjima. Međutim, postojeći standardi kvaliteta zemljišta i podzemnih voda uglavnom ignorišu ovu vrstu zagađujućih supstanci zbog njihove male distribucije. Sa druge strane malobrojne toksikološke studije, vezane za ovu vrstu jedinjenja, nisu dovele do postojanja dovoljno parametara kao i literaturnih podataka, što smanjuje tačnost procene rizika, pa samim tim i relevantnost postojećih rezultata (Yang i sar., 2019).

Dosadašnje studije se nisu bavile važnim istraživačkim izazovima vezanim za kontaminaciju urbanih vodonosnika VOC/BTEX jedinjenjima, a to su: sistematska karakterizacija i dugoročno praćenje ovih jedinjenja, procena rizika po zdravlje različitih starosnih grupa kako bi se identifikovali osetljiviji receptori, procena rizika po zdravlje radnika, metode sanacije koje će ublažiti ili eliminisati postojeću kontaminaciju, pa samim tim i minimalizovati rizik po zdravlje svih recipijenata. U ovoj doktorskoj disertaciji obrađeni su svi navedeni zahtevi.

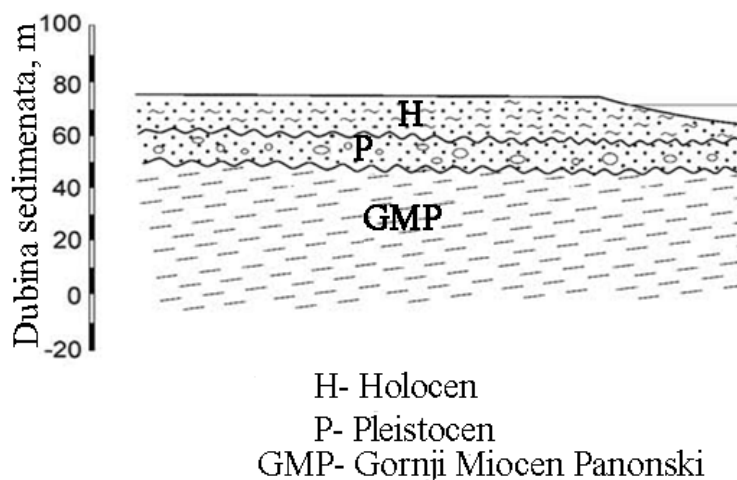
## 2.7. Geološke karakteristike ispitivanog lokaliteta

Termoenergetsko postrojenje u Beogradu nalazi se na teritoriji Opštine Novi Beograd, na levoj obali reke Save, oko 1 km udaljeno od ušća Save i Dunava (**slika 4**). Istraživana lokacija zauzima površinu od 300000 m<sup>2</sup> koja pripada najvećoj toplani u ovom gradu. Prema instaliranom kapacitetu, ovo je ujedno i najveća pojedinačna toplana u Evropi. Glavna delatnost ovog objekta, koji je aktivan od 1965. godine, je snabdevanje parom za potrebe grejanja na Novom Beogradu. Naftni derivati se decenijama koriste kao gorivo u ovom termoenergetskom postrojenju. Najčešće korišćeni derivati su sirovi benzin, eko dizel i mazut, koji se skladište unutar nekoliko velikih rezervoara na teritoriji istraživanog područja ([http://vww.beoelektrane.rs/about\\_us.html](http://vww.beoelektrane.rs/about_us.html)).



Slika 4. Geografski položaj istraživanog područja ([www.google.com/maps](http://www.google.com/maps))

Na istraživanom lokalitetu prisutni su površinski sedimenti Panona koji se nalaze se na dubinama između 27 i 65 m. Panonski sedimenti čine osnovu za kvartarne aluvijalne naslage koje se sastoje od dve geološke celine: a) pleistocenskih fluvijalnih sedimenata i b) holocenskih aluvijalnih naslaga (**slika 5**).

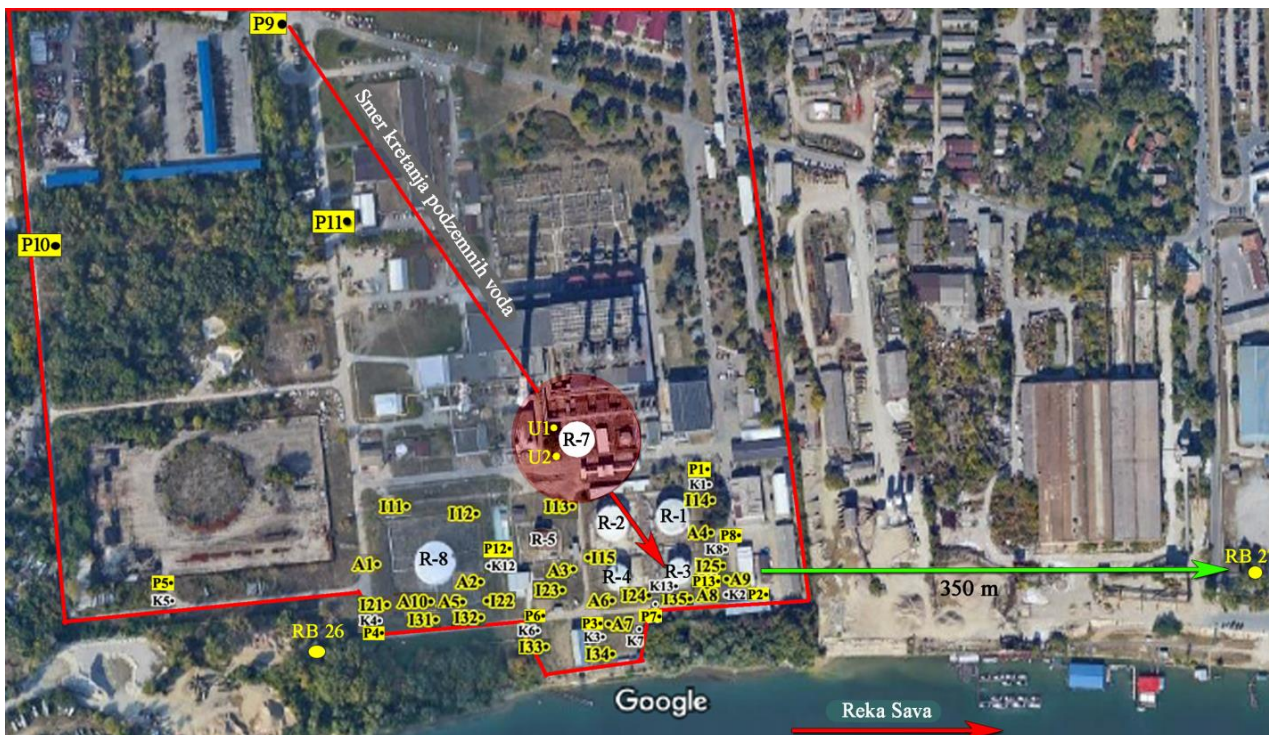


**Slika 5.** Pojednostavljeni geološki presek duž istraživanog lokaliteta (Knežević i sar., 2012).

Aluvijalni sedimenti reke Save potiču iz doba Pleistocena i Holocena. Holocenski antropogeni sedimenti, prisutni su na velikoj površini na levoj obali reke Save, na teritoriji Opštine Novi Beograd. Oni se uglavnom sastoje od šljunka i peska, a pored toga karakterišu se i prisustvom peskovite i šljunkovite gline, građevinskog otpada i drugog materijala. Šljunkovite stukture su uglavnom karbonatne, ali i peskovite (kvarcit, metamorfit i kvarc). Peskovite strukture sastoje se uglavnom od kvarca i kamenih fragmenata, dostižući debljinu od 5 m. Sadržaj kvarca je u opsegu 64 - 88 %, a ostalih komponenata ima 7 - 18 %. Teška mineralna frakcija se sastoji od garneta, epidota i amfibola. Laka mineralna frakcija ovih sedimenata sastoji se od kvaca (79 %) i dodatno teških mineralnih frakcija epidota i garneta (Halamić i sar., 2003).

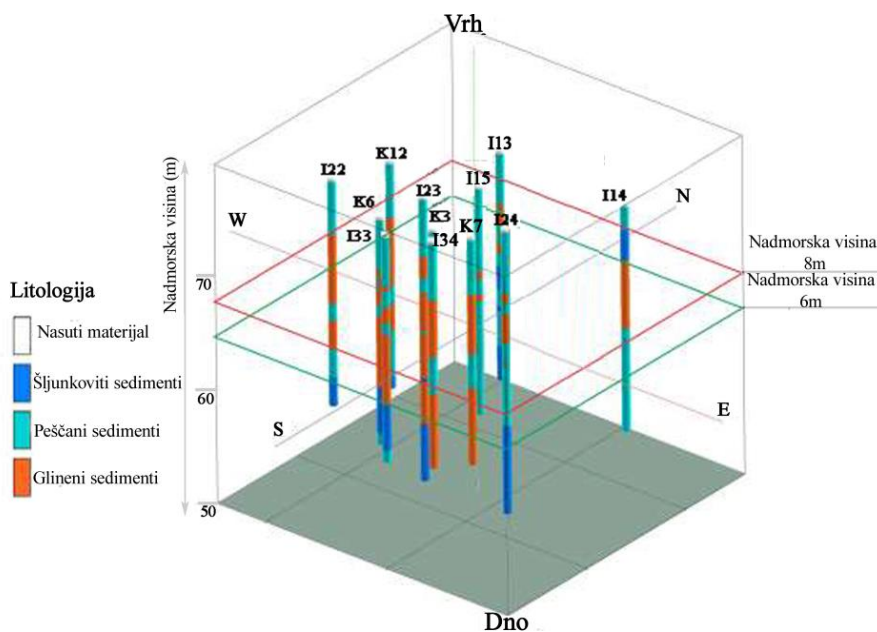
Prema geološkim i hidrogeološkim karakteristikama, proučavano područje se nalazi u aluvijalnoj ravni reke Save. U ovom delu aluvijalne ravni postoji i mreža radijalnih kolektorskih bunara. Podzemne vode, poreklom iz ovih bunara, koriste se za gradsko vodosnabdevanje. Bunari br. 26 i br. 27 nalaze se unutar oblasti istražene u ovoj studiji (**slika 6**).

Opsežna istraživanja ovoga lokaliteta sprovedena su u periodu od 2015. do 2018. godine. Veliko istraživanje uključivalo je analize zemljišta i vode sa ove lokacije, kao i analize uzoraka vode iz reke Save (Vrvić, 2015). Rezultatima je potvrđeno prisustvo dizela i mazuta u podzemnim vodama, pri koncentracijama većim od remedijacionih vrednosti (Avdalović i sar., 2016), zbog čega je i rađena *in situ* bioremedijacija podzemnih voda na ovom lokalitetu (Vrvić, 2015; Avdalović i sar., 2016). Bioremedijacija podzemnih voda trajala je godinu dana. Na kraju tretmana sanacije, nivoi TPH bili su sniženi i ispod praga koji je regulisan nacionalnim zakonodavstvom (Bulatović i sar., 2020). Tokom tog projekta, na istraženoj lokaciji, za potrebe bioremedijacije, napravljena je mreža od 13 pijezometara, 10 kontrolnih bunara i bioreaktorskih stubova (**slika 6**).



Slika 6. Položaj svih mesta uzorkovanja i važnih objekata na istraženoj lokaciji. I - infiltracioni pumpni bunari, K - kontrolni bunari, P - piezometri, A - kolone bioreaktora, U - mesta uzorkovanja, R- rezervoari, RB 26 - Radijalni kolektorski bunar br. 26, RB 27 - Radijalni kolektorski bunar br. 27 (Izvor: [www.google.com/maps](http://www.google.com/maps)).

Prilikom postavljanja infrastrukture, analizirane su i litološke karakteristike i svojstva ispitivanog akvifera. Rezultati su pokazali da je debljina peskovito/šljunkovitih naslaga na ovom lokalitetu bila u rasponu od nekoliko centimetara do nekoliko metara (slika 7; Bulatović i sar., 2020). Važno je napomenuti da ovi porozni nevezani sedimenti mogu olakšati transport naftnih zagađujućih supstanci, do dubine nivoa podzemnih voda.



Slika 7. Litološki profil istraživanog akvifera (3D model); I- infiltracioni bunari, K - kontrolni bunari (ravni na nadmorskoj visini od 65 i 68 odgovaraju dubinama istraživačkih bunara, odnosno hidrogeoloških objekata na 8 i 11 m u odnosu na površinu tla

### 3. OSNOVNE HIPOTEZE

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su uzorci podzemnih voda, kao i uzorci zemljišta/sedimenata akvifera reke Save, na teritoriji Opštine Novi Beograd. Efikasnost bioremedijacije kao metode sanacije zagađenja naftnog tipa, zatim razlikovanje nativne od antropogene organske supstance i procene ekoloških i zdravstvenih rizika koje mogu prouzrokovati identifikovana zagađujuća jedinjenja na ispitivanom lokalitetu, nametnuli su se tokom istraživačkog procesa kao osnovne hipoteze ove doktorske disertacije.

#### 3.1. Bioremedijacija podzemnih voda

Cilj ove doktorske disertacije bio je proučavanje *in situ* bioremedijacije podzemnih voda, akvifera reke Save, u blizini termoenergetskog postrojenja na teritoriji Opštine Novi Beograd. Početkom 2015. godine, tokom redovne tromesečne analize kvaliteta podzemnih voda na lokaciji termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu, ustanovljena je povećana koncentracija mineralnih ulja i jak miris zagađujućih supstanci nafte. Zbog sumnje da se radi o ekološkom incidentu, sprovedena je velika studija za proučavanje kvaliteta podzemnih voda na ovoj lokaciji. Istraživanje je sprovedeno na sistemu od 10 pijezometara, za uzorkovanje podzemnih voda. Rezultati su potvrdili prisustvo dizela i mazuta u istraženim podzemnim vodama. Volumetrijska analiza pokazala je da je ukupna predviđena zapremina zagađene vode bila približno 105 m<sup>3</sup>. S obzirom na činjenicu da je koncentracija naftnih ugljovodonika u nekim od ispitivanih pijezometara bila veća od remedijacionih vrednosti (prema nacionalnom zakonodavstvu), *in situ* bioremedijacija podzemnih voda na ovom lokalitetu preporučena je kao najprikladniji postupak sanacije.

#### 3.2. Teški metali u zemljištu/sedimentima

Pored bioremedijacije, ovo istraživanje je bilo usmereno i na praćenje prisustva teških metala u zemljištu/sedimentima istraživanog lokaliteta, koji je ujedno i urbani deo Novog Beograda. Uzorci zemljišta/sedimenata su uzorkovani sa 18 lokacija i analizirani na prisustvo odabranih metala (Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Pb, Co i V). Cilj je bio da se istraži prostorna distribucija toksičnih i potencijalno toksičnih teških metala, radi identifikacije izvora ovih zagađujućih supstanci, procene stepena taloženja kontaminacije, poboljšanja praćenja zastupljenosti metala u analiziranoj oblasti i procene ekoloških rizika po kvalitet životne sredine. Ekološki rizici su procenjeni na osnovu poređenja dobijenih rezultata u ovom istraživanju sa literaturnim podacima o kvalitetu zemljišta/sedimenata u Srbiji i Holandiji.

#### 3.3. VOC/BTEX jedinjenja u uzorcima podzemnih voda

Nakon tretmana bioremedijacije podzemnih voda, u septembru 2018, pri rutinskoj kontroli, ustanovljeno je postojanje „novog” zagađenja na istraživanom lokalitetu. Tokom redovnog pregleda betonskih kanala za električne instalacije u blizini rezervoara R-7 (**slika 6**), utvrđeno je da su neki od ovih kanala napunjeni uljem zagađujućih supstanci, koje je verovatno slučajno isticale iz obližnjeg rezervoara. Ulje je bilo tamne boje, mirislao na sirovu naftu i imalo je gustinu sličnu mulju, pa je dobilo naziv „ulje-mulj”. Čišćenjem betonskih kanala, otkriveno je da im je dno puklo i perforirano, što je ukazivalo na to da su neki sastojci ovih zagađujućih supstanci nafte prodrli u porozne delove vodonosnog sloja. Dodatni cilj ovog istraživanja bio je da se ispita stepen „novog” zagađenja, njegovo poreklo i prostorna distribucija, da se uradi analiza VOC/BTEX jedinjenja u ovom delu vodonosnika radi procene potencijalnih zdravstvenih rizika usled izlaganja ljudi ovim jedinjenjima, i da se predlože najprikladnije mere ublažavanja negativnih efekata identifikovanih zagađujućih supstanci tj. jedinjenja kroz metode sanacije.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

Prvi deo eksperimentalnog rada ove doktorske disertacije odnosi se na primenu unapredene *in situ* bioremedijacije, kao tehnologije sanacije podzemnih voda, nakon što je ustanovljeno da je na istraživanom lokalitetu termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu prisutno zagađenje naftnog tipa.

Drugi deo eksperimentalnog rada odnosi se na određivanje potencijalno toksičnih elemenata u tragovima - teških metala, u uzorcima zemljišta/sedimenata istraživanog lokaliteta, kako bi se ispitalo njihovo poreklo, prostorna distribucija i procenili potencijalni ekološki rizici.

Treći deo eksperimentalnog rada podrazumeva istraživanja započeta nakon tretmana bioremedijacije. Rutinskom kontrolom, u betonskim kanalima za električne instalacije, u blizini rezervoara R-7 (**slika 6, Teorijski deo**), utvrđeno je prisustvo zagađujućih supstanci, koje su verovatno slučajno isticale iz obližnjeg rezervoara. Cilj je bio da se ispita stepen „novog” zagađenja, njegovo poreklo i prostorna distribucija, zatim da se uradi analiza VOC/BTEX jedinjenja u ovom delu vodonosnika kako bi se procenili potencijalni zdravstveni rizici usled izlaganja ljudi ovim jedinjenjima, kao i da se predlože mere ublažavanja negativnih efekata novoidentifikovanih jedinjenja kroz metode sanacije.

### 4.1. I DEO EKSPERIMENTALNOG RADA

#### 4.1.1. Mikrobiološke metode

##### 4.1.1.1. Mineralna podloga za izolovanje i gajenje konzorcijuma mikroorganizma

Sastav podloge (g/L):

Amonijum-hlorid	1,5
Magnezijum-sulfat heptahidrat	0,25
Kalijum-dihidrogen fosfat	0,55
Dinatrijum-hidrogen fosfat	0,25
TSS <sup>1</sup>	5 mL
Agar	16

pH podloge  $\approx 7$ .

##### 4.1.1.2. Izolovanje i selekcija konzorcijuma mikroorganizama

Konzorcijum mikroorganizama izolovan je iz zemljišta/sedimenata i podzemnih voda koji su uzorkovani iz pijazometara istraživanog lokaliteta. U cilju izolovanja konzorcijuma mikroorganizama u aerobnim uslovima, na temperaturi od 25 °C, zasejan je 1 g zemljišta, odnosno 1 mL vode u 100 mL mineralne podloge, koji su mešani na mućkalici (200 obrtaja/min), 30 dana. Posle 30 dana, po 1 mL ove smeše zasejan je u 200 mL iste podloge, u erlenmajerima od 1 L. U mineralnu podlogu je kao jedini izvor energije, odnosno ugljenika, dodavan mazut (2 g/L).

<sup>1</sup> TSS se sastoji od: 500 mg/L Natrijum-etilendiamintetrasirćetna kiselina dihidrat; 200 mg/L Gvožđe(II)sulfat heptahidrat; 30 mg/L Borna kiselina; 20 mg/L Kobalt-hlorid heksahidrat; 10 mg/L Cink-sulfat heptahidrat; 3 mg/L Mangan-sulfat monohidrat; 3 mg/L Natrijum-molibdat dihidrat; 2 mg/L Nikal-sulfat heptahidrat; 1 mg/L Bakar(II)hlorid dihidrat; 1 mL 10 M Natrijum-hidroksid.

#### 4.1.1.3. Unapređena *in situ* bioremedijacija podzemnih voda

Unapređena *in situ* bioremedijacija podzemnih voda primenjavana je na istraživanom lokalitetu, u blizini termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu, koji je dugi niz godina bio predmet istraživanja velike studije započete 2015. godine, nakon što je ustanovljeno da postoji prisustvo kontaminacije izazvane antropogenom aktivnošću. Ovaj pristup sanacije kombinovao je terenska i laboratorijska istraživanja i aktivnosti. Aktivnosti na terenu podrazumevale su detaljnu karakterizaciju istraživane lokacije (istražno bušenje, hidrogeološko kartiranje i merenje nivoa vode), uz instaliranje posebne infrastrukture potrebne za unapređenu *in situ* bioremedijaciju podzemnih voda. U tu svrhu, 13 bunara za bioremedijaciju (prečnik 10,10 cm PVC cevi, potpuno zaštićene preko zasićene zone), 9 kontrolnih bunara (iste konstrukcije i dubine kao i bušotine za bioremedijaciju) i kolone za filtriranje/adsorpciju, instalirani su na istraživanoj lokaciji (**slika 6, Teorijski deo**).

Iako su bunari za bioremedijaciju bili isti po strukturi, nisu svi korišćeni za iste postupke tokom unapređene *in situ* bioremedijacije podzemnih voda. Kao rezultat toga, imenovani su kao bunari za ekstrakciju (korišćeni za uzorkovanje zagađene podzemne vode), odnosno injekcioni bunari (korišćeni za injektovanje rastvora za biostimulaciju, rastvora za bioaugmentaciju, donora kiseonika i vraćanja vode nakon tretmana u bioreaktorske kolone za filtraciju/adsorpciju). Kontrolni bunari su korišćeni za praćenje nivoa TPH u podzemnim vodama tokom celokupnog procesa bioremedijacije. Dodatno, kontrolni bunari su korišćeni kao pomoćni kontrolni bunari, prvo za hemijsku aeraciju, ali i za korekcije tokova podzemnih voda. Bioreaktorske kolone za filtriranje/adsorpciju bile su napunjene prirodnim neorganskim hidrofobnim adsorbentima. Svrha ovoga materijala je bila dvostruka: da filtrira i adsorbuje zagađujuće supstance nafte iz ekstrahovanih podzemnih voda i da obezbedi veliku specifičnu površinu, omogućavajući pojačanu biorazgradnju/mineralizaciju zagađujućih supstanci nafte. U ovim kolonama, koncentracija TPH je praćena svakodnevno i zbog intenzivne mikrobne aktivnosti unutar kolona, koncentracije TPH su drastično smanjene tokom tretmana bioremedijacije.

Suspenzija prethodno pripremljenog kultivisanog mikrobnog konzorcijuma je inokulirana u Erlenmajerima (5 L), od kojih je svaki sadržavao 2 L medijuma sastavljenog od: 23 g hranljivog medijuma (Torlak, Beograd, Srbija), 100 mL ekstrakta podzemnih voda i 20 g mazuta (dodat kao dodatni izvor ugljenika, ali i kao model jedinjenje, kako bi još više stimulisao najefikasnije vrste mikroorganizama zimogenog konzorcijuma u biorazgradnji ugljovodonika). Uslovi rasta mikroorganizama optimizovani su u odnosu na uslove lokacije iz koje su izolovani. Umnožena mikrobna populacija je zatim korišćena za inokulaciju (približno 1 vol. %) bioreaktora koji je dizajniran za potrebe ove studije, na istraživanom lokalitetu (ukupna zapremina 1000 L; sa radnom zapreminom od 800 L). Rastvor za biostimulaciju imao je optimalan odnos  $C_{\text{organski}} : N_{\text{ukupni}} : P_{\text{ukupni}}$ , pH i koncentraciju biorazgradivog površinski aktivnog sredstva koje se sastojalo od 12 g/L mesnog peptona (Torlak, Beograd, Srbija), 0,2 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 50 mL/L ekstrakta zemlje, BioSolve bistri originalni rastvor (1 mL/L) i 10 g/L mazuta. Uslovi rasta konzorcijuma su bili: nesterilni, na 25 °C, aeracija i mešanje 0,70 zapremina vazduha / zapremina medijuma od najmanje 1 L, pH 7,0 (podešeno sa 10 M HCl ili NaOH), u trajanju od 48 h uz dodatak suncokretovog ulja (1 mL/L) kao sredstva protiv penušanja (Beškoski i sar., 2012; Marić i sar., 2015).

Primenjeni pristup za unapređenu *in situ* bioremedijaciju podzemnih voda u blizini termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu koristio je biostimulaciju, bioaugmentaciju i tretman zagađenih podzemnih voda u zatvorenom sistemu. Termin „biostimulacija” odnosi se na postupak dodavanja donora elektrona, elektron akceptora i/ili hranljivih materija, sa ciljem stimulanja prirodnih izvora mikrobne populacije. U ovom istraživanju izvršena je biostimulacija povećanjem količine dostupnog kiseonika (hemijska i fizička oksigenacija) uz dodatak nutrijenata. Za hemijsku oksigenaciju izabran je vodonik-peroksid zbog visokog potencijala za oslobađanje kiseonika, dok je fizička oksigenacija postignuta posebnim sistemima aeracije. Hranljive materije su dodate kao rastvor za biostimulaciju sa unapred definisanim i strogo kontrolisanim pH vrednostima i  $C_{\text{organski}} : N_{\text{ukupni}} : P_{\text{ukupni}}$  masenim udelom. Konačno, organski biorazgradivi

surfaktant je dodat za smanjenje površinske napetosti i stabilizaciju emulzije, a na taj način je povećana bioraspoloživost zagađujućih supstanci za mikroorganizme. Bioaugmentacija je postupak koji se sastoji od dodavanja specifičnih mikroorganizama u kontaminirano zemljište ili podzemne vode kako bi se obogatile izvorne, autohtone mikrobne zajednice, sa ciljem povećanja njihove biološke aktivnosti u biorazgradnji zagađujućih jedinjenja. U ovom tretmanu bioremedijacije podzemnih voda, bioaugmentacija je postignuta ubrizgavanjem prethodno uzgajanog aktivnog konzorcijuma, zimogenih mikroorganizama, izolovanih sa iste lokacije.

Izgradnja bioremedijacione mreže bila je organizovana u nekoliko jedinica za bioremedijaciju. Svaka jedinica za bioremedijaciju sastojala se od jednog bunara za ekstrakciju i dva injektujuća bunara, sa kolonama za filtriranje/adsorpciju između njih. Hranljive materije su dodavane iz rezervoara kroz injektujuće bunare u vodonosni sloj. Da bi se povećao nivo kiseonika u vodonosnom sloju i podstakla aerobna biorazgradnja, dodavan je vodonik-peroksid kao donor kiseonika. Bioaugmentacija je postignuta korišćenjem laboratorijski uzgajanih konzorcijuma zimogenih mikroorganizama koji razgrađuju ugljovodonike, prethodno izolovane iz kontaminiranih podzemnih voda i zemljišta/sedimenata sa iste lokacije. Ovi mikroorganizmi, uzgajani u laboratorijskim uslovima, umnoženi u bioreaktoru u uslovima spoljašnje sredine istraživanog lokaliteta, konačno su uvedeni u vodonosni sloj putem injekcionih bušotina. Recirkulacija je postignuta ekstrakcijom zagađenih podzemnih voda korišćenjem ekstrakcionih bunara, nakon čega je sledilo filtriranje kroz kolone za filtraciju/adsorpciju, ispunjene prirodnim neorganskim hidrofobnim adsorbensom, i na kraju injektovanje do podzemlja kroz injekcione bunare. Proces je bio upravljan i kontrolisan pomoću odgovarajućih potapajućih pumpi. Prosečan protok je bio 0,5 L/s po injekcionoj bušotini.

Prilikom postavljanja potrebne infrastrukture za potrebe unapređene *in situ* bioremedijacije, iz zone podzemnih voda na dubini od 8 - 11 m, prikupljeni su uzorci podzemnih voda i zemljišta/sedimenta radi izolacije aktivnog konzorcijuma zimogenih mikroorganizama koji su se koristiti u *in situ* bioremedijaciji, kako je prethodno objašnjeno.

Uzorkovanje podzemnih voda (po 1 L) iz pijazometara P-5, P-6 i P-7 (**slika 6, Teorijski deo**), u zavisnosti od okolnosti vršeno je na različite načine: teflonskim i čeličnim cevastim uzorkivačem sa kuglastim nepovratnim ventilom, potapajućom električnom pumpom i perilstatičnom pumpom, gde su obe bile sa pogonom na akumulatorske baterije. Uzorci podzemnih voda su sakupljeni na dubini od 8 - 11 m, u staklenim flašama sa hermetičkim zatvaračima, pa odlagani u frižider na 4 °C, gde su čuvani do instrumentalne analize.

#### 4.1.1.4. Ekstrakcija ukupnih ugljovodonika naftnog porekla

Ukupni naftni ugljovodonici (*engl. Total Petroleum Hydrocarbons – TPH*) određivani su u uzorcima podzemnih voda tako što je po 50 mL uzoraka ekstrahovano sa po 3 x 50 mL *n*-heksana, nakon čega je u levku za odvajanje odvajana vodena faza od *n*-heksanskog ekstrakta ukupnih ugljovonika naftnog porekla tj. TPH. Ekstrakti su potom propuštani kroz kolonu sa florisilom i sušeni preko noći uz dodatak anhidrovanog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nakon sušenja uzorci su uparavani do suva na vakuum uparivaču. Izolovani uzorci TPH su dalje analizirani gasnom hromatografijom sa plameno jonizujućim detektorom (*engl. Gas Chromatography with Flame Ionization Detector – GC-FID*). Osim TPH, određivani su i sledeći fizičko-hemijski i hemijski parametri, kako bi se dodatno okarakterisali ispitivani uzorci podzemnih voda.

#### 4.1.1.5. Specifična provodljivost i sadržaj ukupnih elektrolita

Specifična provodljivost u uzorcima podzemnih voda merena je konduktometrom, model 44600 Conductivity/TDS Meter, proizvodnje „HACH Company” (Loveland, USA). Ukupni rastvorni elektroliti (*engl. Total Dissolved Solids – TDS*) mereni su na istom instrumentu u „TDS” modu, kao veličina od koje zavisi specifična provodljivost.



#### **4.1.1.6. Određivanje rastvorenog kiseonika**

Rastvoreni kiseonik je meren direktno digitalnim oksimetrom (Oxi 330i) sa membranskom elektrodom, proizvođača „WTW” (Veilhem, Nemačka),

#### **4.1.1.7. Određivanje pH**

Digitalni mV/pH instrument, proizvođača „Hanna Instruments” (Padova, Italija), korišćen je za merenja pH u uzorcima podzemnih voda i uzorcima zemljišta/sedimenata.

#### **4.1.1.8. Merenje temperature**

Temperatura je merena digitalnim termometrom „Elite” proizvođača „Hanna Instruments” (Padova, Italija).

#### **4.1.1.9. Određivanje azota i fosfora**

Koncentracije azota i fosfora određivane su prema standardima: SRPS EN 12260:2008 i SRPS EN ISO 6878: 08.29.

## **4.2. II DEO EKSPERIMENTALNOG RADA**

### **4.2.2. Određivanje teških metala**

#### **4.2.2.1. Uzorkovanje zemljišta/sedimenata**

Za potrebe određivanja teških metala u tragovima, kao i za hidrogeološka ispitivanja istraživanog područja, uzorkovani su uzorci zemljišta/sedimenata sa 18 lokacija (tačaka) (**slika 8**).

Površinski uzorci zemljišta, uzorkovani su na dubini od 0 - 5 cm i 10 - 15 cm, svrdlom u obliku čaše. Uzorci zemljišta u tačkama 1, 7 i 13 uzorkovani su na dubinama od 50 cm, 75 cm, 1 m i 2 m, tako da je zajedno sa površinskim uzorcima prikupljeno ukupno 45 uzoraka zemljišta koji su analizirani. Svaki analizirani uzorak bio je napravljen mešanjem poduzoraka iz pet nasumičnih tačaka unutar mreže od oko 2 m<sup>2</sup>, te je tako za svaku tačku uzorkovanja napravljen po jedan kompozitni uzorak. Ovo je urađeno kako bi se izbegla mogućnost da neko mesto kontaminacije bude preskočeno. Početna količina uzoraka zemljišta za analiziranje bila je 1,5 kg. Homogeni uzorci zemljišta, očišćeni od trave, kamenčića i biološkog materijala, su upakovani u plastične kese i čuvani na 4 °C, kako bi se sprečile promene u njihovom hemijskom sastavu.



Slika 8. Mapa istraživanog područja sa navedenim lokacijama tačaka za uzorkovanje zemljišta (Vrvić, 2015).

#### 4.2.2.2. Određivanje pH

pH vrednosti uzoraka zemljišta/sedimenata su određivane u destilovanoj vodi (odnos čvrsta supstanca : tečnost = 1 : 2,5).

#### 4.2.2.3. Određivanje higroskopne vlage

Uzorci zemljišta/sedimenata su prvenstveno sušeni na sobnoj temperaturi od ~ 25 °C tokom 7 dana, zatim su sušeni u pećnici na 105 °C, do konstantne mase. U staklenom vegeglasu od 100 mL, sa poklopcem od brušenog stakla, mereno je po 50 g uzoraka zemljišta na tehničkoj vagi. Uzorci su potom zagrevani u sušnici na 105 °C, 2h. Nakon toga uzorci su se hladili u eksikatoru, 30 min. Ovaj process se ponavlja do konstantne mase. Osušeni uzorci su prosejavani pomoću sita sa veličinom pora od 2 mm.

#### 4.2.2.4. Određivanje sadržaja organske supstance

Sadržaj organske supstance određivan je na osnovu smanjenja mase pri žarenju, tako što je po 10 g svakog uzorka zemljišta/sedimenata u porcelanskim tiglovima spaljivano na plameniku, do prestanka izdvajanja belih para, nakon čega su uzorci žareni u pećnici na 550 °C, 4 h, do konstantne mase.

#### 4.2.2.5. Ekstrakcije teških metala digestijom kiselinama

Koncentracije teških metala su određivane korišćenjem sekvencijalne ekstrakcione metode (Sakan i Đorđević, 2010). Uzorci zemljišta/sedimenata od po 0,5 g sipani su u teflonske posude, nakon čega im je dodavano po 9 mL hlorovodonične kiseline (37 % HCl), 3 mL azotne kiseline (70 % HNO<sub>3</sub>) i 3 mL fluorovodonične kiseline (48 % HF). Kao slepa proba korišćena je smeša kiselina. Na pešćanom kupatilu, u digestoru, uzorci su se zagrevali na 165 °C, 10 min (vreme zadržavanja 0 s), zatim na 175 °C, 3 min (vreme zadržavanja 10 min). Nakon hlađenja uzoraka dodavano im je po 10 mL borne kiseline (5 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/100 mL vode). Uzorci su ponovo zagrevani do 175 °C, 10 min, sa zadržavanjem na 170 °C, 3 min. Ekstrakti dobijeni sekvencijalnom digestijom kiselinama su zatim razblaživani destilovanom vodom do finalne zapremine od 100 mL.

#### 4.2.2.6. Analitičko određivanje koncentracije teških metala

Posle digestije kiselinama (HCl, HNO<sub>3</sub> i HF), ukupne koncentracije teških metala (Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Zn, Pb, Ni i V) određivane su pomoću atomske emisije spektrometra, sa indukovano kuplovanom plazmom iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, Loughborough, UK).

#### 4.2.3. Statistička obrada rezultata

Statistička obrada rezultata analiziranih teških metala, u ispitivanim uzorcima zemljišta/sedimenata, urađena je Spearmanovom korelacijom, koristeći SPSS verziju 20.0 za Windows statistički paket (IBM korporacija, Armonk, Njujork).

##### 4.2.3.1. Procena nivoa zagađenja – pojedinačni indeksi

Indeksi zagađenosti kao korisni alati, mogu se primeniti u proceni zagađenosti sedimenata. Indeks za geoakumulaciju ( $I_{geo}$ ), indeks opterećenja zagađenja ( $PL_I$ ), Nemerow indeks zagađenja ( $PI_N$ ), kao i indeks potencijalnih ekoloških rizika ( $PER_I$ ) su indeksi koji se često koriste za kvantitativnu procenu kontaminacije sedimenata teškim metalima (Muller, 1996; Nemerow i Sumitomo, 1971; Hakanson, 1980).

##### 4.2.3.2. Indeks zagađenja ( $P_i$ )

Indeks zagađenja ( $P_i$ ) predstavlja odnos između izmerenog sadržaja elementa ( $C_i$ ) u zemljištu/sedimentu i njegove referentne vrednosti ( $B_i$ ).  $P_i$  se određuje da bi se procenio stepen zagađenosti sedimenta određenim elementom koristeći jednačinu (1):

$$P_i = \frac{C_i}{B_i} \quad (1)$$

U odnosu na izračunatu  $P_i$  vrednost, zagađenje se klasifikuje kao:  $P_i \leq 1.0$  = čisto (sigurno),  $1.0 \leq P_i \leq 2.0$  = slabo zagađeno,  $2.0 \leq P_i \leq 4.0$  = srednje zagađeno,  $4.0 \leq P_i \leq 6.0$  = veoma zagađeno i  $P_i \geq 6$  = ekstremno zagađeno.

##### 4.2.3.3. Indeks za geoakumulaciju ( $I_{geo}$ )

Indeks za geoakumulaciju ( $I_{geo}$ ) koristan je za procenu kontaminacije sedimenata metalima, a određuje se pomoću jednačine (2):

$$I_{geo} = \log_2 \left[ \frac{C_i}{1.5 B_i} \right] \quad (2)$$

gde je  $C_i$  izmerena koncentracija određivanog metala u sedimentu „i“ a  $B_i$  je geohemijska referentna koncentracija za dati metal. U odnosu na dobijenu  $I_{geo}$  vrednost, sedimenti se mogu klasifikovati kao:  $I_{geo} \leq 0$  = nezagađeni,  $0 \leq I_{geo} \leq 1$  = nezagađeni do slabo zagađeni,  $2 \leq I_{geo} \leq 3$  = srednje do

jako zagađeni,  $3 \leq I_{geo} \leq 4$  = jako zagađeni i  $4 \leq I_{geo} \leq 5$  = jako do ekstremno zagađeni i  $I_{geo} > 5$  = ekstremno zagađeni.

#### 4.2.3.4. Nemeov indeks zagađenja ( $PI_N$ )

Nemeov indeks zagađenja ( $PI_N$ ) takođe omogućava određivanje nivoa kontaminacije zemljišta sa teškim metalima i može se odrediti korišćenjem jednačine (3):

$$PI_N = \frac{\sqrt{Pi_{ave}^2 + Pi_{max}^2}}{2} \quad (3)$$

gde su  $Pi_{ave}$  i  $Pi_{max}$  srednja i maksimalna vrednost za pojedinačni indeks zagađenosti, za svaki element posebno. Potencijalno zagađeni uzorci se na osnovu vrednosti ovog indeksa mogu klasifikovati kao  $PI_N < 0.7$  – nema zagađenja,  $0.7 \leq PI_N < 1.0$  – predostrožnost od zagađenja,  $2.0 \leq PI_N < 3.0$  – srednje zagađenje i  $PI_N > 3.0$  – ozbiljno zagađenje.

#### 4.2.3.5. Indeks potencijalnog ekološkog rizika ( $PER$ )

Indeks potencijalnog ekološkog rizika ( $PER$ ) se široko koristi za procenu nivoa zagađenja elementima u tragovima, tj. teškim metalima. U poređenju sa drugim indeksima, kao što je  $I_{geo}$ ,  $PER$  podrazumeva i uključivanje faktora toksičnog odgovora za datu supstancu. Stoga se  $PER$  može koristiti za procenu kombinovanog rizika od zagađenja više vrsta elemenata u tragovima, u odnosu na ekosistem. Vrednost  $PER$  se može izračunati pomoću jednačina (4) - (6):

$$C_f^i = \frac{C_s^i}{C_n^i} \quad (4)$$

$$E_r^i = C_f^i \times T_f^i \quad (5)$$

$$PER = \sum E_r^i \quad (6)$$

Sadržaj elementa u tragovima  $i$  u uzorku označenom kao  $C_f^i$ ,  $C_n^i$  je referentna vrednost datog elementa,  $E_r^i$  je potencijalni ekološki rizik za svaki toksični element  $i$ ,  $T_f^i$  je koeficijent toksičnog odgovora za toksični element  $i$ , usvojen kao evaluacioni kriterijum (npr. Cr = Co = V = 2, Zn = 1, Pb = Cu = Ni = 5, Cd = 30).  $PER$  predstavlja osetljivost biološke zajednice na toksičnu supstancu i pokazuje potencijalni ekološki rizik izazvan prekomernom kontaminacijom.  $PER$  vrednosti se kategorišu u tri klase: 1)  $RI < 150$  - nizak ekološki rizik, 2)  $150 \leq RI < 300$  – srednji ekološki rizik, 3)  $300 \leq RI < 600$  – zabrinjavajući ekološki rizik i 4)  $RI > 600$  – veoma visok ekološki rizik.

#### 4.2.4. Multivarijantne statističke metode

Statistička obrada podataka uključuje primenu multivarijantnosti statističkih metoda na prethodno sistematizovanim podacima o teškim metalima u uzorcima zemljišta urbanih područja. U ovoj studiji primenjene su dve multivarijantne statističke metode – hijerarhijska klaster analiza (*engl. Hierarchical Cluster Analysis – HCA*) i faktorska analiza – analiza glavnih komponenti (*engl. Principal Component Analysis – PCA*).  $HCA$  je korišćena za grupisanje uzoraka zemljišta na osnovu sličnosti. Ovaj pristup je pogodan za upotrebu u geohemijskim istraživanjima, a klaster analiza omogućava podelu uzoraka sa velikim brojem varijabla, odnosno promenljivih (Davis, 2002).  $PCA$  se koristi za detekciju interkorelacija unutar skupa podataka, ili za grupisanje promenljivih koje su međusobno povezane. Glavni cilj ove metode je izvlačenje malog broja faktora, koji mogu objasniti varijaciju velikog broja analitičkih podataka (Pallant, 2007). Kajzer–Majer–Olkin ( $KMO$ ) test i Bartlettov test sferičnosti, u  $PCA$  analizi, korišćeni su za proveru

adekvatnosti uzorkovanja. PCA je urađena koristeći SPSS verziju 20.0, za Windows statistički paket (IBM Corporation, Armonk, NY).

### **4.3. III DEO EKSPERIMENTALNOG RADA**

#### **4.3.1. Identifikacija „novog” zagađenja**

##### **4.3.1.1. Uzorkovanje podzemnih voda**

Uzorci podzemnih voda (po 1 L) iz 28 hidrogeoloških bušotina (**slika 6, Teorijski deo**) uzorkovani su sa dubine od 8 - 11 m na prostoru istraživanog lokaliteta aluvijalnih sedimenata, na isti način kako je već navedeno u prvom delu eksperimentalnog rada. Uzorci vode su sakupljeni u staklenim flašama sa hermetičkim zatvaračima, odlagani u frižider na 4 °C, pa potom analizirani instrumentalnim metodama.

##### **4.3.1.2. Uzorkovanje mulja**

Uzorci mulja (po 1 kg) su uzorkovani u dve istražne tačke (U1 i U2) u blizini rezervoara R-7 (**slika 6, Teorijski deo**), na isti način kao i uzorci zemljišta u prvom eksperimentalom delu. Čuvani su i na isti način kao i uzorci podzemnih voda.

##### **4.3.1.3. Određivanje vode u uzorcima mulja**

Sadržaj vode u uzorcima mulja, određivan je kulometrijskom Karl-Fischerovom titracijom. Analize su izvedene prema standardu SRPS EN ISO 12937 (2011), koristeći „831 KF Kulometar”, proizvođača „Metrohm” (Herisau, Switzerland).

##### **4.3.1.4. Određivanje sadržaja pepela u uzorcima mulja**

Sadržaj pepela je određivan u porcelanskim tiglovima spaljivanjem organske supstance uzoraka mulja, pomoću plamenika do prestanka izdvajanja belih para, a zatim grejanjem u peći na 550 °C, 2 h (BS EN 12879 (2000)).

##### **4.3.1.5. Elementarna organska mikroanaliza (EOMA) uzoraka mulja**

Sadržaj ugljenika, sumpora, azota i vodonika u uzorcima mulja, određivan je pomoću automatskog analizatora „VARIO-EL III CHNS-O Analyzer” proizvođača „Elementar” (Hanau, Germany). Pre elementarne organske mikroanalize uzorci su sušeni na 105 °C, do konstantne mase. Tako dobijeni uzorci su sprašeni, nakon čega je urađena EOMA.

##### **4.3.1.6. Određivanje sadržaja ukupne organske supstance u uzorcima mulja**

Sadržaj ukupne organske supstance (OS %) u uzorcima mulja, izračunat je iz razlike sadržaja pepela i zbira ukupnog procentualnog sadržaja ugljenika, sumpora, azota i vodonika.

##### **4.3.1.7. *n*-Heksanom ekstrahovana jedinjenja u uzorcima mulja**

Ukupna nepolarna organska jedinjenja ekstrahovana *n*-heksanom (*engl. n*-Hexane Extractable Substances – *n*-HES) u uzorcima mulja i podzemnih voda, određivana su na isti način, primenom ekstrakciono/gravimetrijske metode (EPA, 1999). Uzorci mulja i podzemnih voda (po 50 mL) ekstrahovani su sa po 3 x 50 mL *n*-heksana, nakon čega je u levku za odvajanje odvajana vodena faza od *n*-heksanskog ekstrakta sa ukupnim nepolarnim organskim jedinjenjima (*n*-HES). Ekstrakti su sušeni preko noći sa anhidrovanim Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nakon sušenja uzorci su sipani u prethodno odmerene i do konstantne mase ustaljene balone, pa su uparavani do suva na vakuum

uparivaču. Iz razlike u masi balona pre i posle uparavanja, gravimetrijski je određena masa *n*-HES frakcije.

#### 4.3.1.8. Instrumentalna analiza uzoraka mulja

Frakcije dizela (C10 - C28) i teških ugljovodonika nafte (C10 - C40), analizirane su GC-FID hromatografijom, prema standardu BS EN ISO 16703 (2011).

#### 4.3.1.9. Instrumentalne analize uzoraka mulja i podzemnih voda

Preliminarne analize organskih jedinjenja poreklom iz mulja i iz uzoraka podzemnih voda urađene su gasnom hromatografijom sa plameno jonizujućom detekcijom (*engl.* Gas Chromatography with Flame Ionization Detector – GC-FID). Korišćeni analizator bio je Agilent 7890A GC sistem, povezan sa split-splitless injektorom i plamenom jonizujućim detektorom (FID). Za potrebe ovih analiza korišćena je TG-5MT kapilarna kolona, dimenzija 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. GC temperaturni opseg je bio sledeći: 40 °C tokom 1 min, zatim povećanje temperature brzinom od 15 °C/min do 100 °C i održavanje ove temperature 1 min, ponovno povećanje temperature brzinom od 10 °C/min do 310 °C i održavanje ove temperature 15 min. Način ubrizgavanja bio je *splitless*. Vodonik je korišćen kao noseći gas sa brzinom protoka od 30 mL/min.

VOC jedinjenja su analizirana i identifikovana gasnom hromatografijom u prostoru, uz detekciju masenom spektrometrijom (*engl.* Headspace Gas Chromatography with Mass Spectrometry – HS-GC-MS). HS-GC-MS analiza je urađena Agilent 19091S-433 gasnim hromatografom u kombinaciji sa Agilent 5975C masenim selektivnim detektorom (70 eV). Analiza je sprovedena u *split* modu. Radni parametri instrumenta su bili: vreme ekvibracije: 0,5 min; temperatura inkubacije: 90 °C/10 min; temperaturni program: 35 °C tokom 5 min, zatim 3 °C/min do 50 °C (0 min), zatim 10 °C/min do 150 °C (0 min), zatim 50 °C/min do 250 °C tokom 4 min; kolona: HP5-MS, 30 m x 0,25 mm, film 0,25 µm; nosivi gas: hemijum, sa konstantnom brzinom protoka (2 mL/min) i konstantnim pritiskom (103 kPa); temperatura MS linije prenosa: 280 °C.

BTEX jedinjenja su kvantifikovana gasnom hromatografijom u prostoru sa plameno jonizujućim detektorom (*engl.* Headspace Gas Chromatography with Flame Ionization Detector – HS-GC-FID). Korišćeni instrument bio je Agilent 7890B. Analize su sprovedene u podeljenom režimu. Sledeći radni parametri su korišćeni za ovaj instrument: vreme ekvibracije: 0,5 min; inkubacija: 85 °C/30 min; temperaturni program: 40 °C/2 min, zatim 8 °C/min do 120 °C tokom 1 min i 5 °C/min do 190 °C tokom 5 min; kolona: HP5-MS, 30 m x 250 µm x 0,25 µm; noseći gas: helijum, sa konstantnom brzinom protoka (1,4 mL/min) i konstantnim pritiskom (103 kPa); temperatura FID linije prenosa: 350 °C.

#### 4.3.1.10. Određivanje ukupnih naftnih ugljovodonika (TPH) u uzorcima mulja

Ukupni naftni ugljovodonici (TPH), u uzorcima mulja istraživanog lokaliteta, određivani su sabiranjem VOC i C10 - C40 frakcija.

#### 4.3.1.11. Statističke analize

Sve hemijske analize su sprovedene u tri ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednje vrednosti ( $\pm$  standardna devijacija). Jednosmerna analiza promenljivih (*engl.* Analysis of variance – ANOVA) je korišćena za ispitivanje statističke značajnosti razlika u srednjim koncentracijama za svako od analiziranih jedinjenja koja izazivaju zabrinutost (*engl.* Chemicals Of Concern – COC) (nivo  $p < 0,05$  se smatra značajnim). Duncan-ov *post hoc* test sa više opsega za jednosmernu upotrebu ANOVA (pri  $p = 0,05$ ) je korišćen za merenje specifične razlike između parova srednjih vrednosti. Softver IBM SPSS, verzija 20, korišćen je za sve statističke analize.

#### 4.3.1.12. Prostorna analiza BTEX jedinjenja

Softverski paket, koji je u ovom istraživanju poslužio za prostornu analizu, tj. konturisanje podataka o COC jedinjenjima, bio je Surfer 11 (Golden Softver).

#### 4.3.2. Selekcija jedinjenja koja izazivaju zabrinutost

Jedinjenja koja izazivaju zabrinutost (*engl. Chemicals Of Concern – COC*) izabrana su sa liste identifikovanih jedinjenja koja potencijalno mogu izazvati zabrinutost (*engl. Chemicals Of Potential Concern – COPC*) a selektovana su na osnovu sledećih parametara: kancerogenost, toksičnost, potencijal endokrinih poremećaja, sudbina u životnoj sredini (perzistentnost, mobilnost, biorazgradivost), prisustvo u listi prioritetnih zagađujućih supstanci, sa potencijalno sinergijskim i/ili antagonističkim uticajem na druge COPC, emisione karakteristike, dostupnost vrednosti toksičnosti i drugi relevantni podaci za specifična jedinjenja, kao i koncentracija. Rizici po zdravlje ljudi, povezani sa izlaganjem odabranim COC jedinjenjima u ovom radu, utvrđeni su procenom rizika.

##### 4.3.2.1. Procena rizika po zdravlje ljudi

U ovom istraživanju sprovedena je procena rizika po zdravlje ljudi prema smernicama za procenu rizika U.S. EPA (*engl. United States Environmental Protection Agency*) (EPA, 1989), uključujući sve relevantne napomene pratećih dokumenata. Po potrebi su korišćeni podaci i reference Svetske zdravstvene organizacije (*engl. World Health Organisation – WHO*), Priručnik za Procenu rizika po zdravlje ljudi (WHO, 2010) i Smernice SZO za stanje kvaliteta vode za piće (WHO, 2017).

##### 4.3.2.2. Procena izloženosti

Procena izloženosti COC jedinjenjima sprovedena ovim istraživanjem obuhvatila je dva scenarija: industrijski i stambeni. U industrijskom scenariju, radnici angažovani za potrebe terenskog rada na ispitivanom lokalitetu, bili su prepoznati kao najizloženiji receptori. U stambenom scenariju, razmatrane su dve osetljive grupe receptora: odrasli stanovnici i deca. Za sve ove receptore, glavni analizirani putevi izlaganja COC jedinjenjima bili su dermalni kontakt sa kontaminiranim vodom i ingestija iste te vode, uzimajući u obzir kancerogene i nekancerogene efekte.

Hronični dnevni unos za direktnu i indirektnu ingestiju vode izračunat je prema jednačini (7) (EPA, 1989):

$$\text{Unos} = \frac{C_w \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (7)$$

gde je  $C_w$  koncentracija pojedinačnog COC jedinjenja u vodi (mg/L);  $IR$  je nivo ingestije vode (L/dan);  $EF$  je učestalost izlaganja (dani/godina);  $ED$  je trajanje izloženosti (godina);  $BW$  - telesna težina (kg);  $AT$  je prosečno vreme (dani).

Nivoi izloženosti kao posledica dermalnog kontakta sa zagađenom vodom izraženi su kao dermalno apsorbovana doza (DAD) i izračunati prema jednačinama (8) - (10) (EPA, 2004):

$$\text{DAD} = \frac{DA_{\text{event}} \times EV \times ED \times EF \times SA}{BW \times AT} \quad (8)$$

Gde je:

$$t_{event} \leq t^*, DA_{event} = 2FA \times K_p \times C_w \times \sqrt{\frac{6 \tau_{event} \times t_{event}}{\pi}} \quad (9)$$

$$t_{event} \geq t^*, DA_{event} = FA \times K_p \times C_w \times \left[ \frac{t_{event}}{1+B} + 2\tau_{event} \left( \frac{1+3B+3B^2}{(1+B)^2} \right) \right] \quad (10)$$

$DA_{event}$  je apsorbovana doza po događaju ( $mg/cm^3$ -dan);  $EV$  je učestalost događaja (događaj/dan);  $ED$  je trajanje izloženosti (godina);  $EF$  je frekvencija izlaganja (dani/godina);  $SA$  je površina kože ( $cm^2$ );  $BW$  je telesna težina (kg);  $AT$  je prosečno vreme (dani);  $t_{event}$  je vreme trajanja događaja (h/događaj);  $t^*$  je vreme postizanja stabilnog stanja (h);  $FA$  je frakcija apsorbovane vode (bez jedinice);  $K_p$  je dermalni koeficijent propustljivosti jedinjenja u vodi (cm/h);  $C_w$  je koncentracija COC jedinjenja u vodi (mg/mL);  $\tau_{event}$  je vreme kašnjenja po događaju (h/događaj);  $B$  je odnos koeficijenta propustljivosti jedinjenja kroz *stratum corneum* u odnosu na njegov koeficijent propustljivosti preko epidermisa (bez jedinice).

#### 4.3.2.3. Karakterizacija rizika

Da bi se analizirala opasnost po zdravlje ljudi, povezana sa izlaganjem isparljivim organskim jedinjenjima (COC) iz zagađene gradske podzemne vode na istraženoj lokaciji, rizik od kancera i nekancerogeni uticaj po zdravlje (i indeks opasnosti) takođe su proračunati i okarakterisani.

#### 4.3.2.4. Karakterizacija rizika od kancera

U ovom istraživanju, benzen je bio jedini kancerogeni COC, pa je samim tim rizik od kancera bio izračunat samo za ovo jedinjenje. Rizik od kancera (*engl.* Cancer Risk – CR) usled izlaganja organizma benzenu tokom života putem gutanja (ingestijom), računao se po jednačini (11) (EPA, 1989):

$$CR_{INGESTIJA} = Unos \times SF_O \quad (11)$$

Za određivanje rizika od kancera usled izlaganja benzenu putem dermalnog kontakta, korišćena je jednačina (12):

$$CR_{DERMALNI KONTAKT} = DAD \times SF_D \quad (12)$$

gde su  $SF_O$  (oralni faktor nagiba za karcinom ( $mg/kg$ -dan)<sup>-1</sup>) i  $SF_D$  (dermalni faktor nagiba za karcinom ( $mg/kg$ -dan)<sup>-1</sup>) konstante specifične za jedinjenja. Za procene potencijala kancera (tj. oralni i dermalni faktori nagiba za karcinom) korišćene su tabelarne vrednosti U.S. EPA Integrisanog informacionog sistema za rizike (*engl.* Integrated Risk Information System – IRIS) (IRIS, 2020).

Totalni ili ukupni rizik od kancera za benzen, za svakog receptora, izračunat je pomoću jednačine koja polazi od pretpostavke da se kancerogeno jedinjenje akumulira preko različitih puteva izlaganja organizma njemu, pogađajući isti ciljani organ, pri čemu dolazi do odgovora u vidu bolesti tj. pojave kancera. Totalni rizik od kancera izračunat je na osnovu jednačine (13):

$$\text{Totalni CR} = CR_{INGESTIJA} + CR_{DERMALNI KONTAKT} \quad (13)$$



Za tumačenje rizika od kancera, korišćen je referentni raspon za rizika od raka u opsegu  $1 \times 10^{-4}$  do  $1 \times 10^{-6}$  (40 C.F.R. § 300.430 - Code of Federal Regulations): „ Za poznate ili sumnjive kancerogene supstance, prihvatljivi nivoi izloženosti su generalno koncentracije koje predstavljaju gornje granice rizika od kancera za pojedinca, između  $10^{-4}$  i  $10^{-6}$ ”. Rizik od kancera  $1 \times 10^{-6}$  znači da je šansa receptora za nastanak kancera 1 u 1000000, dok vrednost za rizik od kancera  $1 \times 10^{-4}$  ukazuje da su šanse receptora za dobijanje kancera 1 u 10000 (EPA, 1991). Za kancerogena jedinjenja u vodi za piće, tokom čitavog života rizik od kancera između 1 u 10000 i 1 u 1000000 tumači se kao prihvatljiv nivo rizika (EPA, 2013). Za detaljniju klasifikaciju rizika od kancera izračunati za istraživanu lokaciju, koristili smo kriterijume koje su opisali Kujlu i sar. (2020), kao i Legay i sar. (2011), gde su određeni rizici između  $1 \times 10^{-6}$  i  $5,1 \times 10^{-5}$  „prihvatljivi niski rizici”, a rizici od kancera između  $5,1 \times 10^{-5}$  i  $1 \times 10^{-4}$  su označeni kao „prihvatljivo visoki rizici”. Nivoi rizika od kancera  $< 10^{-6}$  se smatraju zanemarljivim i u ovim slučajevima se ne preduzimaju nikakve potrebne aktivnosti, dok su nivoi rizika od kancera  $\geq 10^{-4}$  rizici visokog prioriteta koji zahtevaju hitno razmatranje i mere sanacije (Hamonds i sar., 1994).

#### 4.3.2.5. Karakterizacija nekancerogenih rizika

Rizici po zdravlje koji ne podrazumevaju kancerogene bolesti, određivani su za izloženost receptora svim COC jedinjenjima koja su razmatrana u ovom radu. Koeficijent rizika (engl. Hazard Quotient – HQ) putem direktne i indirektno ingestije je izračunat putem jednačine (14):

$$HQ_{\text{INGESTIJA}} = \frac{Unos}{RfD_o} \quad (14)$$

Dermalni koeficijent rizika, za izloženost putem dermalnog kontakta, je izračunat putem jednačine (15):

$$HQ_{\text{DERMALNI KONTAKT}} = \frac{DAD}{RfD_D} \quad (15)$$

gde su  $RfD_o$  (referentna doza ingestijom (mg/kg-d)) i  $RfD_D$  (referentna doza dermalnim kontaktom (mg/kg-d)) specifične za svako jedinjenje i preuzete iz IRIS sistema (IRIS, 2020).

Totalni indeks rizika (engl. Total Hazard Index – THI) je računat po jednačinama (16) i (17) (EPA, 2005a), polazeći od postavke da je pojedinačni receptor bio izložen COC jedinjenjima, nezavisno na koji način, što je identifikovano za svaki odgovarajući način izloženosti (scenario) (EPA, 2000).

$$\text{Totalni HI} = \sum_j HI_j \quad (16)$$

$$HI = \sum_i HQ_i \quad (17)$$

Totalni indeks rizika je indeks rizika za svaki individualni receptor za sva COC jedinjenja, za sve puteve izloženosti,  $HI_j$  je indeks rizika za put izloženosti  $j$ ,  $HQ_i$  je koeficijent rizika za COC<sub>*i*</sub>. Za svaki receptor koji je razmatran u ovoj studiji na istraživanoj lokaciji, totalni rizik je izračunat kao suma rizika koji potiče od ingestije i rizika od dermalnog kontakta, za sva COC jedinjenja. Za karakterizaciju nekancerogenih rizika, prag vrednosti bio je  $HQ = 1$ . HQ vrednosti manje od 1 su interpretirane kao vrednosti koje upućuju na prihvatljive rizike za izložene receptore, dok su HQ vrednosti veće od 1 interpretirane kao neprihvatljivi rizici po zdravlje, sa potencijalom za izazivanje neželjenih efekata po zdravlje u izloženoj populaciji (EPA, 2001).

Svi navedeni faktori vezani za procenu rizika, kao i njihove vrednosti prikazani su i objašnjeni u tabelama 4 i 5, a zbog autentičnosti sa izvornim referencama u jednačinama su korišćene njihove skraćenice na engleskom jeziku.

**Tabela 4. Rezime faktora i parametara koji se koriste za procenu izloženosti odabranim COC jedinjenjima putem ingestije**

<b>Faktor</b>	<b>Vrednost</b>
Unos – dnevni unos vode ( <i>engl. Intake - daily water ingestion intake</i> ); (mg/kg-dan)	Jednačina (1)
Koncentracija COC jedinjenja u vodi ( <i>engl. C<sub>w</sub> - chemical concentration in water</i> ); (mg/L)	Tabela 2
Nivo ingestije ( <i>engl. IR - ingestion rate</i> ); (L/dan)	Radnici: oralno: 1; slučajno tokom rada: 0,02 Odrasli rezidenti: oralno: 2; slučajno tokom tuširanja: 0,06 Deca: 1
Nivo izloženosti ( <i>engl. EF - exposure frequency</i> ); (dani/godina)	Radnici: 250 Odrasli rezidenti: 350 Deca: 350
Trajanje izloženosti ( <i>engl. ED - exposure duration</i> ); (godine)	Za rizik od kancera: Radnici: 25 Odrasli rezidenti: 30 Deca: 6 Za nekancerogene rizike: 1 godina za sve receptore
Telesna težina ( <i>engl. BW - body weight</i> ); (kg)	Radnici: 70 Odrasli rezidenti: 70 Deca: 15
Prosečno vreme ( <i>engl. AT - averaging time</i> ); (dani)	Za nekancerogene rizike: AT = ED × 365 dana/godini Kancerogeni rizici: AT = 70 godina × 365 dana/godini
Oralna referentna doza ( <i>engl. Rf D<sub>O</sub> - oral reference dose</i> ); (mg/kg-dan)	Benzen: 0,004 Toluen: 0,08 Etilbenzen: 0,1 Ksileni: 0,2
Oralni faktor nagiba ( <i>engl. SF<sub>O</sub> - oral slope factor</i> ); (mg/kg/dan) <sup>-1</sup>	Benzen: 0,055 Toluen: - Etilbenzen: - Ksileni: -

**Tabela 5. Rezime faktora i parametara koji se koriste za procenu izloženosti odabranim COC jedinjenjima putem dermalnog kontakta.**

<b>Faktor</b>	<b>Vrednost</b>
<p>Dermalno apsorbovana doza po događaju (<i>engl.</i> DAD – dermally absorbed dose per event); (mg/kg-dan)</p>	Jednačina (4)
<p>Površina kože (<i>engl.</i> SA – skin surface area); (cm<sup>3</sup>)</p>	<p>Radnici: 3300 Odrasli rezidenti: 18000 Deca: 6600</p>
<p>Učestalost događaja (<i>engl.</i> EV – event frequency); (događaj/dan)</p>	1
<p>EF, ED, BW i AT</p>	Definisano u Tabeli 1.
<p>Apsorbovana doza po događaju (<i>engl.</i> DA<sub>event</sub> – absorbed dose per event); (mg/cm<sup>3</sup>-dan)</p>	Jednačine (5) i (6)
<p>Frakcija apsorbovane vode (<i>engl.</i> FA - fraction absorbed water); (bez jedinice)</p>	Za sva BTEX jedinjenja: 1
<p>Dermalni koeficijent propustljivosti jedinjenja u vodi (<i>engl.</i> K<sub>p</sub> – dermal permeability coefficient of compound in water); (cm/h)</p>	<p>Benzen: 0,015 Toluen: 0,031 Etilbenzen: 0,049 Ksileni: 0,053</p>
<p>Koncentracija COC jedinjenja u vodi (<i>engl.</i> C<sub>w</sub> - chemical concentration in water); (mg/mL)</p>	Tabela 2
<p>Vreme kašnjenja događaja (<i>engl.</i> τ<sub>event</sub> – lag time per event); (h/događaj)</p>	<p>Benzen: 0,29 Toluen: 0,35 Etilbenzen: 0,42 Ksileni: 0,42</p>
<p>Vreme trajanja događaja (<i>engl.</i> t<sub>event</sub> – event duration); (h/događaj)</p>	<p>Radnici: 4 Odrasli rezidenti: 0,58 Deca: 1</p>
<p>Vreme postizanja stabilnog stanja (<i>engl.</i> t* - time to reach steady-state); (h)</p>	<p>Benzen: 0,70 Toluen: 0,84 Etilbenzen: 1,01 Ksileni: 1,01</p>
<p>Odnos koeficijenta propustljivosti jedinjenja kroz <i>stratum corneum</i> u odnosu na njegov koeficijent propusnosti kroz održiv epidermis (<i>engl.</i> B – ratio of the permeability coefficient of compound through the stratum corneum relative to its permeability coefficient across the viable epidermis); (bez jedinice)</p>	<p>Benzen i toluen: 0,1 Etilbenzen i ksileni: 0,2</p>
<p>Dermalna referentna doza (<i>engl.</i> Rf D<sub>D</sub> - dermal reference dose); (mg/kg-dan)</p>	<p>Benzen: 0,0038 Toluen: 0,064 Etilbenzen: 0,08 Ksileni: 0,16</p>
<p>Apsorbovan faktor nagiba kancera (<i>engl.</i> SF<sub>D</sub> – absorbed cancer slope factor); (mg/kg-dan)<sup>-1</sup></p>	<p>Benzen: 0,06 Toluen, Etilbenzen i Ksileni: /</p>

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. Fizičko-hemijski i hemijski parametri uzoraka podzemnih voda

Rezultati fizičko-hemijskih i hemijskih parametara uzoraka podzemnih voda prikazani su u **tabeli 6**. Dobijeni rezultati ne ukazuju na značajnija odstupanja i u skladu su sa očekivanim. Analizirani uzorci podzemnih voda bili su pH neutralni, dok je sadržaj elektrolita bio optimalan. Nakon tretmana bioremedijacije, povećanje provodljivosti nastalo je kao rezultat rastvaranja minerala nakon biorazgradnje zagađujućih supstanci. Stoga, veće provodljivosti nakon tretmana bioremedijacije su verovatno povezane sa mikrobnom aktivnošću stimulisanim prisustvom naftnih ugljovodonika. Sličan je slučaj i sa rastvorenim kiseonikom. Pre tretmana bioremedijacije, uzorci podzemnih voda bili su slabo aerisani, ali nakon bioremedijacije koncentracije rastvorenog kiseonika su bile nešto veće iako je došlo do potrošnje kiseonika od strane mikroorganizama. Uzrok dobre aeracije bila je biostimulacija. Izmerene koncentracije azota i fosfora takođe su ukazale na dobru mikrobnu aktivnost tokom tretmana bioremedijacije, usled čega je doslo do njihovog delimičnog smanjenja, tj. potrošnje od strane mikroorganizama.

**Tabela 6. Fizičko-hemijski i hemijski kvalitativni parametri uzoraka podzemnih voda.**

Uzorci podzemnih voda	$\sigma$ ( $\mu\text{S/mL}$ )	$c_{\text{TDS}}$ (mg/L)	$C_{\text{rastvoreni kiseonik}}$ (mg/L)	pH	$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$c_{\text{N}}$ (mg/L)	$c_{\text{P}}$ (mg/L)
Pre bioremedijacionog tretmana							
P-5	400	198	1,8	7,2	14,6	0,13	0,01
P-6	760	375	1,8	7,5	15,6	0,24	0,02
P-7	443	222	1,6	7,4	15,5	0,20	0,02
Nakon bioremedijacionog tretmana							
P-5	461	230	2,2	7,5	14,5	0,12	0,01
P-6	852	426	2,0	7,5	13,9	0,18	0,01
P-7	558	280	3,5	7,4	15,4	0,15	0,01

### 5.2. Određivanje TPH u uzorcima podzemnih voda

Preliminarne analize podzemnih voda sa istraživanog lokaliteta izvršene su korišćenjem sistema od 10 piježometara. Cilj je bio da se ispita da li su podzemne vode na istraživanoj lokaciji zagađene ukupnim naftim ugljovodonicima (TPH). Prema nacionalnom zakonodavstvu, granična vrednost TPH = 0,60 mg/L ukazuje na značajno zagađenje podzemnih voda sa zagađujućim supstancama nafte i da je sanacija istraživanog lokaliteta potrebna. Rezultati preliminarnih analiza uzoraka podzemnih voda, u blizini termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu, pokazali su da su koncentracije TPH u podzemnim vodama u rasponu od 0,21 do 1,76 mg/L. Takođe treba naglasiti da je procenjena ukupna količina zagađujućih supstanci na istraživanom području na 8097 kg, ili oko 8 t naftnih derivata. Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da su podzemne vode u istraženim piježometrima značajno zagađene naftim ugljovodonicima. Uzimajući u obzir navedene rezultate, zaključak je bio da je sanacija podzemnih voda na ovoj lokaciji neophodna. Mikrobiološke analize ispitivanih uzoraka podzemnih voda pokazale su da bioremedijacioni potencijal, izražen u procentima relativnih razgraditelja ugljovodonika u odnosu na ukupan broj mikroorganizama, bio približno 5 % ili veći, što je ukazivalo na prihvatljiv uslov za mikrobiološku sanaciju (bioremedijaciju).

### 5.3. Hidrogeološka ispitivanja istraživanog lokaliteta

Rezultati hidrogeoloških ispitivanja istraživanog lokaliteta pokazali su da su kvarterni nanosi ovog područja litološki dominantno sastavljeni od peska i šljunka. Unutar ovih sedimenata, formiran je vodonosni sloj (akvifer) sa intergranularnom poroznošću. Kvartarne gline formiraju okvire, tj. gornju i donju nepropusnu granicu ovog vodonosnog sloja. Debljina gornje nepropusne

granice vodonosnika unutar istraživanog područja kreće se od 0,5 do 10 m. Glineni slojevi unutar peskovito-šljunkovitih naslaga su u rasponu od nekoliko centimetara do nekoliko metara. Peščano-šljunkovite naslage imaju značajnu poroznost. Vrednosti njihovih koeficijenata filtracije kreću se od  $10^{-1}$  do  $5,4 \times 10^{-2}$  cm/s. Propustljivost vodonosnika smatra se jednom od najvažnijih karakteristika porozne sredine za ostvarenje uspešne bioremedijacije podzemnih voda. Vodonosnik mora imati dovoljnu vodopropusnost da bi omogućio odgovarajući prenos hranljivih materija i/ili mikroorganizama. Kod propustljivih vodonosnika, poput peskovitih i šljunkovitih, bioremedijacija je uglavnom efikasna. Opšte je prihvaćeno da je minimalna prosečna vrednost koeficijenta filtracije za vodonosni sloj  $10^{-4}$  cm/s. Prema rezultatima merenja vodopropusnosti na lokaciji termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu, zaključeno je da istraživani vodonosni sloj ispunjava zahteve za uspešnu bioremedijaciju podzemnih voda. Uzimajući u obzir sve karakteristike istraživanog lokaliteta kao što su: veliki broj objekata i njihove tehničko-tehnološke karakteristike, količine materijala zagađenog naftnim ugljovodonicima, opasnosti po bezbednost, i blizina dva radijalna kolektorska bunara Beogradskog vodovodnog sistema, unapređena *in situ* bioremedijacija podzemnih voda pokazala se kao najbolja tehnologija za sanaciju podzemnih voda na istraživanom lokalitetu.

#### 5.4. Bioremedijacija

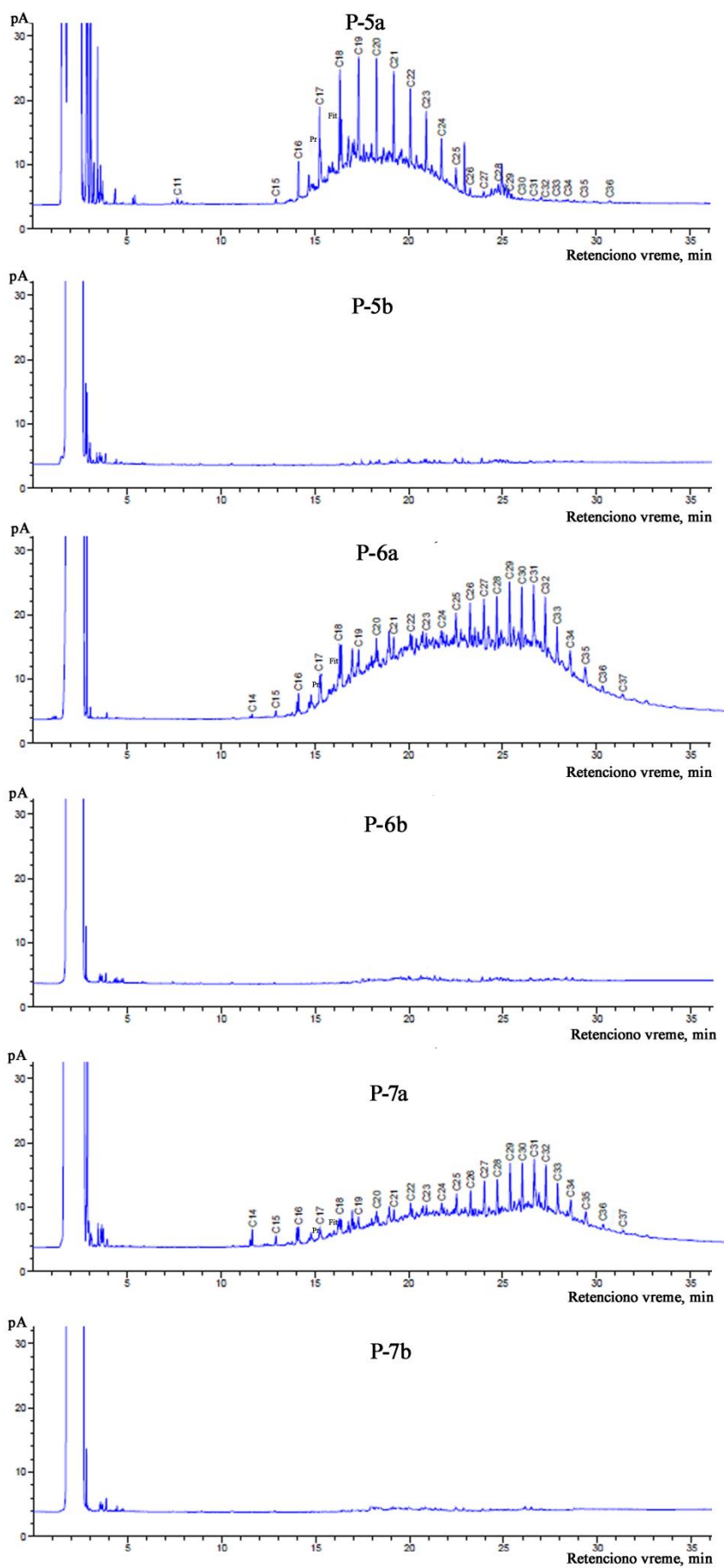
Praćenje nivoa TPH-a u podzemnim vodama, a samim tim i praćenje efikasnosti bioremedijacije, prikazano je na primeru tri pijeziometra, sa najvišim koncentracijama TPH. Koncentracije TPH pre i posle tretmana bioremedijacije u različitim uzorcima podzemnih voda prikazane su u **tabeli 7**.

**Tabela 7. Koncentracije TPH pre i posle tretmana bioremedijacije u uzorcima podzemnih voda.**

Uzorci podzemnih voda	TPH koncentracije, mg/L		Redukcija TPH, %
	Početna	Završna	
P-5	1,39	0,02	98,55
P-6	1,76	0,03	98,30
P-7	1,57	0,03	98,09

Kao što se može videti u **tabeli 7**, u pijeziometru P-5, od početnih 1,39 mg/L, koncentracija TPH se smanjila na 0,02 mg/L, na kraju bioremedijacionog ciklusa. U pijeziometru P-6, početna koncentracija TPH bila je 1,76 mg/L, dok je na kraju bioremedijacionog tretmana bila 0,03 mg/L. Konačno, u pijeziometru P-7, početna koncentracija TPH bila je 1,57 mg/L, a 0,03 mg/L bila je na kraju tretmana bioremedijacije. U procentima, smanjenje TPH u sva tri pijeziometra bilo je blizu 100 %.

Gasni hromatogrami za promene sadržaja TPH u uzorcima podzemnih voda iz pijeziometara P-5, P-6 i P-7 prikazani su na **slici 9**. Kao što se može videti, pikovi su imali zanemarljiv intenzitet na kraju tretmana bioremedijacije (**slika 9; P-5b, P-6b i P-7b**), u poređenju sa početkom (**slika 9; P-5a, P-6a i P-7a**). Na osnovu dobijenih rezultata sledi zaključak da je primenjeni tretman bioremedijacije u sanaciji podzemnih voda istraživanog lokaliteta bio veoma uspešan. Nakon godinu dana unapređene *in situ* bioremedijacije podzemnih voda, nivoi TPH su smanjeni i spuštani znatno ispod referentne vrednosti regulisane nacionalnim zakonodavstvom. Treba naglasiti da je ovo smanjenje kontaminacije postignuto u uslovima spoljašnje sredine ispitivanog lokaliteta.



Slika 9. Hromatogrami pre (P-5a, P-6a, P-7a) i nakon (P-5b, P-6b, P-7b) bioremedijacionog tretmana.

## 5.5. Karakteristike zemljišta/sedimenta istraživnog lokaliteta

Istraživani površinski uzorci zemljišta/sedimenta su bili neutralnog do blago alkalnog pH zbog prisustva baznih soli (Ca, Mg i K), sa pH vrednostima u opsegu 7,03 - 8,45. Sadržaj CaCO<sub>3</sub> u analiziranim uzorcima je varirao od 1,66 % do 13,83 %, sa prosečnom vrednošću od 8,67 %. Za više od polovine uzoraka ustanovljeno je da sadrže srednje nivoe CaCO<sub>3</sub>, što je i u skladu sa pH uzoraka.

Sadržaj OS je bio od 1,62 % do 9,39 %, sa srednjom vrednošću 3,81 % ± 2,82 %, što upućuje na to da su ispitivani uzorci bili slabo do umereno obogaćeni OS. Rastvorljivost teških metala je često u funkciji pH i na njega utiče vrsta i sadržaj OS. U slabo alkalnim sedimentima, teški elementi će verovatno biti manje mobilni.

## 5.6. Određivanje teških metala u uzorcima zemljišta/sedimenta

Deskriptivna statistika za određivanje teških metala u tragovima kod 45 uzoraka zemljišta/sedimenta sumirana je u **tabeli 8**, zajedno sa referentnim vrednostima za srpsko (Službeni glasnik RS, 1990) i holandsko (VROM, 2000) zakonodavstvo. Referentne koncentracije predstavljaju prirodne koncentracije metala u nezagađenim zemljištima/sedimentima. Teško je proceniti da li je zemljište apsolutno nekontaminirano. S toga je najbolje koristiti osnovne koncentracije, a ne referentne. Međutim, osnovne koncentracije predstavljaju očekivane opsege koncentracija elemenata, u nezagađenim uzorcima, i definisane su kao 95 % očekivani raspon referentnih koncentracija (Kabata-Pendias i Pendias, 1992; Tack i sar., 1997).

**Tabela 8. Deskriptivna statistika ukupnog sadržaja teških metala (mg/kg) kod 45 uzoraka zemljišta/sedimenta analiziranih u ovom istraživanju.**

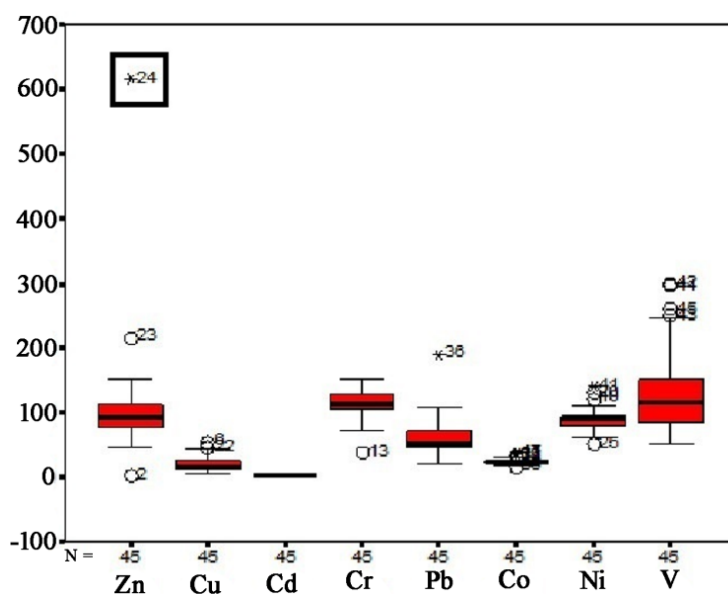
	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	V
Koncentracija	2,42	20,97	111,9	19,34	24900	589,2	88,6	60,1	105	127
Standardna devijacija	0,73	4,47	20,3	11,1	5673	126	17	24,7	84	60,3
Srednja vrednost	2,5	20,5	112,9	18,5	22900	565	89,9	59	90,5	115
Minimum	1	15,99	37	5,5	17400	395	50	20	1	49,9
Maksimum	4	36,99	150,9	30,9	32400	925	139,9	190	615	299,9
Srpski standard <sup>a</sup>	3	/	100	100	/	/	50	100	300	/
Holandski standard <sup>b,c</sup>	1/12	9/24	100/380	36/190	/	/	35/210	85/530	140/720	42/250
Prirodne koncentracije <sup>d</sup>	0,23-2,8	19,5-28,5	71,2-168	11,5-23,8	16000-321000	261-890	55,7-135	19-161	55,3-133	56,4-225

<sup>a</sup>Službeni glasnik- *engl.* Official Gazzete of Serbia (1990); <sup>b</sup>Holandski standard- *engl.* Dutch standard target values (VROM, 2000); <sup>c</sup>Holandski standard- *engl.* Dutch standard intervention values (VROM, 2000); <sup>d</sup>Prirodne vrednosti koncentracija: GM/GSD<sup>2</sup> i GM/GSD<sup>2</sup>

Ova studija doprinela je obogaćivanju baze podataka o elementima u tragovima, prisutnih u analiziranim uzorcima zemljišta/sedimenata istraživanog lokaliteta termoenergetskog postrojenja, koji je ujedno i urbani deo Novog Beograda, pružajući osnovu za širok spektar primene dobijenih rezultata, kao i za procenu odnosa između geohemije i stanja ekosistema. Proračun geohemijske osnovne linije je koristan jer predstavlja uslove pri kojima određeni uticaj čoveka na životnu sredinu već postoji (Baize i Sterckeman, 2001).

U ovom istraživanju sve dobijene vrednosti definisane su korišćenjem geometrijske sredine (GM) i geometrijske standardne devijacije (GSD) (Relić i sar., 2011). Maksimalne vrednosti za Cd, Zn i Pb bile su veće od odgovarajućih gornjih vrednosti osnovnih koncentracija, što može ukazivati na kontaminaciju analiziranih uzoraka (**Tabela 8**). Sa druge strane, koncentracije Co, Cr, Cu Ni, V, Fe i Mn u analiziranim uzorcima su u velikoj meri bile slične osnovnim koncentracijama, što sugeriše na to da se ove koncentracije mogu tretirati i kao referentne. Poređenje vrednosti koncentracija metala, sa osnovnim koncentracijama, ukazalo je da su urbani sedimenti na Novom Beogradu zagađeni „metalima povezanim sa saobraćajem” (Pb, Zn i Cd). Njihove povećane koncentracije dovode se u vezu sa porastom broja stanovništva, koje se oslanja na automobile kao glavno prevozno sredstvo (Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2013) kao i od postojanja rezervoara za skladištenje naftnih derivata u ovom aluvijalnom području Novog Beograda, na levoj obali reke Save.

Statistički rezime analiziranih parametara, korišćenjem *Box* i *Whisker plot*, prikazani su na **slici 10**. Zastupljenost teških metala u ispitivanim uzorcima zemljišta/sedimenta varirali su u odnosu na različita mesta uzorkovanja. Najveće prostorne varijacije imali su V, Zn, Pb i Cr, dok su Co i Cu imali homogenu distribuciju u ispitivanim uzorcima. Opseg koncentracija teških metala bio je od 1 mg/kg, za Cd i Zn, do 32,40 mg/kg za Fe (**Tabela 8**). Prema srednjim koncentracijama elemenata u svim uzorcima sedimenata (**Tabela 8**), zastupljenost elemenata može se predstaviti sledećim redosledom: Fe > Mn > Zn > V > Pb > Cr > Ni > Cu > Co > Cd. Veće koncentracije Zn ( $141 \pm 126,4$  mg/kg), Pb ( $70,1 \pm 20$  mg/kg) i Cd ( $2,79 \pm 0,79$  mg/kg) zastupljene su bile u površinskim uzorcima zemljišta/sedimenta u odnosu na dubinske uzorke Zn ( $83 \pm 27,4$  mg/kg), Pb ( $49,05 \pm 13,7$  mg/kg) i Cd ( $2,00 \pm 0,59$  mg/kg), pa se nakon njihovog poređenja, može reći da postoji potencijalan rizik po ljudsko zdravlje. Najveće koncentracije Cr ( $121 \pm 12,3$  mg/kg) i Ni ( $94,9 \pm 12,6$  mg/kg) određene su u sedimentima na dubini od 1 - 2 m, iz tačaka uzorkovanja 1, 7 i 13. Kako su pH vrednosti površinskih sedimenata iznosile 7,0 - 8,4, nije bilo očekivano da su teški metali bili mobilisani i da su se transportovali u dublje slojeve zemljišta/sedimenta.



Slika 10. *Box* i *Whisker plot* potencijalno toksičnih metala u urbanom zemljištu/sedimentima istraživanog lokaliteta sa minimalnim, maksimalnim, srednjim i kvantifikovanim 25 % i 75 % vrednostima.



Standardi za procenu i praćenje kvaliteta zemljišta/sedimenta uspostavljeni su u mnogim zemljama, u cilju procene zagađenosti i procene rizika od teških metala (Luoi sar., 2011). Dobijeni rezultati su upoređeni sa standardnim vrednostima za kvalitet zemljišta/sedimenta (**Tabela 8**), u odnosu na srpsko i holandsko zakonodavstvo (Službeni glasnik RS, 1990; VROM, 2000). Prema srpskom zakonodavstvu, za teške metale, u ovoj studiji neki uzorci urbanih zemljišta/sedimenta (površinski uzorci) imali su prekoračenu maksimalnu dozvoljenu koncentraciju za Zn (614,97 mg/kg) i Pb (190 mg/kg), a maksimalne vrednosti koncentracija ovih metala su takođe bile veće od gornje vrednosti osnovnih koncentracija. Ova pojava bi se mogla objasniti kao posledica nekog lokalnog slučajnog izvora na istraživanom lokalitetu. Koncentracije Cd (16 % uzoraka) i Cr (86 % uzoraka) premašile su srpske granične vrednosti i maksimalne vrednosti Cd bile su veće od gornje vrednosti osnovnih koncentracija (**Tabela 8**). Međutim, u svim uzorcima vrednosti za koncentracije Ni (50 - 139,9 mg/kg) bile su veće od maksimalnih koncentracija, dozvoljenih srpskim zakonodavstvom (Službeni glasnik RS, 1990).

U odnosu na holandski standard, u ovoj studiji, 100 % ispitanih uzoraka je bilo zagađeno V i Ni, 22 % sa Cr, 11 % sa Pb, 4 % sa Cd i 2 % sa Zn. Dobijene koncentracije za Zn, V, Cd, Cu i Co, nisu bile dovoljno visoke da bi zahtevale sanaciju. Sadržaj Ni kod svih uzoraka prelazio je i Srpske i Holandske vrednosti za definisanje kvaliteta zemljišta/sedimenta (**Tabela 8**) i 86 % uzoraka imalo je visoke koncentracije Cr. Sadržaj Ni i Cr je međusobno usko povezan i pretpostavlja se da je njihov visok sadržaj geogenog porekla, iz kvartarnog eola i aluvijalnih sedimenata (Hakanson, 1980; SEPA, 2009; Barać i sar., 2016). Do sličnih zaključaka o poreklu ovih zagađujućih supstanci došlo se i u drugim studijama širom sveta (Chen i sar., 2008; Yesilonis i sar., 2008; Zheng i sar., 2008; Argyraki i Kelepertzis, 2014). Najveći rasponi koncentracija dobijeni su za Pb i V. Koncentracije Pb su se kretale od 27,4 do 190 mg/kg i za V od 59,98 do 129,96 mg/kg. Pb je poznat kao toksičan element po žive sisteme u malim koncentracijama. Saobraćaj je impliciran kao glavni izvor emisije Pb (Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2013), ali važan izvor Pb, kao i V i Cd je zapravo sagorevanje nafte. U Republici Srbiji olovni benzin je korišćen do 2010, a do tada su atmosfera i zemljište bili kontaminirani ovim elementom. Danas, prisustvo Pb i dalje može biti detektovano u blizini puteva koji su stari preko 100 godina, jer je on veoma stabilan element u zemljištu i sedimentima (Turer i Maynard, 2003). Uticaj saobraćaja na kontaminaciju toksičnim i potencijalno toksičnim elementima, zbog emisije čestica dijametra  $\leq 10$ , odnosno  $\leq 2,5 \mu\text{m}$  (engl. *particulate matter* – PM 10, PM 2.5) u atmosferu nakon čega se talože i resuspenduju, poznat je već duže vreme. Taloženje koje zavisi od veličine čestica se dešava usled gravitacije, putem vode ili vetra, te se tako mogu transportovati na veće udaljenosti. Kontaminacija poreklom iz okolnog zemljišta uključuje ispiranje kolovoza usled kiše, nakon čega dolazi do infiltracije kontaminanata u dublje slojeve zemljišta/sedimenta. Kao rezultat toga, uticaj ovog izvora kontaminacije na ukupan nivo kontaminacije će se prikazivati na različitim udaljenostima od ivice kolovoza, kao i na različitim dubinama.

Područje termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu nikada nije korišćeno u poljoprivredne svrhe i prisustvo teških metala na ovom lokalitetu se ne može pripisati upotrebi agrohemijske i đubriva. Istraživana oblast je u zoni gustog saobraćaja, u blizini autoputa Beograd-Novi Sad, koji je deo Evropskog koridora 10. Mobilnost Pb je prilično ograničena, zbog čega se relativno dugo zadržava u tlu stoga, zagađenje iz prošlosti i dalje ima stalni efekat u sadašnjosti. Taloženje atmosferskog V je takođe važan izvor zagađenja, kako blizu tako i dalje od industrijskih postrojenja sa sagorevanjem zaostalnih lož-ulja bogatih ovim metalom (Sadiq i Mian, 1994). Blago povećanje maksimalne koncentracije V u poređenju sa osnovnim koncentracijama, pronađeno u nekim od ispitivanih površinskih uzoraka zemljišta/sedimenta, može biti rezultat emisije u vazduhu, poreklom iz rezervoara za skladištenje sirove nafte i naftnih derivata (benzin, dizel gorivo i mazut). Koncentracije Cd, u većini uzoraka, i Zn u nekim uzorcima, su takođe bile visoke i antropogenog su porekla, kao posledica urbanih aktivnosti vezanih za saobraćaj. Ipak, industrija, toplota i biljke takođe mogu biti izvori ovih elemenata (Cachada i sar., 2013). Cd, Pb i u manjoj meri Zn su ključni faktori koji umanjuju kvalitet gradskih sedimenata na lokalitetu termoenergetskog postrojenja na Novom Beogradu, koji u neposrednoj blizini ima više od 200000 stanovnika. Opsezi koncentracija

metala u površinskim uzorcima sedimenata, iz najveće srpske metropole - Beograda, sa skoro dva miliona stanovnika, upoređeni su sa sličnim podacima iz drugih gradova Srbije, radi procene kvaliteta proučavanog područja (**Tabela 9**). Generalno, u poređenju sa Beogradom, koncentracije teških metala, osim Cd, Co, Cr, Ni i V, u zemljištu/sedimentima drugih gradova Srbije su slične, ili nešto niže. Treba naglasiti da su poređenja među studijama relativna, a prikazane koncentracije i njihovi rasponi su zasnovani na metodologiji određene studije.

**Tabela 9. Srednje vrednosti koncentracije elemenata u tragovima (mg/kg) u urbanom okruženju više gradova u Srbiji.**

Gradovi Srbije	Mn	Cd	Cu	Co	Cr	Zn	Pb	Ni	V
Beograd	589,2	2,42	19,34	20,97	111,9	105	60,1	88,6	127
Novi Sad	368,6	0,13	38,8	7,3	28	11,3	82,3	28,7	-
Pančevo	552,7	0,24	87	9,09	52,8	172,1	49,4	41,1	55,9
Čačak	-	0,18	23,62	-	22,92	66,65	26,73	38,18	-
Bor	-	0,07	25,5	-	-	63,25	3,5	10,7	-
Niš	-	0,04	25,9	-	-	79	32,6	40	-
Smederevo	-	-	33	-	-	127,5	57,95	112	-

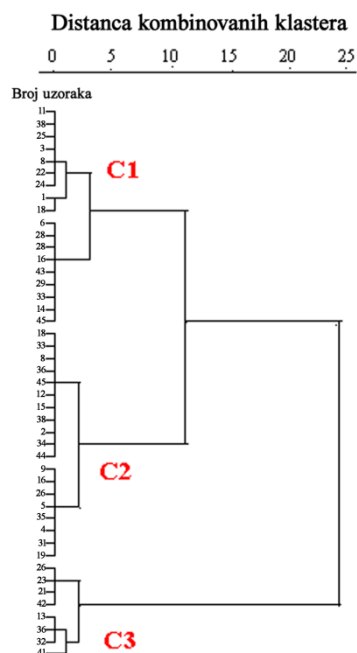
## 5.7. Statistička obrada podataka

Spearmanova korelacija je urađena pomoću SPSS verzije 20.0 (Windows statistički paket), u cilju uspostavljanja odnosa među metalima, ali i utvrđivanja izvora metala u urbanoj, gradskoj sredini, istraživanog lokaliteta na Novom Beogradu. Rezultati su pokazali da značajna korelacija ( $P \leq 0,001$ ) postoji između Fe i Mn ( $r = 0,77$ ), Fe i Zn ( $r = 0,75$ ), Mn i Zn ( $r = 0,72$ ), Cd i Pb ( $r = 0,84$ ), Cr i Ni ( $r = 0,86$ ), dok je Co u manjoj meri korelirao sa Mn ( $r = 0,63$ ) i Zn ( $r = 0,58$ ) i Zn sa Pb ( $r = 0,46$ ). Utvrđena je značajno pozitivna korelacija između Cd i Pb i Cr i Ni, sugerišući slične faktore koji utiču na zadržavanje i/ili uobičajeno prirodno ili antropogeno poreklo metala.

Nijedan element nije bio u korelaciji sa V i Cu u analiziranim uzorcima zemljišta/sedimenta. Nije zabeležena značajna negativna korelacija između analiziranih elemenata, ali slabe negativne korelacije između Fe i Ni ( $r = 0,45$ ) i Fe i Cd ( $r = 0,42$ ) jesu zabeležene.

Dobijeni rezultati su standardizovani u odnosu na Z vrednost (sa srednjom vrednošću 0 i standardnom varijacijom 1) pre HCA analize. HCA analiza je urađena primenom *Ward* metode (engl. *Ward method under squared Euclidean method*) i dobijeni dendrogram prikazan je na **slici 11**. Na ovaj način identifikovane su slične lokacije u odnosu na koncentracije metala i dobijen je dendrogram koji grupiše sve uzorke u tri grupe. Lokacije u svakoj grupi su imale slične karakteristike i prirodne tj. referentne koncentracije metala, a na njih su uticale manje-više slični izvori metala. Pregled dendrograma otkrio je sličnosti između tri klastera, koji se nalaze na različitoj udaljenosti. Grupe C1 i C2 povezane su na kraćoj udaljenosti, a zajedno su povezani sa klasterom C3 na većoj udaljenosti (**slika 11**). Rezultati analiziranih uzoraka zemljišta/sedimenta pokazali su da je većina uzoraka klasifikovana kao C1, i da su kontaminirani sa Cd ( $2,54 \pm 0,7$  mg/kg) i Pb ( $73,1 \pm 48,1$  mg/kg), što ukazuje na dominantnu saobraćajnu aktivnost. Koncentracije drugih metala bile su u granicama prihvatljivim za zemljište/sedimente, osim Zn ( $134,4 \pm 124$  mg/kg). Klaster C2 je bio povezan najviše sa prosečnim koncentracijama Ni ( $92,1 \pm 12,5$  mg/kg) i Cr ( $112,5 \pm 20,9$  mg/kg). Samim tim se pretpostavlja da su Ni i Cr verovatno poreklom iz prirodnih izvora. Klaster C3 je povezan sa najvećim prosečnim koncentracijama Fe ( $3,24 \pm 0,2$  mg/kg), Mn ( $804 \pm 87$  mg/kg), Co ( $27,6 \pm 4,7$  mg/kg) i V ( $111,107 \pm 32,13$  mg/kg). Ovoj grupi pripadaju uzorci zemljišta/sedimenta sa nešto višim koncentracijama metala pa se pretpostavlja da su antropogenog porekla, tj. da povećane koncentracije metala potiču od emisije iz termoenergetskog postrojenja. Većina analiziranih uzoraka, uključujući površinske i dubinske (Z-1 i Z-7), pripadaju grupama 1 i 2. Treća grupa obuhvata manje delove istraživanog područja.

## Hijerarhijska klusterska analiza (HCA)



Slika 11. Dendrogram dobijen primenom *Q moda* hijerarhijske klusterske analize u uzorcima zemljišta/sedimenata proučavanog lokaliteta.

Tri varijabilna faktora (VF) sa vrednostima većim od 1,0 su izvučeni iz dostupnog skupa podataka, sa kumulativnom varijabilnošću od 71,606 %, gde je dobijena faktorska analiza (*engl.* Factor Analysis – FA) izvedena iz PCA analize. Faktorska opterećenja  $> 0,7$  se smatraju značajnim. U ovoj studiji rezultati *KMO* (*Kaiser-Mayer-Olkin*) indeksa (0,70) i Bartletovog testa na nivou  $P < 0,01$ , ukazali su da je PCA pogodna za analizu skupa podataka. Vrednosti odgovarajućih VF, kao i njihove varijabilnosti su predstavljene u **tabeli 10**.

Tablela 10. Rezultati PCA/FA za celokupan set podata.

Varijabile (promenljive)	F1	F2	F3
Fe	0,228	-0,120	0,931
Mn	0,191	1,39E-02	0,924
Zn	0,541	2,66E-02	2,66E-02
Co	0,418	0,156	0,775
Cu	0,0308	-1,79E-02	0,543
Cr	0,062	0,857	2,23E-02
Pb	0,881	-0,26	0,166
Cd	0,912	8092E-02	-0,115
Ni	0,496	0,922	7,59E-02
V	-0,215	0,336	0,752
Karakteristične vrednosti ( <i>engl. Eigenvalues</i> )	1,871	1,771	1,576
% Ukupna varijabilnost	27,70	24,20	19,70
% Kumulativna varijabilnost	26,70	44,90	71,60

Dominantan odnos kod VF1 (27,701 % kumulativna varijabilnost) između Cd i Pb može reflektovati antropogenu kontaminaciju ispitivanih uzoraka zemljišta/sedimenata. Koncentracije ovih elemenata bile veće od osnovnih koncentracija (**Tablela 8**). U skladu sa Spearmanovom korelacijom, klusterskom analizom i PCA/FA, prostorna analiza sugerise da je do povećanja koncentracija Pb i Cd došlo iz uobičajenih antropogenih izvora, povezanih za saobraćajnim

aktivnostima (Tume i sar., 2006). Za Cr i Ni kao dominantan se pokazao VF2 (24,204 % kumulativna varijabilnost), zajedno sa klasterom 2 u HCA. Zastupljenost Ni i Cr pripisuje se prirodnim izvorima, kao što su aluvijalne naslage u novijoj pedogenezi. Drugi izvori ova dva elementa mogu biti: termoenergetsko postrojenje i saobraćaj. VF3 (19,701 % kumulativna varijabilnost) za Fe, Mn, Co i V, takođe sačinjavaju klaster C3. Postoji pozitivna korelacija među njima ( $P < 0,01$ ) koja je potvrdila da su Fe oksihidroksidi, koji obavijaju čestice sedimenata, efikasni adsorbenti. Za Fe, Mn, Co i V u skoro svim uzorcima, određene koncentracije mogu se tretirati kao njihove prirodne, osnovne vrednosti (Tume i sar., 2006). Maksimalne vrednosti koncentracija V bile su neznatno veće u nekim uzorcima od osnovnih koncentracija, pa faktor VF3 predstavlja emisiju iz termoelektrane zbog prisustva V, koji je često povezan sa sagorevanjem goriva, što je u skladu sa postojanjem rezervoara za skladištenje sirove nafte i naftnih derivata na istraživanom lokalitetu (Krishna i Govil, 2007). Sagorevanjem goriva u vazduhu se zadržavaju čađ i druge čestice, koje sadrže sve metale u tragovima, prvobitno prisutne u sirovoj nafti. Rezultati prostorne PCA/FA statističke analize, sugerišu da bi se većina varijacija u koncentracijama teških metala na ispitivanom lokalitetu, mogla objasniti kombinacijom prirodnih izvora i zagađenjem nastalim usled antropogenih aktivnosti.

## 5.8. Rezultati indeksa zagađenosti zemljišta/sedimenta

Nekoliko indeksa zagađenja ( $P_i$ ,  $I_{geo}$ ,  $PI_N$  i  $PER$ ) koristili su se se kao alati za procenu zagađenja zemljišta/sedimenta u ovoj studiji.

### 5.8.1. Indeks zagađenja ( $P_i$ )

Izračunate vrednosti  $P_i$  u istraživanim uzorcima sumirane su u **tabeli 11**.  $P_i$  klasifikacija je pokazala da 100 % analiziranih uzoraka spada u čistu kategoriju, u odnosu na zastupljenost Co, Cr, Cu, Fe, Mn i Ni.  $P_i$  vrednosti za Zn, u rasponu od 0,33 do 4,53 (srednja vrednost 0,78) u uslovima proučavanog urbanog područja, pokazale su da je 88,8 % uzoraka klasifikovano kao čisto, 9 % kao slabo zagađeno i 2,2 % je klasifikovano kao veoma zagađeno.  $P_i$  za Cd opsega od 0,36 - 1,43 (srednja vrednost 0,89 %), pokazale su da je 29 % uzoraka slabo kontaminirano ovim elementom.  $P_i$  vrednosti za Pb u rasponu od 0,12 do 1,18 (srednja vrednost 0,65 %) za 9 % uzoraka sedimenta pokazale su da su klasifikovani kao blago kontaminirani. Na osnovu  $P_i$  vrednosti takođe je pokazano da je 18 % uzoraka sedimenata na ispitivanom lokalitetu bilo blago zagađeno sa V. Ekstremno zagađeni uzorci nisu identifikovani na osnovu ovog indeksa zagađenja.

**Tabela 11. Indeks zagađenja ( $P_i$ ) ispitivanih uzoraka zemljišta/sedimenata.**

	Dobijena vrednost $\pm$ SD**	Srednja vrednost	Minimum	Maksimum	Čisto (%)	Slabo zagađeno (%)	Srednje zagađeno (%)	Veoma zagađeno (%)	Ekstremno zagađeno (%)
Cd	0,86 $\pm$ 0,04	0,89	0,36	1,43	71	29	-	-	-
Co	0,84 $\pm$ 0,02	0,82	0,56	0,90	100	-	-	-	-
Cr	0,65 $\pm$ 0,19	0,66	0,22	1,00	100	-	-	-	-
Cu	0,77 $\pm$ 0,15	0,74	0,23	0,86	100	-	-	-	-
Fe	0,71 $\pm$ 0,20	0,68	0,51	0,97	100	-	-	-	-
Mn	0,46 $\pm$ 0,15	0,44	0,31	0,83	100	-	-	-	-
Zn	0,78 $\pm$ 0,59	0,68	0,33	4,53	88,8	9	-	2,20	-
Pb	0,37 $\pm$ 0,25	0,31	0,12	1,18	91	9	-	-	-
Ni	0,65 $\pm$ 0,19	0,66	0,37	1,03	100	-	-	-	-
V	0,54 $\pm$ 0,25	0,49	0,21	1,30	82	18	-	-	-

\*Sve procentualne vrednosti prikazane u tabeli odnose se na nivo kontaminacije u odnosu na ukupan broj analiziranih uzoraka.

\*\*SD- Standardna devijacija.

### 5.8.1.2. $I_{geo}$ vrednosti

Kriterijumi za procenu kontaminacije teškim metalima uzoraka zemljišta/sedimenata u ovom istraživanju su generalno zasnovani na određivanju  $I_{geo}$  vrednosti (Feng i sar., 2011). Dobijeni rezultati za  $I_{geo}$  vrednosti ispitivanih uzoraka ukazali su na prisustvo kontaminacije i prikazani su u **tabeli 12**. Negative  $I_{geo}$  vrednosti su dobijene za Co i Cu, ukazujući na odsustvo antropogenih izvora zagađenja u uzorcima zemljišta/sedimenta koji su analizirani. Dobijene  $I_{geo}$  vrednosti sa niskim ali pozitivnim vrednostima, bile su za Ni, Cr, Fe i Mn u svim ispitivanim uzorcima. Ove vrednosti ukazuju na slabu zastupljenost ovih elemenata, pa se samim tim može reći da kontaminacija ovim metalima nije tako ozbiljna kako je očekivano. Pozitivne vrednosti  $I_{geo}$  za Cd, Pb, Zn i V su takođe određene u ispitivanim uzorcima.  $I_{geo}$  vrednosti za Cd, sa opsegom od 3 - 4, ukazali su na jako zagađenje. Cd je tipičan antropogeni metal povezan sa antropogenim aktivnostima (Zahra i sar., 2014). Ostali elementi (Zn, Pb i V), na osnovu određenih  $I_{geo}$  vrednosti, takođe su zastupljeni u ispitivanim uzorcima, u koncentracijama koje mogu biti potencijalno štetne. Maksimalna  $I_{geo}$  vrednost za Pb u urbanim sredinama je 2,72 što je slično i za Zn sa 2,89, a za V je 1,83.  $I_{geo}$  vrednosti između 2 i 3 se klasifikuju kao srednja do jaka kontaminacija teškim metalima, dok  $I_{geo}$  između 1 i 2, kao u slučaju V, se klasifikuje kao slabo zagađenje.

**Tabela 12.**  $I_{geo}$  indeks ispitivanih uzoraka zemljišta/sedimenata.

	Minimum	Maksimum	Dobijena vrednost $\pm$ SD*	Srednji nivo kontaminacije
Cd	1,54	3,54	2,78 $\pm$ 0,48	4
Co	-0,56	-0,30	-0,20 $\pm$ 0,23	0
Cr	-1,53	0,50	4 E-03 $\pm$ 0,361	1
Cu	-1,56	0,084	-9,8E-02 $\pm$ 0,75	0
Fe	-0,46	0,46	-1,5E-02 $\pm$ 0,271	1
Mn	0,01	1,01	0,55 $\pm$ 0,291	1
Zn	-0,88	2,89	0,26 $\pm$ 0,57	3
Pb	0,26	2,72	0,98 $\pm$ 0,52	3
Ni	-0,06	0,74	9,55E-02 $\pm$ 0,251	1
V	0,07	1,83	0,58 $\pm$ 0,62	2

\*SD- Standardna devijacija.

### 5.8.1.3. Nemerow indeks ( $PI_N$ ) i $PER$ indeks

Dobijene vrednosti za  $PI_N$ , za celu istraživanu oblast, pokazuju mogući nivo zagađenja elementima u tragovima (teškim metalima) (**Tabela 13**). Prosečna vrednost za  $PI_N$  bila je 0,95  $\pm$  0,28. Ukupno 8,9 % uzoraka zemljišta/sedimenta nisu bili zagađeni teškim metalima, dok je kod 53,33 % i 35,5 % moguće zagađenje ili je prisutan nizak nivo kontaminacije, pri čemu su Cd, Pb, Zn i V glavni akteri tog zagađenja. Samo jedan uzorak je pokazao visok nivo zagađenja ( $PI_N > 3$ ).

Izračunate vrednosti za  $PER$  kretale su se od 60 do 156. Veće vrednosti za  $PER$  odnose se na površinske uzorke zemljišta/sedimenta, koji se nalaze u blizini rezervoara za skladištenje sirove nafte i naftnih derivata. Prema dobijenim rezultatima za potencijalni ekološki faktor rizika, rizik od zagađenja teškim metalima rangiran je sledećim redosledom: Cd > Pb > Zn > V > Ni > Cr > Co > Cu. Trebalo bi naglasiti da vrednosti za  $PER$  u istraživanim urbanim uzorcima zemljišta/sedimenta odgovaraju srednjem nivou ekološkog rizika ( $PER = 156$ ; **Tabela 13**). Dakle, industrijske aktivnosti i drumski saobraćaj se smatraju odgovornim za umereni potencijalni ekološki rizik od zagađenja metalima na istraživanom lokalitetu. Oko 49 % tačaka za uzorkovanje imalo je nizak potencijalni ekološki rizik, budući da te lokacije imaju  $PER$  vrednost oko ili manje od 100.

**Tabela 13. Nemerov indeks zagađenja ( $PI_N$ ) i indeks potencijalnog ekološkog rizika ( $PER$ ) urbanih uzoraka zemljišta/sedimenata.**

Nemerov indeks ( $PI_N$ )	Broj uzoraka	
Prosečna vrednost $\pm$ SD	45	$0,95 \pm 0,28$
Srednji	45	0,87
Minimum	45	0,67
Maksimum	45	3,29
Bez zagađenja	4	$PI_N < 0,7$
Moguće zagađenje	24	$0,7 < PI_N < 1$
Nizak nivo zagađenosti	16	$1 < PI_N < 2$
Srednji nivo zagađenosti	0	$2 < PI_N < 3$
Visok nivo zagađenosti	1	$PI_N > 3$
$PER$ indeks	Broj uzoraka	
Prosečna vrednost $\pm$ SD	45	$102,6 \pm 2,5$
Srednji	45	100,1
Minimum	45	60
Maksimum	45	156
Nizak ekološki rizik	22	$1 < 150$
Srednji ekološki rizik	23	$150 < PER < 300$
Zabrinjavajući ekološki rizik	-	$300 < PER < 600$
Veoma visok ekološki rizik	-	$PER > 600$

## 5.9. Identifikacija COPC jedinjenja

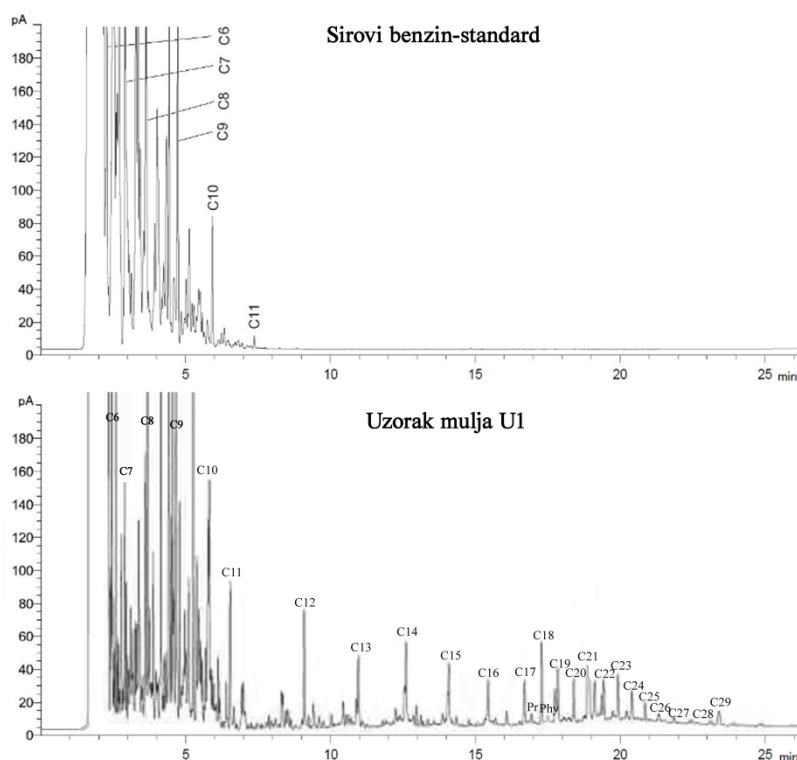
Uzorci mulja iz kanala U1 i U2 (**slika 6; 2. teorijski deo**) analizirani su kako bi se okarakterisalo i identifikovalo „novo” zagađenje, čije je prisustvo ustanovljeno na istraživanoj lokaciji nakon bioremedijacionog tretmana. Rezultati preliminarnih analiza prikazani u **tabeli 3** pokazali da su „nove” zagađujuće supstance sastavljene uglavnom od organskih jedinjenja (99,64 % u kanalu U1 i 99,41 % u kanalu U2; **Tabela 14**). Instrumentalne analize, specifične za naftne derivate, ukazale su na to da su analizirani uzorci mulja sadržavali naftne derivate kao što su dizel i mazut, ali su takođe imali veliki udeo isparljivih ugljovodonika. Da bi se proverilo da li su naftne zagađujuće supstance pronađene u istraženim kanalima stigle do podzemnih voda na ovoj lokaciji, preliminarnim GC-FID analizama određivani su organski kontaminanti u uzorcima podzemnih voda. Profil identifikovanih jedinjenja je bio takođe upoređivan sa analitičkim standardima za derivate nafte, koji su identifikovani u uzorcima mulja: benzinski opseg organskih jedinjenja, dizel opseg organskih jedinjenja, teški mazut i ukupni naftni ugljovodonici.

Rezultati analize organskog ekstrakta uzorka mulja U1, sa većim sadržajem organskog ekstrakta, prikazani su na **slici 12**. Ovi rezultati su pokazali da su dominantna jedinjenja u ovom ekstraktu bila su u opsegu benzinskih organskih jedinjenja, a ta jedinjenja su na ispitivanoj lokaciji identifikovana kao COPC.

**Tabela 14. Rezultati preliminarnih analiza uzoraka mulja\*.**

Analiza	Uzorak	
	U1	U2
Sadržaj vlage (%)	7,10 ± 0,52	9,84 ± 0,96
Pepeo na 550 °C (%)	0,36 ± 0,05	0,59 ± 0,08
Ukupna organska supstanca (%)	99,64 ± 5,47	99,41 ± 7,63
Ukupni ugljenik (C) (%)	85,51 ± 4,92	84,13 ± 6,18
Ukupni sumpor (S) (%)	2,45 ± 0,11	1,97 ± 0,16
Ukupni azot (N) (%)	0,51 ± 0,02	0,45 ± 0,03
Sadržaj vodonika (H) (%)	11,55 ± 0,62	10,98 ± 1,01
HES <sup>a</sup> (g/kg)	922,05 ± 47,34	964,28 ± 92,57
VOCs <sup>b</sup> (g/kg)	123,54 ± 6,13	248,15 ± 19,11
C10 - C28 <sup>c</sup> (g/kg)	274,93 ± 14,63	255,00 ± 20,91
C10 - C40 <sup>d</sup> (g/kg)	438,55 ± 27,49	420,10 ± 52,09
TPH <sup>e</sup> (g/kg)	562,09 ± 41,03	668,25 ± 75,19

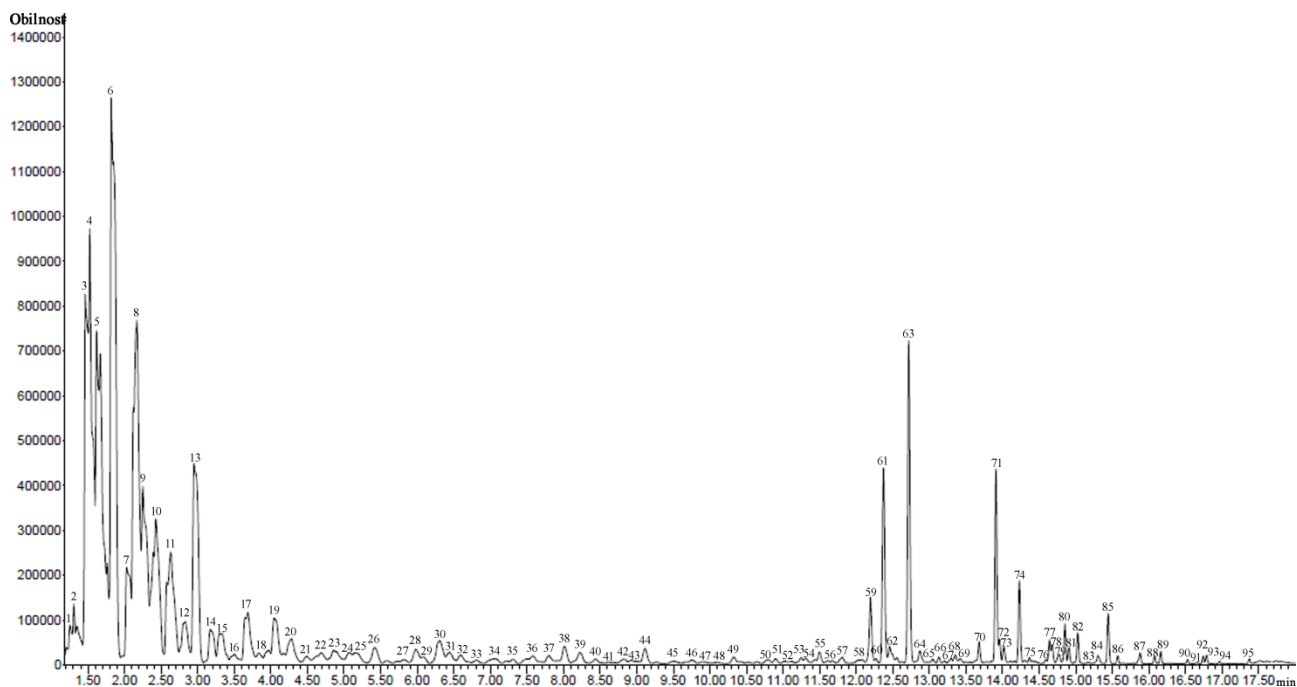
\*Sve hemijske analize su sprovedene u tri ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednje vrednosti ± standardna devijacija; <sup>a</sup>HES – *n*-heksanom ekstrahovana jedinjenja; <sup>b</sup>VOC (isparljiva organska jedinjenja); <sup>c</sup>C10 - C28 - dizel frakcija naftnog goriva; <sup>d</sup>C10 - C40 - teške ugljovodonične frakcije naftnog goriva; <sup>e</sup>TPH - ukupni naftni ugljovodonični (C6 - C40).



**Slika 12. GC-FID hromatogram uzorka mulja U1 u poređenju sa standardom za sirovi benzin.**

### 5.9.1. Izbor COC jedinjenja

Za detaljnu analizu benzinskog opsega VOC jedinjenja i njihove identifikacije, korišćena je analitička metoda HS-GC-MS. Rezultati ovih analiza za uzorak podzemnih voda (K7), za koji je GC-FID analiza pokazala najveći sadržaj VOC jedinjenja, prikazani su na **slici 13**. Identifikacija svih jedinjenja prisutnih na ovom hromatogramu je takođe navedena. Koristeći ove rezultate i brojne kriterijume za izbor, benzen, toluen, etilbenzen i ksileni (BTEX jedinjenja) su u ovom istraživanju odabrana kao COC jedinjenja.



**Slika 13. HS-GC-MS hromatogram uzorka podzemne vode K7.** Identifikovana jedinjenja su: 1) pentan; 2) metilen hlorid; 3) 2-metil-pentan, 3-metil-pentan; 4) heksan, 2-penten, 2-metil-penten; 5) ciklopentan, metil-ciklopentan; 6) ciklopenten, 1-metil-ciklopenten; 7) benzen; 8) cikloheksan; 9) heksan, 3-metil-heksan; 10) cikloheksen; 11) 1,3-dimetil-ciklopentan, *cis*-dimetil-ciklopentan, heptan, ciklopenten, 4,4-dimetil-ciklopenten, 2-heksen, 2-metil-heksen; 12) 1,5-dimetil-ciklopenten; 13) metil-cikloheksan; 14) etil-ciklopentan; 15) 4-metil-cikloheksen; 16) 1,2,3-trimetil-ciklopentan; 17) 2,4-heksadien, 2-metil-heksadien; 18) NI; 19) Toluen, 1-metil-cikloheksen; 20) 1,3-dimetil-cikloheksan, *cis*-dimetil-cikloheksan; 21) 1,1-dimetil-cikloheksan; 22) 1-etil-3-metil-ciklopentan; 23) 1,2-dimetil-cikloheksan, *trans*-dimetil-cikloheksan; 24) NI; 25) 1,3-dimetil-cikloheksan, *trans*-dimetil-cikloheksan; 26) 4-metil-1,3-heptadien; 27) 1,4-heksadien, 3-etil-heksadien; 28) 1,3-dimetil-1-cikloheksen; 29) 1,2-dimetil- (*cis/trans*) -cikloheksan; 30) etil-cikloheksan; 31) 1,1,3-trimetil-cikloheksan; 32) metil-etil-ciklopenten; 33) 1,6-dimetil-cikloheksen; 34) NI; 35) pentalen, 1,2,3,3a, 4,6a-heksahidro-pentalen, butan, 2- (etilio) -butan; 36) 1,2,4,4-tetrametil-ciklopenten, etil-benzen; 37) oktahidro-pentalen, *cis*-pentalen; 38) m-ksilen, p-ksilen; 39) 1,2-dimetil-cikloheksen; 40) NI; 41) tiofen, tetrahidro-2,5-dimetil-tiofen, *cis*-dimetil-tiofen; 42) tetrahidro-2,5-dimetil-tiofen, *trans*-dimetil-tiofen; 43) o-ksilen; 44) 2-etiliden-1,1-dimetil-ciklopentan; 45) dimetiltiofan; 46) dimetiltiana; 47) 2H-tiopiran, tetrahidro-2-metil-tiopiran; 48) dimetiltiofan; 49) 1H-inden, oktahidro-inden, *trans*-inden; 50) tetrahidro-2-metil-tiopiran; 51) etil, metil-benzen; 52) NI; 53) 2,4-dimetiltien; 54) NI; 55) 2-etiltetrahidro-tiofen; 56) propil-benzen; 57) dimetiltiana; 58) 1,1-dimetil-2- (1-metiletiliden) -ciklopentan; 59) 2-etil-4 metiltiofen; 60) etiltoluen; 61) 1-etil-4-metil-benzen; 62) 2-etil-5-metiltiofen; 63) 1-etil-2-metil-benzen; 64) 2,3,4-trimetil-tiofen, *trans*-2-etil-3-metiltiofan; 65) *cis*-2-etil-3-metiltiofan; 66) 1,2,4-trimetil-benzen; 67) NI; 68) 1-fenil-1,2-pentadien; 69) etilmetiltiofan, 2-metilpropil-benzen; 70) metilpropil-benzen, trimetiltiofen, 3- (1,1-dimetiletil) -tiofen; 71) trimetil-benzen; 72) 1-metil-4- (1-metiletil) -benzen; 73) 1-metil-3- (1-metiletil) -benzen; 74) indan; 75) 1-metil-2- (1-metiletil) -benzen; 76) inden; 77) propil-tiofan; 78) 1,3-dietil-benzen; 79) 1-metil-4-propil-benzen; 80) 1-metil-3-propil-benzen; 81) NI; 82) 1-etil-2,4-dimetil-benzen; 83) etil-dimetil-tiofen, metil-propil-benzen; 84) metil-propil-benzen; 85) 2-etil-1,4-dimetil-benzen; 86) 2-etil-1,3-dimetil-benzen; 87) 4-etil-1,2-dimetil-benzen, 1-etenil-3-etil-benzen; 88) etil-dimetil-benzen; 89) etil-dimetil-benzen; 90) tetrametil-benzen; 91) tetrametil-liofen; 92) 2,3-dihidro-5-metil-inden; 93) 2,3-dihidro-4-metil-inden; 94) tetrametil-benzen; 95) 1,2,3,4-tetrahidro-naftalen.

### 5.9.2. Zastupljenost i prostorne varijacije COC jedinjenja u podzemnim vodama

Koncentracije sirovog benzina i BTEX jedinjenja u ispitivanim uzorcima podzemnih voda su prikazane u **tabeli 15**. U 13 uzoraka podzemnih voda koncentracija sirovog benzina bila je  $\leq 0,01$  mg/L. U 15 uzoraka podzemnih voda koncentracija sirovog benzina je bila  $\geq 0,01$  mg/L, u opsegu od 0,01 do 10,02 mg/L. Kod ovih 15 uzoraka, urađena je i analiza BTEX jedinjenja. Rezultati su pokazali da se ukupna koncentracije BTEX jedinjenja u uzorcima podzemnih voda kretala u rasponu od 0,05 do 5,92 mg/L, sa prosečnom vrednošću 1,38 mg/L. U pet uzoraka koncentracije BTEX jedinjenja bile su veće od njihovih remedijacionih vrednosti (Službeni glasnik RS, 2010). Najveće koncentracije BTEX jedinjenja izmerene su u uzorcima podzemnih voda bušotina I15, K3 i K7, dok su koncentracije COC jedinjenja bile niže u ostalim bušotinama (**Tabela 15; slika 6**). Ovi rezultati ukazuju na moguće postojanje više izvora ovih zagađujućih jedinjenja u istraživanom području ili višestruko ispuštanje ovih zagađujućih materija iz istog izvora.



**Tabela 15. Koncentracije (mg/L) sirovog benzina i BTEX jedinjenja u uzorcima podzemnih voda uzorkovanim iz hidrogeoloških bušotina u septembru 2018. godine\*.**

Uzorak	Sirovi benzin	Benzen	Toluen	Etilbenzen	Ksileni	Ukupni BTEX
		Remedijacione vrednosti**				
		0,03	1,00	0,04	0,07	1,25
I11	0,02 ± 0,00 <sup>h</sup>	NO	NO	NO	NO	NO
I12	0,10 ± 0,00 <sup>h</sup>	NO	NO	NO	NO	NO
I13	4,62 ± 0,14 <sup>e</sup>	1,06 ± 0,05 <sup>d</sup>	0,10 ± 0,00 <sup>e</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,08 ± 0,00 <sup>d</sup>	1,28 ± 0,05 <sup>d</sup>
I14	< 0,01	-	-	-	-	-
I15	6,2 ± 0,15 <sup>b</sup>	5,02 ± 0,15 <sup>a</sup>	0,27 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,27 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,39 ± 0,02 <sup>a</sup>	5,92 ± 0,18 <sup>a</sup>
I21	< 0,01	-	-	-	-	-
I22	0,13 ± 0,01 <sup>h</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>g</sup>	< 0,01	< 0,01	0,01 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,05 ± 0,00 <sup>g</sup>
I23	0,16 ± 0,01 <sup>h</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>g</sup>	< 0,01	< 0,01	0,01 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,05 ± 0,00 <sup>g</sup>
I24	0,15 ± 0,01 <sup>h</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>g</sup>	< 0,01	< 0,01	0,01 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,05 ± 0,00 <sup>g</sup>
I25	< 0,01	-	-	-	-	-
I31	< 0,01	-	-	-	-	-
I32	0,10 ± 0,00 <sup>h</sup>	NO	NO	NO	NO	NO
I33	0,07 ± 0,00 <sup>h</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>g</sup>	< 0,01	< 0,01	0,01 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,05 ± 0,00 <sup>g</sup>
I34	0,96 ± 0,05 <sup>g</sup>	0,75 ± 0,04 <sup>e</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>g</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,05 ± 0,01 <sup>e</sup>	0,88 ± 0,05 <sup>e</sup>
I35	0,01 ± 0,00 <sup>h</sup>	NO	NO	NO	NO	NO
K1	< 0,01	-	-	-	-	-
K2	< 0,01	-	-	-	-	-
K3	5,96 ± 0,17 <sup>c</sup>	1,98 ± 0,06 <sup>c</sup>	0,13 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,14 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,15 ± 0,01 <sup>c</sup>	2,40 ± 0,07 <sup>c</sup>
K4	< 0,01	-	-	-	-	-
K5	< 0,01	-	-	-	-	-
K6	2,34 ± 0,07 <sup>f</sup>	0,52 ± 0,02 <sup>f</sup>	0,05 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,03 ± 0,00 <sup>e</sup>	0,02 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,62 ± 0,02 <sup>f</sup>
K7	10,02 ± 0,21 <sup>a</sup>	2,15 ± 0,06 <sup>b</sup>	0,15 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,15 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,20 ± 0,01 <sup>b</sup>	2,65 ± 0,05 <sup>b</sup>
K8	< 0,01	-	-	-	-	-
P9	< 0,01	-	-	-	-	-
P10	< 0,01	-	-	-	-	-
P11	< 0,01	-	-	-	-	-
K12	5,01 ± 0,13 <sup>d</sup>	1,05 ± 0,05 <sup>d</sup>	0,17 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,02 ± 0,00 <sup>f</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>e</sup>	1,28 ± 0,05 <sup>d</sup>
K13	< 0,01	-	-	-	-	-
Prosek	2,39	1,15	0,13	0,10	0,09	1,38

\*Sve hemijske analize su sprovedene u tri ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednje vrednosti ± standardna devijacija; \*\* Vrednosti sanacije BTEX jedinjenja definisane su nacionalnom regulativom za sistematsko praćenje kvaliteta zemljišta, pokazatelja procene rizika od degradacije zemljišta i metodologije za razvoj programa sanacije (Službeni glasnik Republike Srbije (br. 88/2010)); Slova (a, b, c,...) predstavljaju značajnu razliku između srednjih koncentracija sirovog benzina i između srednjih koncentracija pojedinačnih BTEX jedinjenja u uzorcima podzemnih voda izračunatih *Duncanovim post hoc* testom za višestruki opseg za jednosmernu ANOVA (p = 0,05); < 0,01 - Ispod granice kvantifikacije (< 0,01 mg/L); „-“ Nema podataka (nije izmereno jer je koncentracija sirovog benzina u uzorku bila ispod granice kvantifikacije); „ND” nije otkriveno.

Statistička analiza rezultata pokazala je značajne razlike između koncentracija pojedinačnih BTEX jedinjenja na svim tačkama uzorkovanja, osim kod onih sa najnižim koncentracijama. Ovi rezultati mogu potvrditi pretpostavku o postojanju više izvora ispitivanih zagađujućih supstanci. Međutim, u ovoj studiji, značajne razlike između koncentracija pojedinačnih BTEX jedinjenja mogu takođe biti posledica velikih razlika u koncentracijama COC jedinjenja na različitim tačkama uzorkovanja i visoke preciznosti instrumentalne metode koja se koristila za analizu ovih jedinjenja.

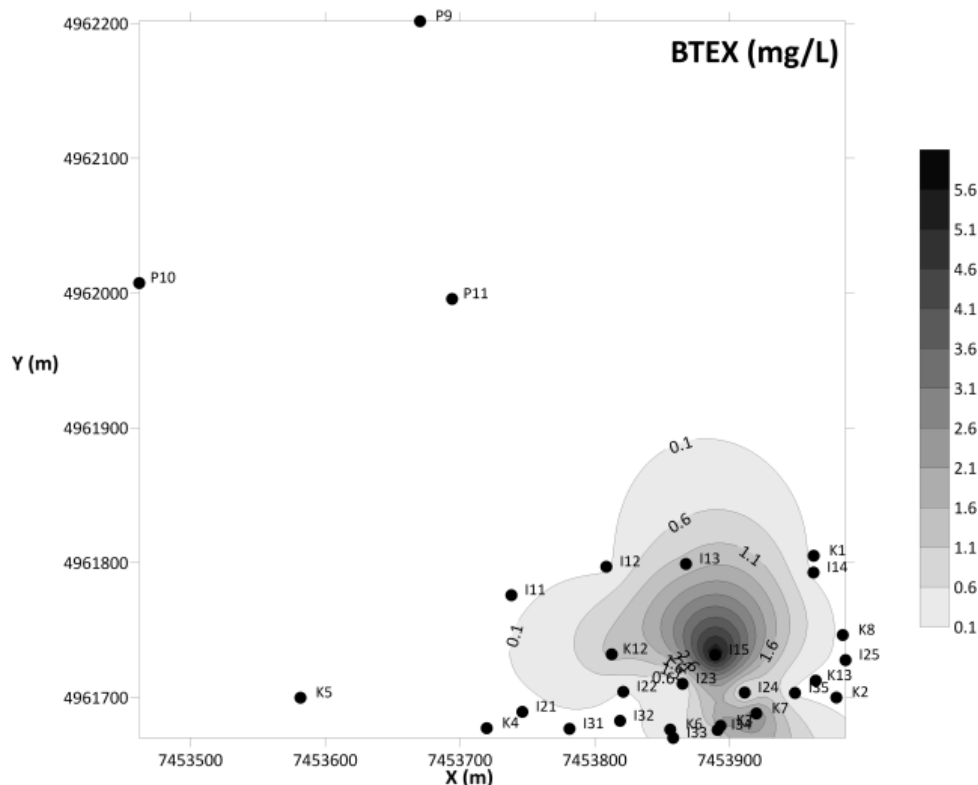
Koncentracija benzena, koji je ujedno i jedini kancerogeni COC u ovoj studiji, bila je u rasponu od 0,04 do 5,02 mg/L, u proseku 1,15 mg/L. Koncentracije benzena izmerene u svim bunarima bile su veće od remedijacionih vrednosti. S obzirom na blizinu dva bunara sa radijalnim kolektorima (RB 26 i RB 27; **slika 6**), važno je naglasiti da sve koncentracije benzena u uzorcima

podzemnih voda izmerene na istraživanom lokalitetu premašuju vrednosti koje pripisuje Svetska zdravstvena organizacija, u smernicama za kvalitet vode za piće (0,01 mg/L; WHO, 2017). Treba napomenuti da su maksimalne koncentracije BTEX jedinjenja dobijene u ovoj studiji, među najvećim koncentracijama ovih jedinjenja do sada prijavljenim u naftom zagađenim vodonosnim slojevima u svetu (Rajasekhar i sar., 2020). Sve ove činjenice ukazuju na značaj studije za procene rizika po zdravlje ljudi. Benzen je takođe najzastupljeniji od svih BTEX jedinjenja u ispitivanim uzorcima podzemnih voda u ovom istraživanju. Njegov sadržaj u svim uzorcima je između 80 i 85 % u odnosu na ukupna kvantifikovana BTEX jedinjenja. Ovaj rezultat se može objasniti većom rastvorljivošću benzena u vodi u poređenju sa toluenom, etilbenzenom i ksilenima, ali i većim sadržajem benzena u sirovom benzinu.

### 5.10. Procena zdravstvenih rizika i identifikacija potencijalnih humanih receptora

Istraživana lokacija nalazi se na malom, ograničenom, industrijskom području i na njoj je neovlašćeni pristup zabranjen. Na obližnjoj obali reke Save, rekreativne aktivnosti poput plivanja i ribolova, takođe nisu dozvoljene. Ovo je tipičan industrijski scenario, gde su najizloženiji bili potencijalni ljudski receptori tj. radnici koji su radili na iskopavanju/izgradnji za potrebe ovog istraživanja. Oni bi potencijalno mogli biti izloženi kontaminiranom podzemnom vodom tokom njihovih redovnih radnih aktivnosti. Na ovoj lokaciji, radnici su bili prisutni godinu dana, a nakon tog perioda su prebačeni na neke druge radne aktivnosti. Putevi izlaganja COC jedinjenjima za ove receptore su ingestija i dermalni kontakt sa zagađenom vodom. Izlaganje drugih zaposlenih COC jedinjenjima na ovoj lokaciji je takođe moguće, ali ovi slučajevi pripadaju kratkom vremenu izloženosti, koje je okarakterisano kao akutni zdravstveni rizik koji se nije tumačio u ovom istraživanju.

Da bi se procenili drugi scenariji, kao što je stambeni scenario koji uzima u obzir lokalno stanovništvo koje živi u blizini ovog istraživanog područja, koje potencijalno koristi zagađenu vodu iz česme, analiziran je sadržaj jedinjenja sirovog benzina u uzorcima podzemnih voda. Koncentracije benzina i BTEX jedinjenja u uzorcima podzemnih voda prikazane su u **tabeli 15**. Prostorna raspodela koncentracija BTEX jedinjenja u podzemnim vodama prikazana je na **slici 14**.



Slika 14. Prostorni raspored koncentracija BTEX jedinjenja u podzemnim vodama istraživanog lokaliteta.

Kao što se može videti iz priloženog, zastupljenost sirovog benzina se širi počevši od izvora zagađenja pa jugoistočno, u pravcu toka podzemnih voda, prema obali reke Save (**slika 11**). Ovo je najnepoželjniji mogući scenario jer sa protokom podzemnih voda, sve ove zagađujuće supstance se mogu preneti do reke Save i dalje nizvodno. Drugi i važniji razlog je to što se COC jedinjenja mogu protokom podzemnih voda preneti na područje radijalnih kolektorskih bunara, odakle mogu ući u gradski vodovod, a na taj način i u vodu iz slavine u kućama/stanovima stanovnika koji žive u ovom delu grada. Stoga, potencijalni ljudski receptori (odrasli i deca) su stanovnici koji su izloženi kontaminiranoj vodi iz slavine ingestijom (pijenjem) i preko dermalnog kontakta (kupanje/tuširanje). Za procenu rizika u ovom istraživanju ovaj scenario je označeno kao stambeni (rezidencijalni) scenario.

### 5.10.1. Stambeni (rezidencijalni) scenario

Ovaj scenario se odnosi na lokalno stanovništvo opštine Novi Beograd, koje se snabdeva vodom koja potiče iz istraživanog vodonosnog sloja. Najbliže stambene jedinice udaljene su približno 1,3 km od istraživanog lokaliteta (zapadno: termoenergetsko postrojenje - Blok 70A: 1,4 km; na severu: termoenergetsko postrojenje - naselje Bellville: 1,3 km; na istoku: termoenergetsko postrojenje - Blok 69: 1,2 km; Google maps, 2022). Teritorija opštine Novi Beograd prostire se na površini od 41 km<sup>2</sup>. Broj stanovnika u ovoj opštini je 213742, dok je gustina stanovništva 5213/km<sup>2</sup>. Prema popisu iz 2011. godine prosečna starost stanovništva na Novom Beogradu bila je 42,8 godina (41,3 godine za muškarce, 44,4 godine za žene). Prosečan životni vek ove populacije iznosio je 77,6 godina (77,5 godina za muškarce, 79,7 godina za žene). U 2018. godini broj rođene dece u ovoj opštini je iznosio 2248 (10,5 novorođenčadi na 1000 stanovnika), broj umrlih bio je 2806 (13,1 umrlih na 1000 stanovnika), dok je prirodni priraštaj iznosio 558 (-2,6 na 1000 stanovnika; SORS, 2019). Pošto je ovo urbani deo grada, lokalno stanovništvo se ne bavi poljoprivrednom proizvodnjom. Zbog toga se podzemne vode, koje potiču iz istraživanog vodonosnog sloja, ne koriste za navodnjavanje useva.

Kao što je već objašnjeno, osetljivi receptori u stambenom scenariju su stanovnici koji bi mogli biti izloženi kontaminiranoj vodi iz slavine, koja potiče iz ispitivanih podzemnih voda. S obzirom na razlike u koncentracijama COC jedinjenja određivanim na različitim tačkama uzorkovanja, ali i efekte protoka i mešanja u podzemnim vodama, pretpostavljeno je da bi prosečne koncentracije pojedinačnih zagađujućih materija najbolje bilo opisati kao razumnu maksimalnu izloženost koja je očekivana da će se pojaviti na ovoj lokaciji. Za procenu zdravstvenog rizika stanovništva u ovom scenariju, izmerene prosečne koncentracije COC jedinjenja bile su: 1,15 mg/L za benzen, 0,13 mg/L za toluen, 0,10 mg/L za etilbenzen i 0,09 mg/L za ksilene (**Tabela 15**).

Prema američkoj EPA standardizaciji (EPA, 1989), u stambenom scenariju isparljiva organska jedinjenja iz vode iz slavine se verovatno potpuno izgube tokom kuvanja hrane i pića. Zbog toga je ingestija, tj. pijenje vode iz slavine jedini oralni put izloženosti osetljivih receptora na COC jedinjenja u ovoj studiji. Kod ingestije treba razlikovati dva slučaja uzimanja vode iz slavine. Jedan je namerno, direktno, unošenje vode za piće iz slavine, a drugi je slučajno gutanje vode iz slavine tokom tuširanja/kupanja. Kako bi se pojednostavila rasprava, ove dve vrednosti su kombinovane i prikazane u tabelama kao jedna numerička vrednost.

Izloženost stanovnika zagađujućim supstancama u vodi iz slavine, može biti i putem dermalnog kontakta, tokom brojnih aktivnosti u domaćinstvu, kao što su: tuširanje/ kupanje, pranje, pranje sudova, pranje ruku, itd. U naučnoj literaturi koja pokriva ovu predmetnu oblast (Lopez i sar., 2008; Zhang i sar., 2016; Maurice i sar., 2019; Rajasekhar i sar., 2020) opšteprihvaćeno je da među svim navedenim aktivnostima na putu dermalnog izlaganja, najveća izloženost BTEX jedinjenjima je tokom tuširanja/kupanja, dok se doprinos svih drugih aktivnosti ukupnom dermalnom riziku smatra zanemarljivim. U ovoj studiji primenjen je isti princip, i tuširanje/kupanje je tumačeno kao aktivnost sa najvećim doprinosom dermalnom riziku izloženosti COC jedinjenjima u stambenom scenariju. Jedan deo izloženosti, usled iskopavanja/izgradnje, kod radnika će takođe biti razmatrani u ovom scenariju, a to je njihova izloženost kontaminiranoj vodi iz slavine koju bi

mogli da unesu tokom radnog vremena na ispitivanoj lokaciji. Povezani procenjeni nekancerogeni zdravstveni rizik sa izloženošću BTEX jedinjenjima za odrasle i decu u stambenom scenariju prikazan je u **tabeli 16**. Procenjeni rizici od raka za osetljive receptore u rezidencijalnom scenariju predstavljeni su u **tabeli 17**.

Rezultati ukazuju da za sve osetljive receptore u stambenom scenariju nekancerogeni rizik po zdravlje ljudi usled izlaganja benzenu iznosi više od 99 % i veći je u odnosu na ukupni nekancerogeni rizik od 96 % koji je povezan sa izlaganjem BTEX jedinjenjima putem ingestije i dermalnog kontakta. Ovi rezultati su posledica visokih koncentracija benzena u odnosu na druga BTEX jedinjenja (**Tabela 15**) ali i vrlo niskih vrednosti parametara  $RfD_O$  i  $RfD_D$ , koji su korišćeni u jednačinama za procenu oralnog i dermalnog nekancerogenog zdravstvenog rizika (jednačine 14 i 15).

**Tabela 16. Nekancerogeni rizik povezan sa izloženošću odraslih (stanovnika i radnika) i dece BTEX jedinjenjima iz vode iz slavine, u stambenom scenariju.**

	Odrasli	Deca	Radnici
Oralna izloženost <sup>a</sup>			
HQ Benzen	7,90	18,44	2,82
HQ Toluen	0,03	0,07	0,01
HQ Etilbenzen	0,02	0,04	0,01
HQ Ksileni	0,01	0,03	0,00
HI oralna izloženost	7,96	18,58	2,84
Dermalna izloženost			
HQ Benzen	1,33	2,28	-
HQ Toluen	0,02	0,03	-
HQ Etilbenzen	0,02	0,03	-
HQ Ksileni	0,01	0,02	-
HI dermalna izloženost	1,38	2,36	-
Ukupan indeks opasnosti	9,34	20,80	-

<sup>a</sup>Oralna izloženost za stanovnike je zbir količnika opasnosti od gutanja (ingestije) vode iz slavine i slučajnog gutanja (ingestije) tokom tuširanja/kupanja.

**Tabela 17. Karcinogeni rizik povezan sa izloženošću odraslih i dece benzenu iz vode iz slavine, u stambenom scenariju.**

	Odrasli	Deca	Radnici
Oralna izloženost <sup>a</sup>	7,67E-04	3,69E-04	2,00E-04
Dermalna izloženost	1,23E-04	7,11E-05	-
Ukupan rizik	8,90E-04	4,40E-04	-

<sup>a</sup>Oralna izloženost za stanovnike je zbir rizika od raka usled unosa vode iz slavine i slučajnog gutanja (ingestije) tokom tuširanja/kupanja

Nekancerogeni rizik povezan sa izloženošću BTEX jedinjenjima iz vode iz slavine u ovom scenariju je uglavnom zbog ingestije (više od 85 % u odnosu na ukupni indeks rizika). Ovi rezultati se slažu sa rezultatima drugih autora, koji su istraživali rizike po zdravlje ljudi usled izloženosti BTEX jedinjenjima iz podzemnih voda zagađenim naftom (Lopez i sar., 2008; Zhang i sar., 2016), gde je zaključeno da ingestija dominira nad drugim putevima izlaganja. *HQ* koeficijent, izračunat za toluen, etilbenzen i ksilene, za puteve ingestije (gutanje) i dermalni kontakt je < 1. Ovi rezultati ukazuju na to da ako ova COC jedinjenja stignu do vode iz slavine u ovim koncentracijama, neće imati štetan uticaj na zdravlje lokalnog stanovništva. Međutim, procenjene vrednosti *HQ* za benzen su mnogo veće od 1, za oba razmatrana puta. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ako benzen dospe do vode iz slavine u ovim koncentracijama, može izazvati ozbiljne i štetne zdravstvene efekte za lokalne potrošače kroz navedene puteve izlaganja. U oba analizirana puta izloženosti, ingestija i dermalni kontakt, procenjene vrednosti indeksa opasnosti za decu su

dvostruko veće od procenjene vrednosti indeksa opasnosti za odrasle, za isti period izlaganja. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima Rajasekhar i sar. (2020) koji je zaključio da su deca mlađa od pet godina najosetljivija starosna grupa u procenama rizika usled izlaganja BTEX jedinjenjima iz vode. Procena kancerogenog rizika povezanog sa izloženošću odraslih i dece u stambenom scenariju je pokazala da je ovaj rizik prvenstveno uzrokovan ingestijom, i u manjoj meri dermalnim kontaktom (**Tabela 15**). U svim slučajevima, procenjeni kancerogeni rizik za decu je manji od rizika za odrasle. Međutim, rezultati ove studije pokazali su da su ukupni rizici od raka, za sve receptore u rezidencijalnom scenariju, veći od  $1 \times 10^{-4}$ . Ovi rezultati se tumače kao neprihvatljivi nivoi rizika (EPA, 2013), ili kao rizici visokog prioriteta, koji zahtevaju hitno razmatranje mera za sanaciju zagađenja (Hammonds i sar., 1994).

### 5.10.2. Industrijski scenario

U industrijskom scenariju jedini osetljivi receptori koji su u ovoj studiji razmatrani su radnici koji su radili na izgradnji/istražnom bušenju na istaživanoj lokaciji. Izloženost ovih receptora BTEX jedinjenjima iz podzemnih voda može da varira u zavisnosti od toga na kojoj su lokaciji izvodili svoje aktivnosti. U ovom scenariju analizirana je njihova izloženost kada su radili u neposrednoj blizini hidrogeoloških bušotina. Zbog toga, za ovaj deo procene rizika, za svaku od hidrogeoloških bušotina, korišćene su srednje vrednosti izmerenih koncentracija za datu bušotinu (**Tabela 15**). I u ovom scenariju razmatrana su dva načina izlaganja: oralna izloženost (slučajno gutanje zagađene vode tokom rada - ingestijom) i izloženost kože - dermalni kontakt. U slučaju kada su pili vodu sa česme na ovoj lokaciji, radnici su dodatno bili izloženi putem ingestije. Ovaj slučaj je objašnjen u stambenom scenariju.

Svi faktori, koji su se koristili u ovim procenama izloženosti, navedeni su u **tabelama 4 i 5**. Procene nekancerogenog rizika, povezane sa izloženošću radnika u industrijskom scenariju za BTEX jedinjenja iz podzemnih voda preko oralnog izlaganja prikazane su u **tabeli 18**, i **tabeli 19** za dermalnu izloženost. Indeksi opasnosti za oralne i dermalne puteve izlaganja i ukupni indeks opasnosti za izloženost radnika BTEX jedinjenjima iz podzemnih voda u industrijskom scenariju, prikazani su u **tabeli 20**. Kancerogeni rizici, povezani sa izloženošću radnika benzenu iz podzemnih voda u industrijskom scenariju, navedeni su u **tabeli 21**. Rezultati pokazuju da je na istaživanoj lokaciji, u industrijskom scenariju, nekancerogeni zdravstveni rizik od izloženosti benzenu veći za 99 % u odnosu na ukupni nekancerogeni rizik povezan sa izloženošću BTEX jedinjenjima, usled oralnog i dermalnog kontakta. Kao što je već objašnjeno, visoka koncentracija benzena u odnosu na druga BTEX jedinjenja u ispitivanim podzemnim vodama, posledica je niskih vrednosti parametara  $RfD_o$  i  $RfD_d$ . U ovom scenariju, nekancerogeni rizik povezan sa izloženošću BTEX jedinjenjima u kontaminiranim podzemnim vodama uglavnom nastaje usled dermalnog izlaganja, i skoro je deset puta veći u odnosu na rizike koji nastupaju pri slučajnom gutanju (ingestiji). Ako radnici piju vodu sa česme na ovoj lokaciji tokom svog radnog vremena, nekancerogeni rizik od gutanja će biti mnogo veći, kako je procenjeno i u stambenom scenariju (**Tabela 16**), ali će biti istog reda veličine kao i dermalni rizik u industrijskom scenariju (**Tabela 18**).

Indeks opasnosti za oralnu izloženost u ovom scenariju je  $< 1$  na svim lokacijama (**Tabela 20**) i to se može tumačiti kao prihvatljiv rizik za izložene receptore (EPA, 2001). Međutim, indeks opasnosti za dermalnu izloženost značajno varira između tačaka uzorkovanja (**Tabela 20**). U većini hidrogeoloških bušotina, indeks opasnosti za dermalni kontakt je  $< 1$ , i pripada kategoriji prihvatljivih rizika. U blizini bušotina gde su najveće koncentracije benzena (I15, K3 i K7) indeks opasnosti za dermalni kontakt je  $\geq 1$ , što se tumači kao neprihvatljiv rizik. Kao rezultat visokih vrednosti za indeks opasnosti putem izloženosti dermalnim kontaktom, vrednosti za ukupni indeks opasnosti u ove tri tačke je veliki i veći od 1, što ukazuje na neprihvatljive zdravstvene rizike sa potencijalno štetnim efektima po zdravlje za izložene radnike (EPA, 2001).

**Tabela 18. Nekancerogeni rizik povezan sa izloženošću građevinskih radnika BTEX jedinjenjima iz podzemnih voda putem oralne izloženosti u industrijskom scenariju.**

Uzorak	Benzen	Toluen	Etilbenzen	Ksileni
I13	0,05	2,45E-04	7,83E-05	7,83E-05
I15	0,25	6,60E-04	5,28E-04	3,52E-04
I22-I33	1,96E-03	2,45E-05	1,96E-05	9,78E-06
I34	0,04	9,78E-05	7,83E-05	4,89E-05
K3	0,10	3,18E-04	2,74E-04	1,47E-04
K6	0,03	1,22E-04	5,87E-05	1,96E-05
K7	0,11	3,67E-04	2,94E-04	1,96E-04
K12	0,05	4,16E-04	3,91E-05	3,91E-05

**Tabela 19. Nekancerogeni rizik povezan sa izloženošću građevinskih radnika BTEX jedinjenjima iz podzemnih voda putem dermalne izloženosti u industrijskom scenariju.**

Uzorak	Benzen	Toluen	Etilbenzen	Ksileni
I13	0,53	3,23E-03	1,04E-03	1,04E-03
I15	2,67	8,74E-03	6,99E-03	4,66E-03
I22-I33	0,02	3,24E-04	2,59E-04	1,30E-04
I34	0,40	1,29E-03	1,04E-03	6,48E-04
K3	1,06	4,21E-03	3,63E-03	1,94E-03
K6	0,28	1,62E-03	7,77E-04	2,59E-04
K7	1,15	4,86E-03	3,88E-03	2,59E-03
K12	0,53	5,50E-03	5,18E-04	5,18E-03

**Tabela 20. Indeksi opasnosti za oralne i dermalne puteve izlaganja i Indeks ukupne opasnosti za izloženost građevinskih radnika/radnika BTEX jedinjenjima iz podzemnih voda u industrijskom scenariju.**

Uzorak	HI oralna izloženost	HI dermalna izloženost	Ukupan indeks opasnosti
I13	0,05	0,54	0,59
I15	0,25	2,69	2,94
I22-I33	2,01E-03	0,02	0,02
I34	0,04	0,40	0,44
K3	0,10	1,07	1,16
K6	0,03	0,28	0,31
K7	0,11	1,16	1,27
K12	0,05	0,54	0,59
Srednja vrednost	0,08	0,84	0,92

Procene rizika od kancera tokom života povezane sa izloženošću radnika u industrijskom scenariju pokazuju da je ovaj rizik uglavnom uzrokovan dermalnim kontaktom sa benzenom iz podzemnih voda, dok je vrednost kancerogenog rizika uzrokovana slučajnim gutanjem vode približno deset puta niža (**Tabela 21**). Ukupan rizik od kancera za izloženost radnika benzenu, na gotovo svim tačkama uzorkovanja u industrijskom scenariju, je u rasponu od  $9,85 \times 10^{-5}$  do  $1,83 \times 10^{-6}$ . Prema klasifikaciji EPA SAD (EPA, 2013), ove vrednosti se mogu tumačiti kao prihvatljivi nivoi rizika. Štaviše, većina dobijenih vrednosti nalazi se u okviru rizika od kancera između  $1 \times 10^{-6}$  i  $5,1 \times 10^{-5}$  i mogu biti označeni kao „prihvatljivi niski rizici”. Samo dve tačke uzorkovanja rezultirale su rizikom od raka između  $5,1 \times 10^{-5}$  i  $1 \times 10^{-4}$  koja je označena kao „prihvatljivo visok rizik” (Legai i sar., 2011; Kujlu i sar., 2020). Potrebno je naglasiti da zbog visoke koncentracije benzena u hidrogeološkoj bušotini I15 (**Tabela 15**) postoji povećan rizik od kancera povezan sa izloženošću radnika na iskopavanju podzemnih voda u blizini ove tačke uzorkovanja i procenjuje se

na  $2,29 \times 10^{-4}$ . Ovi rezultati ukazuju na potencijal štetnosti po zdravlje usled izloženosti radnika tokom istraživanja na datoj lokaciji, pa se zbog toga tumače kao neprihvatljivi nivoi rizika (EPA, 2013), ili rizici visokog prioriteta, za koje je potrebno hitno razmatranje mera sanacije kontaminacije na ovoj lokaciji (Hammonds i sar., 1994).

**Tabela 21. Kancerogeni rizik povezan sa izlaganjem građevinskih radnika benzenu iz podzemnih voda u industrijskom scenariju.**

Uzorak	Ingestija	Dermalni kontakt	Ukupan rizik od kancera
I13	4,07E-06	4,20E-05	4,60E-05
I15	1,93E-05	2,10E-04	2,29E-04
I22-I33	1,54E-07	1,68E-06	1,83E-06
I34	2,88E-06	3,15E-05	3,44E-05
K3	7,61E-06	8,31E-05	9,07E-05
K6	2,00E-06	2,18E-05	2,38E-05
K7	8,26E-06	9,02E-05	9,85E-05
K12	4,04E-06	4,41E-05	4,81E-05

### 5.10.3. Predložene mere za ublažavanje (sanaciju) kontaminacije u podzemnim vodama

Kao što je već rečeno, jedan od ciljeva ove doktorske disertacije bio je da se procene rizici po zdravlje ljudi usled izloženost BTEX jedinjenjima koja su identifikovana u podzemnim vodama, i shodno tome da se predlože najprikladnije mere za ublažavanje njihovih negativnih uticaja na ljudsko zdravlje i kvalitet životne sredine. Na osnovu rezultata za rizike po zdravlje ljudi procenjenih u ovom istraživanju, nekoliko mera ublažavanja (sanacije) je predloženo. Pre svega, rezultati ovog istraživanja pokazali su da je ukupan rizik od kancera za sve receptore u stambenom scenariju, i izloženost radnika u blizini jedne tačke uzorkovanja u industrijskom scenariju bio veći od  $1 \times 10^{-4}$ . Ove vrednosti rizika bile su veće u odnosu na opseg  $10^{-4}$  i  $10^{-6}$  koji predstavlja prihvatljive nivoe izloženosti (40 C.F.R. § 300.430 - Code of Federal Regulations), i zbog toga su tumačeni kao neprihvatljivi nivoi rizika. Prema Hammonds i sar. (1994), ovi rezultati se tumače kao visoko prioritetni rizici, zbog kojih je potrebno hitno razmatranje mera sanacije na istraživanoj lokaciji.

Kako bi se smanjio zdravstveni rizik povezan sa izloženošću BTEX jedinjenjima na istraživanoj lokaciji, potrebno je projektovati i sprovesti tretman dekontaminacije podzemnih voda sa niskim uticajem na životnu sredinu, poželjno, uz smanjenu potrošnju energije. Tehnologija bioremedijacije je već dokazano efikasana i moćna tehnologija u saniranju podzemnih voda zagađenih naftnim ugljovodonicima, što je između ostalog i prikazano u ovoj doktorskoj disertaciji (Fayemivo i sar., 2017; Kuyukina i Ivshina, 2019). Pretpostavljeno je da je bioremedijacija metoda izbora za sanaciju „novog” zagađenja na istraživanom lokalitetu. Zagađeni vodonosnici su obično osiromašeni kiseonikom i očekivano je da će u njima dominirati anaerobne bakterijske zajednice koje razgrađuju naftna aromatična jedinjenja (Lovley, 2001). Zbog toga, pravilno odabrane mikrobne zajednice, prilagođene specifičnim zagađujućim supstancama, treba koristiti kao mikrobiološka sredstva za dekontaminaciju podzemnih voda (Sperfeld i sar., 2018; Lješević i sar., 2020). Aerobni mikroorganizmi se takođe mogu koristiti za bioremedijacioni tretman ovog lokaliteta. Međutim, stimulacija oksidacionih procesa može zahtevati ubrizgavanje vodonik-peroksida u vodonosni sloj (Marić i sar, 2015). Pošto tehnike bioremedijacije mogu biti vremenski ograničene, ovom studijom predviđene su i privremene mere sanacije zagađenja.

Za receptore u rezidencijalnom (stambenom) scenariju, odgovarajuća privremena mera mogla bi biti ugradnja efikasnih BTEX filtera za vodu iz slavine. U tu svrhu najprikladniji bi bili adsorbenti sa visokim kapacitetom adsorpcije BTEX jedinjenja, sa visokom efikasnošću regeneracije, kao što su zeolit i karbonski adsorbenti (Gallup i sar., 1996; Ranck i sar., 2005).

U industrijskom scenariju, dermalni kontakt sa BTEX jedinjenjima iz zagađene vode je identifikovan kao glavni put izlaganja radnika na istraživanom lokalitetu. Na osnovu dobijenih

rezultata, obavezne mere koje bi trebalo da budu sprovedene podrazumevaju adekvatan izbor i upotrebu odgovarajuće opreme za ličnu zaštitu, obaveznu za radnike tokom radnog vremena. Kao što je već rečeno, izloženost drugih zaposlenih BTEX jedinjenjima na ovoj lokaciji takođe je moguće kratkotrajno, a okarakterisana je kao akutni zdravstveni rizik. Usled slučajnog kontakta sa velikom količinom zagađene vode, svi receptori u ovom scenariju mogli bi biti ozbiljno ugroženi. Zbog toga je potrebno dalje razvijati kapacitete za reagovanje u hitnim slučajevima, kako bi se obezbedila odgovarajuća zaštita zdravlja ljudi.

Pored svih predloženih mera, neophodno je razviti sistem za praćenje BTEX jedinjenja u podzemnim vodama, rečnim vodama, ali i u vodi za piće (iz slavine) na ovoj lokaciji. Ovaj sistem praćenja bi trebao pomoći u kontroli emisije ovih zagađujućih supstanci u podzemnim vodama, ali bi takođe zahtevao plan održavanja, koji može osigurati da sistem praćenja radi ispravno. Dalja istraživanja treba da budu usmerena ka prikupljanja podataka koji su relevantni za druge vrste receptora, kao što su kopnene i vodene životinja na ovom lokalitetu. U tom slučaju, rezultati ove studije bi mogli biti dobro polazište za procenu potpunog rizika po životnu sredinu na istraživanom lokalitetu.



## 6. ZAKLJUČCI

Usled prekomerne i nekontrolisane upotrebe nafte i njenih derivata, naftni ugljovodonici su postali jedni od najzastupljenijih zagađujućih supstanci podzemnih voda. U poređenju sa tradicionalnim metodama sanacije podzemnih voda zagađenih naftnim ugljovodonicima (princip „pumpaj tretiraj”), bioremedijacija je znatno pouzdanija i isplativija tehnologija. Ovaj pristup sanacije zagađenja eliminiše troškove transporta opasnog otpada i njegovo skladištenje, i ima za cilj transformisanje zagađujućih supstanci u netoksična jedinjenja mikrobiološkom aktivnošću. Za njegovu uspešnu primenu potreban je pristup specifičan za određenu lokaciju, da bi se zadovoljili fiziološki i nutritivni zahtevi neophodni za aktivnost autohtonih bakterija na zagađenim lokalitetima. Unapređena *in situ* bioremedijacija predstavljena u ovom istraživanju uključuje biostimulaciju (hemijska oksidacija, dodavanje hranljivih materija) i bioaugmentaciju (dodavanje laboratorijski uzgajanih zimogenih mikrobnih konzorcijuma koji razgrađuju ugljovodonike iz zagađene podzemne vode/sedimenta) kako bi se prevazišli limitirajući faktori istaživane lokacije za sprovođenje mikrobiološke aktivnosti. Pouzdanost ove metode sanacije na industrijskom nivou je dokazana na istraživanom lokalitetu zagađenom ugljovodonicima nafte, na Novom Beogradu. Primenjeni tretman sanacije bio je veoma efikasan u smanjenju TPH na prihvatljive nivoe, čak blizu 100 %. Ovi rezultati pružaju jake dokaze za potencijal ovog pristupa sanacije i njegovu uspešnu primenu u terenskim uslovima.

Osim bioremedijacije, jedan od zadataka ove doktorske disertacije bio je praćenje zastupljenosti elemenata u tragovima (potencijalno toksičnih metala) u zemljištu/sedimentima istog istraživanog lokaliteta na Novom Beogradu. Ispitivani uzorci imali su veći sadržaj teških metala (Pb, Zn i Cd), u odnosu na nativne (prirodne) koncentracije, što ukazuje na veliku dinamiku prirodnih i antropogenih procesa u ovom aluvijalnom regionu. Hemometrijske metode su sukcesivno primenjivane za procenu prostorne varijacije kvaliteta zemljišta/sedimenta, i u cilju identifikacije izvora metala u istraživanom lokalitetu, što je takođe pokazalo da se različite metode međusobno dopunjavaju i potvrđuju. Drumski saobraćaj je identifikovan kao glavni izvor antropogenog inputa potencijalno toksičnih teških metala, posebno Pb, Cd i Zn u analiziranim uzorcima zemljišta/sedimenta. Pored toga, kao izvor metala je identifikovana i industrijska aktivnost u ovom regionu, tj. termoenergetsko postrojenje na osnovu prisustva V u nekim uzorcima. Visoki sadržaji Ni i Cr, za koje se smatra da su geogenog porekla, potiču iz kvartarnih eolskih i aluvijalnih sedimenata. U odnosu na holandski standard kvaliteta zemljišta/sedimenta, koncentracije Cd, Pb, Cr, Ni i V u većini analiziranih uzoraka bile su prekoračene, ukazujući na zagađenje iznad osnovnih koncentracija, ali ne iznad vrednosti sanacije. Među istraživanim elementima, Cd, Pb, Zn i V pokazali su veći potencijalni ekološki rizik u poređenju sa ostalim elementima u tragovima. Svi utvrđeni indeksi za određivanje ekoloških rizika koji nastaju kao posledica prisustva teških metala, ukazali su da je na nekim mestima uzorkovanja prisutan umeren ekološki rizik za životnu sredinu ovog dela Novog Beograda. Potencijalni ekološki rizik je kvantitativno procenjen za svaku tačku uzorkovanja.

Postojanje „novih” naftnih zagađujućih supstanci u aluvijalnom akviferu reke Save istraživanog lokaliteta, bio je povod za dodatne analize uzoraka podzemnih voda. Osim toga urađena je i procena potencijalnih zdravstvenih rizika po zdravlje potencijalnih recipijenata (odrasli stanovnici i deca u stambenom scenariju; radnici u industrijskom scenariju), usled izlaganja identifikovanim jedinjenjima. Gasnohromatografske analize, specifične za naftne proizvode, ukazale su da je zagađujuća supstanca na istraživanoj lokaciji bila sastavljena od organske benzinske frakcije. Benzen, toluen, etilbenzen i ksileni, odnosno BTEX jedinjenja, su u ovom slučaju identifikovani kao COC jedinjenja. Rezultati su ukazali na moguće postojanje više izvora ovih zagađujućih jedinjenja u istraživanom području ili više načina ispuštanja ovih jedinjenja iz istog izvora. Izmerene koncentracije benzena u svim tačkama uzorkovanja bile su veće od remedijacionih vrednosti definisanih nacionalnom regulativom, dok su maksimalne kvantifikovane koncentracije BTEX jedinjenja bile među najvećim koncentracijama ovih jedinjenja prijavljenih u naftom kontaminiranim vodonosnim slojevima u svetu. Procenjeni rizici po zdravlje ljudi u

stambenom scenariju razmatrani su sa dva spekta, prvenstveno gutanjem (ingestijom), a u manjoj meri dermalnim kontaktom sa kontaminiranom vodom. Procenjene vrednosti indeksa opasnosti za decu bile su dvostruko veće u odnosu na indekse opasnosti kod odraslih, za isti period izlaganja. Procenjeni kancerogeni rizik za decu bio je manji od rizika ove vrste za odrasle. U industrijskom scenariju, nekancerogeni rizik i rizik od kancera povezani sa izloženošću radnika BTEX jedinjenjima iz kontaminirane podzemne vode, uglavnom nastaju usled dermalne izloženosti, i skoro su deset puta veći od rizika usled slučajnog gutanja (ingestije). Rezultati analize izloženosti zdravlja ljudi pokazali su da potencijal štetnih efekata na zdravlje ljudi postoji na istraživanoj lokaciji i zbog toga se takvi rizici tumače kao neprihvatljivi nivoi rizika ili rizici visokog prioriteta koji zahtevaju hitno razmatranje mera sanacije. Na osnovu rezultata rizika po zdravlje ljudi procenjenjenih u ovom istraživanju, zaključeno je da su neophodne ozbiljne mere ublažavanja zagađenja kako bi se zaštitilo zdravlje ljudi i životna sredina na ovoj lokaciji.

## 7. LITERATURA

40 C.F.R. § 300.430 - Code of Federal Regulations > Title 40 - Protection of Environment > CHAPTER I – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY > SUBCHAPTER J - SUPERFUND, EMERGENCY PLANNING, AND COMMUNITY RIGHT-TO-KNOW PROGRAMS > PART 300 - NATIONAL OIL AND HAZARDOUS SUBSTANCES POLLUTION CONTINGENCY PLAN > Subpart E - Hazardous Substance Response > § 300.430 Remedial investigation/feasibility study and selection of remedy.

Abha, S. & Singh, C. S. (2012). Hydrocarbon Pollution: Effects on Living Organisms, Remediation of Contaminated Environments, and Effects of Heavy Metals Co-Contamination on Bioremediation, *in* Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites. Ed. L. Romero-Zerón. IntechOpen, London, 185-206.

Adams, R. (2016). Water-Table Elevation and Depth to Water Table. Minnesota Hydrogeology Atlas Series Atlas HG-03. MNDNR, St. Paul.

Adebayo, S. & Abraham, A. (2018). Chapter 2: Aquifer, Classification and Characterization *in* Aquifers - Matrix and Fluids. Ed(s) Javaid, M. S. & Khan S. A. IntechOpen, London, 11-31.

Agrawal, N. & Dixit, A. K. (2015). An environmental cleanup strategy - microbial transformation of xenobiotic compounds. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4 (4):429-461.

Al-Mutairi, K. A. & Yap, C. K. (2021). A Review of Heavy Metals in Coastal Surface Sediments from the Red Sea: Health-Ecological Risk Assessments. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 2798.

Al-Raoush, R., Ngueleu, S., Rezanezhad, F., Van Cappellen, Ph. (2018). Groundwater pollution by petroleum-derived contaminants in coastal semiarid environment. Qatar Foundation Annual Research Conference. Proceedings 2018: EEPD709.

Al-Saad, H. T., Karem, D. S. & Kadhim, H. A. (2017). Total Petroleum Hydrocarbons in the Soil of West Qurna-2 Oil Field Southern Iraq. *International Journal of Marine Science*, 7 (6), 51-58.

Alvarez, P. J. & Illman, W. A. (2006). Bioremediation and natural attenuation: process fundamentals and mathematical models. Wiley, New York.

Argyaki, A. & Kelepertzis, E. (2014). Urban Soil Geochemistry in Athens, Greece: The Importance of Local Geology in Controlling the Distribution of Potentially Harmful Trace Elements. *Science of Total Environment*, 482-483, 366-77.

Asfahani, J. (2017). Porosity and hydraulic conductivity estimation of the basaltic aquifer in Southern Syria by using nuclear and electrical well logging techniques. *Acta Geophysica*, 65, 765–775.

Avdalović, J., Miletić, S., Ilić, M., Milić, J., Šolević Knudsen, T., Djurić, A., Nešković, D. & Vrvic, M. (2016). Monitoring of underground water - necessary step in determining the method for site remediation. *Zaštita Materijala*, 57, 389–396.

Baillieux, A., Campisi, D., Jammet, N., Bucher, S. & Hunkeler D. (2014). Regional water quality patterns in an alluvial aquifer: Direct and indirect influences of rivers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 169 (2014) 123-131.

- Baize, D. & Sterckeman, T. (2001). On the Necessity of Knowledge of the Natural Pedo-Geochemical Background Content in the Evaluation of the Contamination of Soils by Traces Elements. *Science of Total Environment*, 264, 127–139.
- Barać, N., Škrivanj, S., Bukumirić, Z., Živojinović, D., Manojlović, D., Barać, M., Petrović, R. & Ćorac, A. (2016). Distribution and Mobility of Heavy Elements in Floodplain Agricultural Soils along the Ibar River (Southern Serbia and Northern Kosovo). *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 9001–9011.
- Barančikova, G. & Makovnikova, J. (2003). *Plant, soil and environment*, 49 (12): 565–571.
- Bastao de Souza, R., Maziviero, T. G., Christofoletti, C. A., Pinheiro, T. G. & Fontanetti G. S. (2013). Soil Contamination with Heavy Metals and Petroleum Derivates: Impact on Edaphic Fauna and Remediation Strategies, in *Soil Processes and Current Trends in Quality Assessment*. Ed. Hernandez, M. C., IntechOpen, London, 175-202.
- Berenjian, A., Chan, N. & Malmiri, H. J. (2012). Volatile Organic Compounds Removal Methods: A Review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8 (4), 220-229.
- Beškoski, V. P., Gojgić Cvijović, G., Milić, J., Ilić, M., Miletić, S., Šolević, T. & Vrvic, M. M. (2011). Ex situ bioremediation of a soil contaminated by mazut (heavy residual fuel oil) – A field experiment. *Chemosphere*, 83 (1) 34-40.
- Beškoski, V. P., Gojgić-Cvijović, G. Đ., Milić, J. S., Ilić, M. V., Miletić, S. B., Jovančičević, B. S., Vrvic, M. M. (2012). Bioremedijacija zemljišta kontaminiranog naftom i naftnim derivatima: mikroorganizmi, putanje razgradnje, tehnologije. *Hemijska Industrija*, 66, 275-289.
- Biro, M., (2014). Geochemical investigation of alluvial sediments: validation of ICP-OES determination of heavy metals. A case study from the Utrata River Valley (central Poland). *Central European Journal of Chemistry*, 12 (6) 687-699.
- Bogan, E., Stan, D. & Vărvăruc, D. (2015). The impact of anthropogenic activities on components of the natural environment of the Titu Plain. *GEOREWIEV: Scientific Annals of Stefan cel Mare University of Suceava, Geography Series*, 24, 54-64.
- BS EN 12879 (2000). Characterization of sludges. Determination of the loss of ignition of dry mass.
- BS EN ISO 16703 (2011). Soil quality. Determination of content of hydrocarbon in the range C<sub>10</sub> to C<sub>40</sub> by gas chromatography.
- Bulatović, S., Marić, N., Šolević Knudsen, T., Avdalović, J., Ilić, M., Jovančičević, B. & Vrvic, M. M. (2020). Bioremediation of groundwater contaminated with petroleum hydrocarbons applied at a site in Belgrade (Serbia). *Journal of the Serbia Chemical Society*, 85, 1067–1081.
- Bullinger-Weber, G., Le Bayon, R.- C., Thébault, A., Schlaepfer, R. & Guenat, C. (2014). Carbon storage and soil organic matter stabilisation in near-natural, restored and embanked Swiss floodplains. *Geoderma* 228–229, 122–131.
- Bullinger-Weber, G. & Gobat, J. M. (2006). Identification of facies models in alluvial soil formation: The case of a Swiss alpine floodplain. *Geomorphology*, 74 (1-4), 181-195.
- Cachada, A., Dias, A. C., Pato, P., Mieiro, C., Rocha-Santos, T., Pereira, M. E., Ferreira, D. S. E. & Duarte, A. C. (2013). Major Inputs and Mobility of Potentially Toxic Elements Contamination in Urban Areas. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 279–294.

- Cappuyns, V. & Swennen, R. (2007). Classification of alluvial soils according to their potential environmental risk: a case study for Belgian catchments. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 319–328.
- Chaukura, N., Ndlangamandla, N. G., Moyo, W., Msagati, T. A. M., Mamba, B. B. & Nkambule, T. T. (2018). Natural organic matter in aquatic systems – a South African perspective. *Water SA*, 44 (4), 624-635.
- Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E. J., Pan, H. & Dai, S. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 48, 59–68.
- Chen, T., Liu, X. M., Zhu, M. Z., Zhao, K. L., Wu, J. J., Xu, J. M. & Huang, P. M. (2008). Identification of Trace Element Sources and Associated Risk Assessment in Vegetable Soils of the Urban–Rural Transitional Area of Hangzhou, China. *Environmental Pollution*, 151, 67–78.
- Cheng, Y., Chen, Y., Jiang, Y., Jiang, L., Sun, L., Li, L., & Huang, J. (2016). Migration of BTEX and biodegradation in shallow underground water through fuel leak simulation. *Aquatic Environmental Health and Toxicology*, 2016, 1–8.
- Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P., Musmarra, D. & Salvestrini, S. (2020). Sorption of Organic Pollutants by Humic Acids: A Review. *Molecules*, 25 (918).
- Chilton, J. (1996). Chapter 9 - Groundwater, in *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring*, 2<sup>nd</sup> Edition. Ed(s) D. Chapman. UNESCO/WHO/UNEP, E&FN Spon, an imprint of Chapman & Hall, London, 1996, 412-500.
- Chmielewski, J., Kusztal, P. & Żeber-Dzikowska, I. (2018). Anthropogenic impact on the environment (case study). *Environmental Protection and Natural Resources*, 29 (75), 30-37.
- Čavić, A. (2018). Model procene uticaja raspodele katjona toksičnih metala u heterogenom sistemu tečno/čvrsto na kvalitet površinskih voda. *Doktorska disertacija*, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.
- Das, R. & Tiwary, B. N. (2012). Ex situ and in situ Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites: An Integrative Approach Through Microbial Technology, in *Bioremediation of pollutants*, Eds. Maheshwari, D. K., Dubey, R. C. IK International Publishing House Pvt., New Delhi, 175-204.
- Davidson, P. & Wilson, S. (2011). Chapter 9: Aquifer Hydraulic Properties, in *Groundwaters of Marlborough*. Ed(s) Hamill, P. District Council, The Caxton Press, Christchurch, New Zealand, 73-88.
- Davis, J. C. (2002). *Statistics and Data Analysis in Geology*; Wiley: Hoboken, NY.
- Dević, G., Ilić, M., Zildžović, S., Avdalović, J., Miletić, S., Bulatović, S., Vrić, M. M. (2020). Investigation of potentially toxic elements in urban sediments in Belgrade, Serbia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 55: 765-775.
- Derenne, S. & Nguyen Tu, T. T. (2014). Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge. *Comptes Rendus Geoscience*, 346, 53–63.
- Dipankar, S., Anwar, Z., Surendra, R. S. & Pavelic, P. (2018). Chapter 3: Groundwater resources in The Ganges river basin. Routledge. Edts: Bharati, L., Sharma, B. R. & Smakthin, V.

- Duan, X. & Li, Y. (2017). Review Article: Sources and Fates of BTEX in the General Environment and Its Distribution in Coastal Cities of China. *Journal of Environmental Science and Public Health*, 1, 86–106.
- Dudare, D. & Klavins, M. (2015). The Interaction between Humic Substances and Metals, Depending on Structure and Properties of Humic Substances. 2015 4th International Conference on Environmental, Energy and Biotechnology (IPCBE) 85, 10-15.
- Dutch VROM. (2000). The Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation. Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment.
- EPA (1989). Risk assessment guidance for superfund Volume I. Human health evaluation manual (Part A). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- EPA (1999). Method 1664, Revision A: n-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated n-Hexane Extractable Material (SGTHEM; Nonpolar Material) by Extraction and Gravimetry. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- EPA (2000). Supplementary Guidance for Conducting Health Risk Assessment of Chemical Mixtures. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- EPA (2001). Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III - Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- EPA (2004). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Part E. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- EPA (2005a). Human Health Risk Assessment Protocol, Appendix C: Risk characterization equations. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- EPA (2013). Risk communication, Attachment 6: Useful Terms and Definitions for Explaining Risk, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Fayemiwo, O. M., Daramola, M. O. & Moothi, K. (2017). Review: BTEX compounds in water-future trends and directions for water treatment. *Water SA*, 43, 602–613.
- Fazekašova, D. (2012). Evaluation of Soil Quality Parameters Development in Terms of Sustainable Land Use', *in Sustainable Development - Authoritative and Leading Edge Content for Environmental Management*. Ed. Curkovic, S., IntechOpen, London, 435-458.
- Feng, H., Jiang, H., Gao, W., Weinstein, M. P., Zhang, Q., Zhang, W., Yu, L., Yuan, D. & Tao, J. (2011). Metal Contamination in Sediments of the Western Bohai Bay and Adjacent Estuaries, China. *Journal of Environmental Management*, 92, 1185–1197.
- Fowzia, A. & Fakhruddin A. N. M. (2018). A Review on Environmental Contamination of Petroleum Hydrocarbons and its Biodegradation. *International Journal of Environmental Sciences & National Resources*, 11(3), 63-69.
- Fuentes, S., Méndez, V., Aguila, P. & Seeger, M. (2014). Bioremediation of petroleum hydrocarbons: catabolic genes, microbial communities, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98, 4781-4794.
- Gallup, D. L., Isacoff, E. G. & Smith, D. N. (1996). Use of Amber sorb carbonaceous adsorbent for removal of BTEX compounds from oil-field produced water. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 15, 197–203.

- Gao, L., Wang, X., Yi, S., Vandenberghe, J., Gibling, M. R. & Lu, H. (2018). Episodic Sedimentary Evolution of an Alluvial Fan (Huangshui Catchment, NE Tibetan Plateau). *Quaternary*, 1 (16).
- Gao, Q., Yan, Y., Li, R., Xu, Y., Niu, Y., Liu, C., Xie, K., Chang, Z., Hu, D., Li, Z. & Peng, L. (2020). Characteristics of Volatile Organic Compounds during Different Pollution Periods in Winter in Yuncheng, a Typical City in North China. *Aerosol and Air Quality Research*, 20, 97–107.
- George, N. J., Akpan, A. E. & Akpan, F. S. (2017). Assessment of spatial distribution of porosity and aquifer geohydraulic parameters in parts of the Tertiary–Quaternary hydrogeoresource of south-eastern Nigeria. *NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics*, 6 (2017), 422–433.
- Gieg, L. M. & Toth, C. R. A. (2017). Signature Metabolite Analysis to Determine In Situ Anaerobic Hydrocarbon Biodegradation, in *Anaerobic Utilization of Hydrocarbons, Oils, and Lipids*. Ed. Boll, M. Springer Nature, Cham.
- Gmach, M. R., Cherubin, M. R., Kaiser, K. & Pellegrino Cerri, C. E. (2018). Processes that influence dissolved organic matter in the soil: a review. *Scientia Agricola*, 77 (3), e20180164.
- Gobin, A., Campling, P., Janssen, L., Desmet, N., van Delden, H., Hurkens, J., Lavelle, P. & Berman, S. (2011). Soil organic matter management across the EU – best practices, constraints and trade-offs. Final Report for the European Commission’s DG Environment (September 2011).
- GoogleMaps. (2021). <https://www.google.com/maps/place/JKP?Beogradske?elektrane/@44.8000838,20.4113202,15z/data=!4m1!1m6!3m5!1s0x0:0x79fa390a37a6ea79!2sJKP?Beogradske?elektrane!8m2!3d44.8000838!4d20.4113202!3m4!1s0x0:0x79fa390a37a6ea79!8m2!3d44.8000838!4d20.4113202>.
- Graham, P. W., Baker A. & Andersen, M. S. (2015). Dissolved organic carbon mobilisation in a groundwater system stressed by pumping. *Scientific Reports*, 5 (18487).
- Hakanson, L. (1980). An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach. *Water Research* 14, 975–1001.
- Halamić, J., Galović, L. & Šparica, M. (2003). Heavy Metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) Distribution in Topsoil Developed on Alluvial Sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia. *Geologia Croatica*, 56 (2), 215–232.
- Hammonds, J.S., Hoffman, F.O. & Bartell, S.M. (1994). An introductory guide to uncertainty analysis in environmental and health risk assessment. Environmental Restoration Program, Department of Energy, Senes Oak Ridge Inc, Tennessee, U.S.
- Hawari, N. S. S. L., Latif, M. T., Othman, M., Hanif, N. M., Hamid, H. H. A., Mustaffa, N. I. H. & Mohtar, A. A. A. (2021). IOP Conf. Series: *Earth and Environmental Science*, 880, 012005.
- Hilscherova, K., Dusek, L., Kubik, V., Cupr, P., Hofman, J., Klanova, J. & Holoubek, I. (2007). Redistribution of Organic Pollutants in River Sediments and Alluvial Soils Related to Major Floods. *Journal of Soils and Sediments*, 7 (3), 167 – 177.
- Hoai Do, D., Van Langenhove, H. & Walgraeve, C. (2013). Volatile organic compounds in an urban environment: a comparison among Belgium, Vietnam and Ethiopia. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93 (3), 298–314.
- Hofmann, R., Uhl, J., Hertkorn, N. & Griebler, Ch. (2020). Linkage Between Dissolved Organic Matter Transformation, Bacterial Carbon Production, and Diversity in a Shallow Oligotrophic Aquifer: Results From Flow-Through Sediment Microcosm Experiments. *Frontiers in Microbiology*, 11: 543567.

- IARC. (1989a). Occupational exposures in petroleum refining; crude oil and major petroleum fuels, gasoline; IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, No. 45-8. France, Lyon. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono45-8>.
- IARC. (1989b). Occupational exposures in petroleum refining; crude oil and major petroleum fuels, diesel fuels; IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, No. 45-10. France, Lyon. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono45-10>.
- Im, J. K., Yu, S. Y., Kim, S., Kim, S. H., Noh, H. R. & Kim, M. K. (2021). Occurrence, Potential Sources, and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in the Han River Basin, South Korea. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 3727.
- IRIS. (2020). Integrated risk information system. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (1992). Trace Elements in Soils and Plants, 2<sup>nd</sup> Edition. CRC Press: Boca Raton, FL.
- Karigar, C. S. & Rao, S. S. (2011). Role of Microbial Enzymes in the Bioremediation of Pollutants: A Review. *Enzyme Research*, 2011, 1-11.
- Kaser, D. & Hunkeler, D. (2016). Contribution of alluvial groundwater to the outflow of mountainous catchments. *Water Resources Research*, 52 (2016) 680–697.
- Khamehchiyan, M., Charkhabi, A. C. & Tajik, M. (2007). Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils. *Engineering Geology*, 89, 220–229.
- Knežević, S., Rundić, Lj. i Ganić, M. (2012). The subsurface geology along the route of the new bridge at Ada Ciganlija Island (Belgrade, Serbia). *Annales géologiques de la péninsule Balkanique*, 73, 9-19.
- Kordel, W., Dassenakis, M., Lintelmann, J. & Padberg, S. (1997). The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 69 (7), 1571-1600.
- Krishna, A. K. & Govil, P. K. (2007). Soil Contamination Due to Heavy Metals from an Industrial Area of Surat, Gujarat, Western India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 124, 263–275.
- Kujlu, R., Mahdavianpour, M. & Ghanbari, F. (2020). Multiroute human health risk assessment from trihalomethanes in drinking and non-drinking water in Abadan, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 42621–42630.
- Kuyukina, M. S. & Ivshina, I. B. (2019). Biology of rhodococcus. Microbiology monographs, 16. In Alvarez, H. (Ed.), Bioremediation of contaminated environments using rhodococcus (pp. 231–270). New York: Springer.
- La Rowe, D. E. & Van Cappellen, Ph. (2011). Degradation of natural organic matter: A thermodynamic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, (2011) 2030–2042.
- Legay, C., Rodriguez, M. J., Sadiq, R., Serodes, J. B., Levallois, P., & Proulx, F. (2011). Spatial variations of human health risk associated with exposure to chlorination by-products occurring in drinking water. *Journal of Environmental Management*, 92, 892–901.
- Lipczynska-Kochany, E. (2018). Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review. *Chemosphere*, 202, 420-437.



- Logeshwaran, P., Megharaj, M., Chadalavada, S., Bowman, M. & Naidu, R. (2018). Petroleum hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: An overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches. *Environmental Technology & Innovation*, *10*, 175–193.
- Lopez, E., Schuhmacher, M. & Domingo, J. L. (2008). Human health risks of petroleum-contaminated groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, *15*, 278–288.
- Lovley, D. R. (2001). Anaerobes to the Rescue. *Science*, *293*, 1444–1446.
- Luo, X. S., Yu, X. & Li, X. D. (2011). Distribution, Availability and Sources of Trace Metals in Different Particle Size Fractions of Urban Soils in Hon Kong: Implications for Assessing the Risk to Human Health. *Environmental Pollution*, *159*, 1317–1326.
- Lv, H., Su, X., Wang, Y., Dai, Z. & Liu, M. (2018). Effectiveness and mechanism of natural attenuation at a petroleum-hydrocarbon contaminated site. *Chemosphere* *206*, 293–301.
- Lješević, M., Milić, J., Gojgić-Cvijović, G., Šolević Knudsen, T., Ilić, M., Avdalović, J. & Vrvić, M. M. (2020). Evaluation of assays for screening polycyclic aromatic hydrocarbon- degrading potential of bacteria. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, *26*, 41–48.
- Mackay, D. M. & Cherry, J. A. (1989). Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology*, *23*, 630–636.
- Magdoff, F. & Van Es, H. (2009). Building soils for better crops sustainable soil management, 3<sup>rd</sup> Ed. Sustainable Agriculture Research and Education (SARE) program, National Institute of Food and Agriculture, U.S. Department of Agriculture.
- Marić, N., Ilić, M., Miletić, S., Gojgić-Cvijović, G., Beškoski, V., Vrvić, M. M. & Papić, P. (2015). Enhanced in situ bioremediation of groundwater contaminated by petroleum hydrocarbons at the location of the Nitex textiles, Serbia. *Environmental Earth Sciences*, *74*, 5211–5219.
- Martinelli, G., Dadomo, A. & Cervi, F. (2020). An Attempt to Characterize the Recharge of Alluvial Fans Facing the Northern Italian Apennines: Indications from Water Stable Isotopes. *Water*, *12*, 1561.
- Maurice, L., Lopez, F., Becerra, S., Jamhoury, H., Le Menach, K., Devier, M. H., Budzinski, H., Prunier, J., Juteau-Martineau, G., Ochoa-Herrera, V., Quiroga, D. & Schreck, E. (2019). Drinking water quality in areas impacted by oil activities in Ecuador: Associated health risks and social perception of human exposure. *Science of the Total Environment*, *690*, 1203–1217.
- Mazor, E. (1995). Aquifer definition: specific (by water properties) or generalized (by stratigraphic or geographic terms), examples from Israel. Application of Tracers in Arid Zone Hydrology (Proceedings of the Vienna Symposium, August 1994). IAHS Publ. no. 232, 183–194.
- Mazor, E. (1995). Aquifer definition: specific (by water properties) or generalized (by stratigraphic or geographic terms), examples from Israel, Application of Tracers in Arid Zone Hydrology (Proceedings of the Vienna Symposium, August 1994). *IASH*, *232*, 183–184.
- Micić, V., Krüge, M.A., Köster, J. & Hofmann T. (2011). Natural, anthropogenic and fossil organic matter in river sediments and suspended particulate matter: A multi-molecular marker approach. *Science of the Total Environment*, *409* (2011), 905–919.
- Miller, C. J., Runge-Morris, M., Cassidy-Bushrow, A. E., Straughen, J. K., Dittrich, T. M., Baker, T. R., Petriello, M. C., Mor, G., Ruden, D. G., O’Leary, B. F., Teimoori, S., Tummala, C. M., Heldman, S., Agarwal, M., Roth, K., Yang, Z. & Baker, B. B. (2020). A Review of Volatile

- Organic Compound Contamination in Post-Industrial Urban Centers: Reproductive Health Implications Using a Detroit Lens. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 8755.
- Miller, J. (2019). Methods and Advances in the Forensic Analysis of Contaminated Rivers. *E3S Web of Conferences* 125, 01001.
- Mitra, S. & Roy, P. (2011). BTEX: A serious ground-water contaminant. *Research Journal of Environmental Sciences*, 5, 394–398.
- Mlynarek, Z., Stefaniak, K. & Wierzbicki, J. (2012). Geotechnical Parameters of Alluvial Soils from in-situ Tests. *Archives of Hydro-Engineering and Environmental Mechanics*, 59 (1-2), 63–81.
- Mohamed, M. F., Kang, D. & Aneja, V. P. (2002). Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*, 47, 863–882.
- Mostofa, K. M. G., Liu, C. - q., Mottaleb, M. A., Wan, G., Ogawa, H., Vione, D., Yoshioka, T. & Wu, F. (2013). Dissolved Organic Matter in Natural Waters. In: Photobiogeochemistry of Organic Matter. Ed(s) Mostofa, K. M. G., Yoshioka, T., Mottaleb, A., Vione, D. *Environmental Science and Engineering* (Environmental Engineering). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Muller, G. (1996). Index of Geoaccumulation in the Sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108–118.
- Murphy, E. M., Zachara, J. M. & Smith, S. C. (1990). Influence of Mineral-Bound Humic Substances on the Sorption of Hydrophobic Organic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 24, 1507-1516.
- Nemerow, N. L. & Sumitomo, H. (1971). Benefita of Water Quality Enhacement (Onondago Lake), Water Pollution Control Research Series, 16110 DAJ 12/70; EPA, Water Quality Office: Washington, DC, 1971.
- Nichols, G. (2009). Sedimentology and Stratiography, 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, UK.
- Nzila, A. (2018). Current Status of the Degradation of Aliphatic and Aromatic Petroleum Hydrocarbons by Thermophilic Microbes and Future Perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15 (12), 2782.
- Odermatt, J. R. (1994). Natural chromatographic separation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX compounds) in a gasoline contaminated ground water aquifer. *Organic Geochemistry*, 21, 1141–1150.
- Oficijelni sajt Toplane Novi Beograd: [http://vvv.beoelektrane.rs/about\\_us.html](http://vvv.beoelektrane.rs/about_us.html).
- Okoh, A. I. (2006). Biodegradation alternative in the cleanup of petroleum hydrocarbon pollutants. *Biotechnology and Molecular Biology Reviews*, 1 (2), 38-50.
- Olajire, A. A. & Essien, J. P. (2014). Aerobic Degradation of Petroleum Components by Microbial Consortia. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, 5 (5), 1-22.
- Olowoyo, J. O., Macheka, L. R. & Mametja, P. M. (2021). Article Health Risk Assessments of Selected Trace Elements and Factors Associated with Their Levels in Human Breast Milk from Pretoria, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 9754.

- Owen, R. & Dahlin, T. (2005). *Chapter 19: Alluvial aquifers at geological boundaries: Geophysical investigations and groundwater resources in: Groundwater and Human Development*, 1<sup>st</sup> Ed. Balkema, A. A., Edts: Bocanegra, E., Hernandez, M., Usunoff, E., 230-242.
- Pallant, J. (2007). *SPSS Survival Manual: A Step by Step Guide to Data Analysis Using SPSS*; England McGraw Hill/Open University Press: Maidenhead, England.
- Paul, E. A. & Clark, F. E. (1989). *Soil Microbiology and Biochemistry*, Elsevier Inc., San Diego.
- Piccolo, A., Spaccini, R., Savy, D., Drosos, M. & Cozzolino, V. (2019). Chapter 7: The Soil Humeome: Chemical Structure, Functions and Technological Perspectives, in *Sustainable Agrochemistry*, 1<sup>st</sup> Ed. Springer, 183-222.
- Rajasekhar, B., Nambi, I. M. & Govindarajan, S. H. (2020). Human health risk assessment for exposure to BTEXN in an urban aquifer using deterministic and probabilistic methods: A case study of Chennai city, India. *Environmental Pollution*, 265, 114814.
- Ranck, J. M., Bowman, R. S., Weeber, J. L., Katz, L. E. & Sullivan, E. J. (2005). BTEX removal from produced water using surfactant-modified zeolite. *Journal of Environmental Engineering*, 131, 434.
- Rauckyte, T., Žak, S., Pawlak, Z. & Oloyede, A. (2010). Determination of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and volatile aromatic compounds in soil and sediment samples. *Journal of environmental engineering and landscape management*, 18 (3): 163–169.
- Relić, D., Đorđević, D., Sakan, S., Anđelković, I., Miletić, S., Djuričić, J. (2011). Aqua Regia Extracted Metals in Sediments from the Industrial Area and Surroundings of Pančevo, Serbia. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1893–1901.
- Rifai, H. S. & Newell, C. J. (1999). *Ground water contamination transport and remediation*, 2<sup>nd</sup> Edition. Ed. Bedient, P. B.. Prentice Hall, Upper Saddle River, NY.
- Službeni glasnik Republike Srbije, *engl.* RS Official Gazette. (1990). Assembly of the Socialist Republic of Serbia and Assemblies of the Republic of Serbia 5 December 1989-31 December 1990. The Law on Environment impact Assessment.
- Službeni glasnik Republike Srbije, *engl.* RS Official Gazette. (2010). The regulation on the program for the systematic monitoring of soil quality, soil degradation risk assessment indicators and methodology for the development of remediation programs, (No. 88/2010).
- Sadiq, M. & Mian, A. A. (1994). Nickel and Vanadium in Air Particulates at Dhahran (Saudi Arabia) during and after the Kuwait Oil Fires. *Atmospheric Environment*, 28, 2249–2253.
- Sakan, S. & Đorđević, D. S. (2010). Evaluation of Heavy Metal Contamination in Sediments Using the Method of Total Digestion and Determination of the Binding forms-Tisa River Basin, Serbia. *Journal of Environmental Science and Health A*, 45 (7), 783–794.
- SEPA. (2009). State of land in the Republic of Serbia-report. Serbian Environmental Protection Agency. Ministry of Environment and Spatial Planning, Belgrade, Serbia.
- Shekhar, S. (2017). *Hydrogeology and engineering geology: Aquifer properties*. e-PG Pathshala, UGC, MHRD, Govt. of India.
- Singh, D., Mishra, K. & Ramanathan, G. (2015). Bioremediation of Nitroaromatic Compounds, *in Wastewater Treatment Engineering*. Ed. Samer, M. IntechOpen, London, 51-82.

- SORS. (2019). Statistical Office of the Republic of Serbia, Municipalities and regions of the Republic of Serbia 2019, Belgrade, Serbia 2019. ISSN 2466–3824.
- Sousa, A., Pereira, R., Antunes, S. C., Cachada, A., Pereira, E., Duarte, A. C. & Gonçalves, F. (2008). Validation of avoidance assays for the screening assessment of soils under different anthropogenic disturbances. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 71, 661–670.
- Sperfeld, M., Rauschenbach, C., Diekert, G. & Studenik, S. (2018). Microbial community of a gasworks aquifer and identification of nitrate-reducing *Azoarcus* and *Georgfuchsia* as key players in BTEX degradation. *Water Research*, 132, 146–157.
- SRPS EN 12260:2008. Water quality - Determination of nitrogen - Determination of bound nitrogen (TNb), following oxidation to nitrogen oxides.
- SRPS EN ISO 12937 (2011). Petroleum products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method (ISO 12937:2000).
- SRPS EN ISO 6878:2008. Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method.
- Stevenson, F. J. & Olsen, R. A. (1989). A simplified representation of the chemical nature and reactions of soil humus. *J. Agron. Educ.*, 18 (2), 83–88.
- Swennen, R. & Van der Sluys, J. (2002). Anthropogenic impact on sediment composition and geochemistry in vertical overbank profiles of river alluvium from Belgium and Luxembourg. *Journal of Geochemical Exploration*, 75, 93–105.
- Škrbić, B. & Đurišić-Mladenović, N. (2013). Distribution of Heavy Elements in Urban and Rural Surface Soils: The Novi Sad City and the Surrounding Settlements, Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 457–471.
- Tack, F., Verloo, M., Vanmechelen, L. & Van Ranst, E. (1997). Baseline Concentration Levels of Trace Elements as a Function of Clay and Organic Carbon Contents in Soils in Flanders (Belgium). *Science of Total Environment*, 201, 113–123.
- Tang, J., Lu, X., Sun, Q. & Zhu, W. (2012). Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 149, 109–117.
- Teikeu, W. A., Nouck Njandjock, Ph., Bisso, D., Atangana, Q. Y. & Sep Nlomgan, J. – P. (2012). Hydrogeophysical Parameters Estimation for Aquifer Characterisation in Hard Rock Environment: A Case Study from Yaounde, Cameroon. *Journal of Water Resource and Protection*, 4, 944–953.
- Tnoui, A., Angelone, M., Armiento, G., Caprioli, R., Crovato, C., De Cassan, M., Montereali, M. R., Nardi, E., Parrella, L., Proposito, M., Spaziani, F. & Zourarah, B. (2021). Assessment of Trace Metals in Sediments from Khnifiss Lagoon (Tarfaya, Morocco). *Earth*, 2, 16–31.
- Tume, P., Bech, J., Longan, L., Tume, L., Reverter, F. & Sepulveda, B. (2006). Trace Elements in Natural Surface Soils in Sant Climent (Catalonia, Spain). *Ecological Engineering*, 27, 145–152.
- Turer, D. & Maynard, J. (2003). Heavy Metal Contamination in Highway Soils. Comparison of Corpus Christi, Texas and Cincinnati, Ohio Shows Organic Matter is Key to Mobility. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 4, 235–245.
- Ugwoha, E. & Omenogor, B. E. (2017). Effect of oil spillage on groundwater quality. *Journal of Environmental Studies*, 3 (1).

- Ugwu, I. M. & Igbokwe, O. A. (2019). Sorption of Heavy Metals on Clay Minerals and Oxides: A Review, *in* Advanced Sorption Process Applications, Ed. S. Edebali. IntechOpen, London
- Vandecasteele, B., Quataerta, P., De Vosa, B. & Tack, F. M.G. (2004). Assessment of the pollution status of alluvial plains: a casestudy for the dredged sediment-derived soils along the Leie river. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47, 14-22.
- Vaughn, P. (2015). A basic study in groundwater and the hydrogeologic characteristics of principal aquifers in the United States, Soil and Water Science, Master of Science Program, University of Florida, 1-77;
- Venosa, A. D. & Zhu, X. (2003). Biodegradation of crude oil contaminating marine shorelines and freshwater wetlands. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8 (2), 163-178.
- Vogt, C., Kleinstaub, S. & Richnow, H.-H. (2011). Anaerobic benzene degradation by bacteria. *Microbial Biotechnology*, 4 (6), 710–724.
- Vrvić M. M. (2015). Projekat: Detaljna ispitivanja zemljišta kontaminiranog ugljovodonicima naftnog porekla na toplani Novi Beograd. Brem Group.
- Wang, F., Sun, H., Ren, X., Liu, Y., Zhu, H., Zhang, P. & Ren, C. (2017). Effects of humic acid and heavy metals on the sorption of polar and apolar organic pollutants onto biochars. *Environmental Pollution*, 231, 229-236.
- Wang, Q., Wang, C., Hou, L., Lv, B. & Wang, C. (2018). Pollution data analysis and characteristics of volatile organic compounds in the environment. *E3S Web of Conferences*, 38, 01004.
- Wang, S., Gao, Z., Zhang, Y., Zhang, H., Wu, Z., Jiang, B., Liu, Y. & Dong, H. (2021). Source and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil–Ginger System in the Jing River Basin of Shandong Province, North China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 6749.
- Wershaw, R. L. (2004). Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humification. Scientific Investigations Report 2004-5121. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- WHO. (2010). WHO Human Health Risk Assessment Toolkit: Chemical Hazards.
- WHO. (2017). Water, Sanitation, Hygiene and Health Team, Guidelines for drinking-water quality, (4th ed.), incorporating the 1<sup>st</sup> addendum.
- Wierzbicki, J., Stefaniak, K. (2015). Alluvial deposits as a subsoil and material for basic hydro-technical constructions. *Journal of Ecological Engineering*, 16 (5), 176–182.
- Woessner, W. W. & Poeter, E. P. (2020). Hydrogeological properties of earth materials and principles of groundwater flow. The Groundwater project, Guelph, Ontario, Canada, 205.
- Yadav, R. & Pandey, P. (2018). A Review on Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Fate and Distribution. *International Journal of Plant and Environment*, 4 (2), 14-26.
- Yang, S., Geb, W., Chena, H. & Xuc, W. (2019). Investigation of soil and groundwater environment in urban area during post-industrial era: A case study of brownfield in Zhenjiang, Jiangsu Province, China. *China Geology*, 4, 501–511.

Yeager, R., Riggs, D. W., DeJarnett, N., Srivastava, S., Lorkiewicz, P., Xie, Z., Krivokhizhina, T., Keith, R. J., Srivastava, S., Browning, M. H. E. M., Zafar, N., Krishnasamy, S., DeFilippis, A., Turner, J., Rai, S. N. & Bhatnagar, A. (2020). Association between residential greenness and exposure to volatile organic compounds. *Science of the Total Environment*, 707, 135435.

Yesilonis, I. D., Pouyat, R. V. & Neerchal, N. K. (2008). Spatial Distribution of Metals in Soils in Baltimore, Maryland: Role of Native Parent Material, Proximity to Major Roads, Housing Age and Screening Guidelines. *Environmental Pollution*, 156, 723–731.

Yu, S., Lee, P.-K. & Hwang, S.-I. (2015). Groundwater contamination with volatile organic compounds in urban and industrial areas: analysis of co-occurrence and land use effects. *Environmental Earth Sciences*, 74, 3661–3677.

Zahra, A., Hashmi, M. Z., Malik, R. N. & Ahmed, Z. (2014). Enrichment and Geo-Accumulation of Trace Metals and Risk Assessment of Sediments of the Kurang Nallah-Feeding Tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 470–471, 925–933.

Zhang, D., Duan, D., Huang, Y., Yang, Yu. & Ran, Y. (2017). Composition and structure of natural organic matter through advanced nuclear magnetic resonance techniques. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 4 (8).

Zhang, Z., Teng, Y., Guo, G., Li, F. & Zhang, C. (2016). Risk assessment of BTEX in the groundwater of Songyuan region of Songhua River in China. *Water Supply*, 16, 135–143.

Zheng, Y.-M., Chen, T.-B. & He, J. Z. (2008). Multivariate Geostatistical Analysis of Heavy Metals in Topsoils from Beijing, China. *Journal of Soils and Sediments*, 8, 51–58.

## BIOGRAFIJA

Sandra (Sretko) Bulatović rođena je 22. 08. 1990. godine u Beranama, Crna Gora. Osnovnu školu i gimnaziju je završila u Rožajama, Crna Gora. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2009. godine kao redovan student na odseku za biohemiju. Diplomirala je u septembru 2013. godine sa prosečnom ocenom 8,65, sa završnim radom pod naslovom „Izolovanje i karakterizacija bakterija iz aktivnog mulja postrojenja za preradu industrijskih otpadnih voda”. Master studije, na istom fakultetu, završila je u septembru 2014. godine, sa prosečnom ocenom 9,60 i odbranila master rad pod naslovom „Određivanje bioremedijacionog potencijala i molekulska identifikacija nekih bakterijskih sojeva koji razgrađuju naftne frakcije”. Iste godine upisala je doktorske akademske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program – doktor biohemijskih nauka.

Od decembra 2014. do aprila 2015. godine bila je stažista u zavodu za laboratorijsku dijagnostiku *Hexalab*. Od decembra 2016. do januara 2020. godine bila je zaposlena u Istraživačko razvojnom centru *Alfatek* d.o.o. na projektu III44006 finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja. U martu 2018. godine stiče zvanje istraživač pripravnik. Od januara 2020. do jula 2021. godine bila je zaposlena na Elektronskom fakultetu Univerziteta u Nišu. 29. 06. 2021. godine stiče zvanje istraživač saradnik. Od jula 2021. godine zaposlena je kao zdravstveni saradnik na Institutu za virusologiju, vakcine i serume *Torlak*.

## Objavljeni naučni radovi i saopštenja koji čine deo doktorske disertacije

Sandra S. Bulatović je do sada prezentovala rezultate svog naučno-istraživaškog rada koji čine deo doktorske disertacije u tri rada koji se nalaze u sledećim kategorijama: rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (kategorija M21), dva rada u međunarodnom časopisima (kategorija M23), kao i u šest saopštenja na skupovima međunarodnog značaja (kategorije M33, M34).

### Radovi u časopisima međunarodnog značaja

#### Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. **Bulatović, S.**, Ilić, M., Šolević Knudsen, T., Milić, J., Pucarević, M., Jovančićević, B., Vrvic, M. M. (2021). Evaluation of potential human health risks from exposure to volatile organic compounds in contaminated urban groundwater in the Sava river aquifer, Belgrade, Serbia. *Environmental Geochemistry and Health* (<https://doi.org/10.1007/s10653-021-01119-2>) (Environmental Sciences (81/274); IF<sub>2020</sub> = 4,609).

#### Dva rada u međunarodnim časopisima (M23):

1. **Bulatović, S.**, Marić, N., Šolević Knudsen, T., Avdalović, J., Ilić, M., Jovančićević, B., Vrvic, M. M. (2020). Bioremediation of groundwater contaminated with petroleum hydrocarbons applied at a site in Belgrade (Serbia). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 85: 1067-1081 (<https://doi.org/10.2298/JSC191023003B>) (Chemistry, Multidisciplinary (141/178); IF<sub>2020</sub> = 1,240).
2. Dević, G., Ilić, M., Zildzović, S., Avdalović, J., Miletić, S., **Bulatović, S.**, Vrvic, M. M. (2020). Investigation of potentially toxic elements in urban sediments in Belgrade, Serbia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 55: 765-775 (<https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1741999>) (Environmental Sciences (187/274); IF<sub>2020</sub> = 2,269).

### Saopštenja sa međunarodnih skupova

#### Saopštenje na naučnom skupu međunarodnog značaja štampano u celini (M33)

1. Šolević Knudsen, T., Ilić, M., Miletić, S., **Bulatović, S.**, Vrvic, M. M. (2021). Characterization of oil pollutants in soil and sediments in the vicinity of a heating plant-alluvial sediments of the Sava river, Belgrade, Serbia. 2<sup>nd</sup> International Conference - The Holistic Approach to Environment, Virtual Conference, 28. May, 2021.

#### Saopštenja na naučnim skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34)

1. Ilić, M., **Bulatović, S.**, Šolević Knudsen, T., Milić, J., Avdalović, J., Miletić, S., Vrvic, M. M. (2017). Oil Pollutants in Alluvial Sediments of the Sava River, Serbia. 18<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry - EMEC 18: Chemistry Toward in Infinite Environment; Book of Abstracts, Porto, Portugal, 26. - 29. November, 2017.



2. Dević, G., **Bulatović, S.**, Ilić, M., Miletić, S., Milić, J., Avdalović, J., Vrvic, M. M. (2017). Soil risk assessment of heavy metal contamination in urban area: Belgrade, Serbia. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Congress: Engineering, Environment and Materials in Processing Industry (EEM); Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, 15. - 17. March, 2017.
3. Ilić, M., **Bulatović, S.**, Šolević Knudsen, T., Milić, J., Miletić, S., Avdalović, J., Dević, G. (2018). Petroleum pollution of alluvial sediments near Sava river. SETAC Europe 28<sup>th</sup> Annual Meeting, Rome, Italy, 13. - 17. May, 2018.
4. **Bulatović, S.**, Miletić, S., Ilić, M., Šolević Knudsen, T. (2018). Composition and distribution of saturated hydrocarbons in the vicinity of a heating plant in New Belgrade - alluvial sediments of the Sava River, Serbia. 19<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry - EMEC 19: Chemistry Toward in Infinite Environment, Royat, France, 3. - 6. December, 2018.
5. Šolević Knudsen, T., **Bulatović, S.**, Miletić, S., Ilić, M. (2019). Sedimentary record of oil pollutant saturated biomarkers in alluvial sediments of the Sava river. 20<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry - EMEC 20: Chemistry Toward in Infinite Environment, Lodz, Poland, 2. - 5. December, 2019.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Сандра С. Булатовић

Број индекса: ДБ 04/2014

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Полутанти нафтног типа и тешки метали као индикатори антропогеног утицаја на аквифер реке Саве у близини термоенергетског постројења на Новом Београду**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 22. 06. 2022.

*Сандра С. Булатовић*

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Сандра С. Булатовић

Број индекса: ДБ 04/2014

Студијски програм: Биохемија

Наслов рада: Полутанти нафтног типа и тешки метали као индикатори антропогеног утицаја на аквифер реке Саве у близини термоенергетског постројења на Новом Београду

Ментор: др Бранимир Јованчићевић, редовни професор Универзитета у Београду - Хемијски факултет;

др Мила Улић, виши научни сарадник Универзитета у Београду - Институт за хемију, технологију и металургију, Институт од националног значаја за Републику Србију

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, 22. 06. 2022.

Потпис аутора

Сандра С. Булатовић

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић” да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Полутанти нафтног типа и тешки метали као индикатори антропогеног утицаја на аквифер реке Саве у близини термоенергетског постројења на Новом Београду**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 22.06. 2022.

Потпис аутора

Сандра С. Бунардонт

**1. Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

**2. Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

**3. Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

**4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

**5. Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

**6. Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.