

PROCENA ZAGAĐENJA REČNIH SEDIMENATA TOKSIČNIM ELEMENTIMA PRIMENOM FAKTORA KONTAMINACIJE I STATISTIČKIH METODA

Dr Sanja Sakan¹, Dr Dragana Đorđević²

NU IHTM-Centar za hemiju, Univerzitet u Beogradu

Doc. dr Nenad Sakan³

Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu

Apstrakt: Da bi se mogao pratiti uticaj zagađenog rečnog sedimenta na životnu sredinu i zdravlje ljudi veoma su važne informacije o poreklu toksičnih elemenata (geohemijsko ili antropogeno), njihovoj varijabilnosti i potencijalnom ekološkom riziku. Istraživanje u ovom radu je sprovedeno sa ciljem procene i kvantifikovanja kontaminacije, kao i procene rizika od zagađenja određenim elementima (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V i Zn) u rečnim sedimentima u Srbiji. Procena kontaminacije je izvedena određivanjem ukupnog sadržaja i definisanjem fonskog sadržaja elemenata u sedimentu, kao i računanjem faktora kontaminacije. Rezultati primene statističkih metoda ukazuju na antropogeno poreklo Pb, Zn, Cd, As, Ni i Cu, dok su Fe, V, Mn, Co i Cr mešovitog porekla (litogeni i antropogeni izvori). Najviše kontaminirani rečni sistemi su Ibar, Pek, Zapadna Morava i Velika Morava. Rezultati pokazuju da u slivovima ovih reka postoje značajni izvori teških metala, uglavnom industrija i rudarski baseni.

Ključne reči: *zagađenje, toksični elementi, rečni sediment, faktori kontaminacije, statističke metode.*

UVOD

Sedimenti u površinskim vodama su najugroženiji od različitih oblika zagađenja, uključujući i toksične elemente, najviše zbog gradskih i industrijskih otpadnih voda (Chabukdhara i Nema, 2012). Sedimenti se sastoje od neorganskih i organskih čestica i imaju složene fizičke, hemijske i biološke

¹ Dr Sanja Sakan, doktor hemijskih nauka, NU IHTM-Centar za hemiju, Univerzitetu Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija, e-mail: ssakan@chem.bg.ac.rs; sanjasakan@yahoo.com; Tel: + 381 11 3336 801

² Dr Dragana Đorđević, doktor hemijskih nauka, NU IHTM-Centar za hemiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija.

³ Dr Nenad Sakan, doktor fizičkih nauka, Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu, Pregrevica 118, 11081 Beograd, Srbija, Nezavisni univerzitet Banja Luka, Veljka Mladenovića 12e, 78000 Banja Luka.

karakteristike. Oni mogu da vezuju neke elemente i koncentracija elemenata u sedimentu može da bude mnogo puta veća nego u vodi (Kalantzi i dr. 2013).

Kontaminacija metalima u površinskim sedimentima može direktno da utiče na kvalitet vode reke, što može da ima uticaj na osetljive najniže nivoe članova lanaca ishrane i na kraju po ljudsko zdravlje (Kabir i dr. 2011). U cilju identifikacije problema zagađenja, antropogene doprinose treba razlikovati od prirodnih izvora elemenata. Geohemijski pristupi, kao što je određivanje faktora obogaćenja (EF) i drugih geohemijskih indeksa, uspešno se koriste za procenu uticaja aktivnosti čoveka na zagađivanje sedimenata (Chabukdhara i Nema 2012).

U ovom istraživanju, procena nivoa zagađenja metalima i mogući izvori zagađivanja u odnosu na fonski sadržaj je izvedena za rečne sedimente u Srbiji. Glavni ciljevi su bili: (1) da se odredi ukupan sadržaj As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V i Zn; (2) računanje faktora obogaćenja, indeksa geoakumulacije, ekološkog faktora rizika, indeksa ekološkog rizika, i indeksa zagađenja u cilju procene antropogenog unosa elemenata i procene stanje zagađenja na ispitivanim lokalitetima; i (3) identifikovanje glavnih izvora toksičnih elemenata.

1. MATERIJALI METODE

1.1. Ispitivani lokalitet

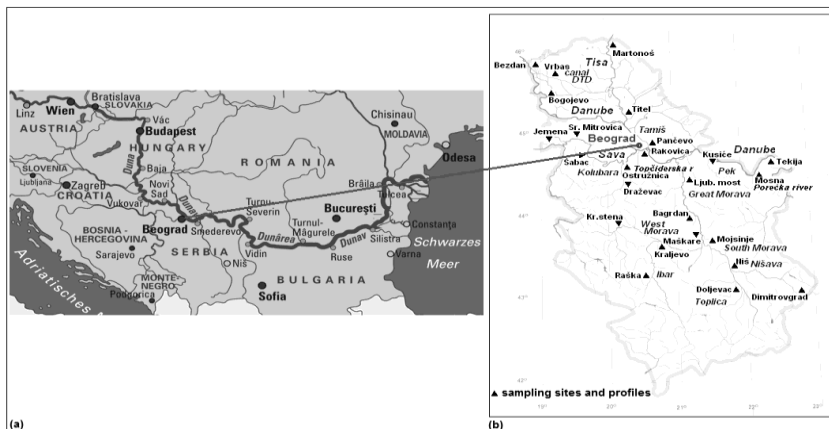
Najveće i najznačajnije reke koje protiču kroz Srbiju su: Dunav, Sava, Velika Morava, Zapadna Morava, Južna Morava, Tisa, Ibar, Drina, Timok, Nišava, Tamiš i Begej. Dunav je najvažnija i druga po veličini reka u Evropi, koja protiče kroz više država nego bilo koja druga reka na svetu - Nemačku, Austriju, Slovačku, Mađarsku, Hrvatsku, Srbiju, Rumuniju, Bugarsku, Ukrajinu i Moldaviju. Na svom putu od Švarcvalda (Nemačka) do ušća u Crno more (Rumunija i Ukrajina), reka Dunav prolazi kroz deset država. Glavne pritoke Dunava su: Drava, Sava i Drina na zapadu, Morava na jugu, Tisa, Tamiš, Moris i Timok na severu i istoku.

Reka Sava je najveća pritoka Dunava. Svojom ukupnom dužinom od 944 kilometara i slivom od 97.713 km², reka Sava povezuje četiri zemlje i više od 8 miliona ljudi koji žive na ovom području. Reka Tisa je jedna od značajnih pritoka Dunava i njena ukupna dužina je 977 kilometara. Izvor reke Tise je u Ukrajini, u zapadnim Karpatima, i ona nastaje spajanjem Crne Tise na nadmorskoj visini od 960 metara, i Bele Tise na nadmorskoj visini od 1.700 metara. Reka Tisa protiče kroz Ukrajinu, Slovačku, Rumuniju, Mađarsku i Srbiju.

1.2. Opis lokaliteta na kojima su uzeti uzorci

Prekogranično zagađenje ukazuje na potrebu da se odrede zagađivači u vodi i sedimentima u svim zemljama duž toka reke. Zbog toga, za ovo istraživanje je uzeto 35 uzoraka rečnog sedimenta iz glavnih reka u Srbiji: Dunava (sliv Crnog mora), Save (dunavski sliv), Tise (dunavski sliv), Ibra (sliv Zapadne Morave), Velike Morave (dunavski slivi), Zapadne Morave (sliv Velike Morave), Južne Morave (sliv Velike Morave), Nišave (sliv Južne

Morave), Tamiša (dunavski sliv), kanala DTD (sliv Dunava), Topčiderske reke (sliv Save), Porečke reke (dunavski sliv), Kolubare (sliv Save), Peka (dunavski sliv) i Toplice (sliv Južne Morave). Kod većih reka, uzorkovanje je obavljeno na više lokacija (Slika 1 i Tabela 1).



Slika 1. Sliv Dunava i lokacije na kojima su uzeti uzorci.

Uzorci sedimenta su čuvani na 4° C u cilju sprečavanja promena u hemijskom sastavu sedimenta. Sadržaj mikro- i makro elemenata određen je u granulometrijskoj frakciji <math><63\mu\text{m}</math> uzorka sedimenta sa dna, nakon sušenja uzoraka na sobnoj temperaturi od osam dana.⁴

1.3. Analitičke metode i određivanje sadržaja elemenata

U ovom radu, ukupan sadržaj elemenata u sedimentima je određen razaranjem veoma jakim kiselinama: $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$. Mikrotalсна digestija je izvedena u digestoru Ethos 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italy. U ovom istraživanju, u svakom uzorku je određen sadržaj sledećih elemenata: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V i Zn. Dobijeni rezultati u radu su izraženi u mg kg^{-1} suvog uzorka. Analitičko određivanje sadržaja ispitivanih elemenata je izvedeno uz atomski emisijski spektrometar sa induktivno kuplovanom plazmom i CAP-6500 Duo (Termo Scientific, Velika Britanija).

Tabela 1. Ispitivani lokaliteti

Reka	Sliv	Uzorak
Dunav	Crno more	D1–D6
Sava	Dunav	S1–S4
Tisa	Dunav	T1–T9
Ibar	Zapadna Morava	I1, I2
Velika Morava	Dunav	V1, V2

⁴ Sakan i dr. 2011.

Zapadna Morava	Velika Morava	Z1, Z2
Južna Morava	Velika Morava	JM
Nišava	Južna Morava	N1, N2
Tamiš	Dunav	Ta
Kanal DTD	Dunav	DT
Topčiderska reka	Sava	Tr
Porečka reka	Dunav	Pr
Kolubara	Sava	Ko
Pek	Dunav	Pe
Toplica	Južna Morava	To

1.4. Procena zagađenosti sedimenta

Razne metode za kvantifikovanje stepena obogaćenja metalima u sedimentima se primenjuju u istraživanjima. U ovom radu, različiti indeksi su primenjeni za procenu stepena kontaminacije elementima u tragovima u rečnim sedimentima u Srbiji: Faktor obogaćenja (EF), Indeks geoakumulacije (I_{geo}), Ekološki faktor rizika (Er^1), Indeks ekološkog rizika (RI) i indeks zagađenja (PLI).

Faktor obogaćenja (EF): Jedan od pristupa u proceni "obogaćenosti" sedimenta teškim metalima (prirodno ili antropogeno) je računanje faktora obogaćenja za koncentracije metala koje su veće od fonskog sadržaja elemenata. Vrednost EF za teški metal u sedimentu može se izračunati pomoću sledeće formule:

$$EF = (M/Y)_{uzorak} / (M/Y)_{fonski\ sadržaj}$$

gde je:

- M - koncentracija ispitivanog elementa,
- Y - je koncentracija elementa za normalizaciju. Iako EF nije funkcija vremena, ovaj parametar prikazuje status i stepen zagađenja sedimentima ispitivanim elementom.⁵

Index geoakumulacije (I_{geo}): Index geoakumulacije, koji je počeo prvi da koristi Müller⁶, bio je u širokoj upotrebi za praćenje stepena zagađenja u kopnenim, rečnim i morskim sredinama. Igeo nekog elementa može se računati primenom sledeće formule⁷:

$$I_{geo} = \log_2[C_{metal} / 1.5 C_{metal(control)}], \text{ gde je:}$$

- C_{metal} koncentracija teškog metala u potencijalno kontaminiranom sedimentu,
- $C_{metal(control)}$ koncentracija metala u nezagađenom uzorku ili kontrolnom.

⁵ Ruzhong et al. 2010.

⁶ Müller, 1979.

⁷ Asaah and Abimbola, 2005; Mediola et. al. 2008.

- Faktor 1.5 se uvodi da bi se minimizirao efekat mogućih varijacija u fonskom sadržaju, što može biti posledica varijacija u litogenom sastavu sedimenta.⁸

Ekološki faktor rizika (Er^i): Ekološki faktor rizika kvantitativno prikazuje potencijalni ekološki rizik od navedenog kontaminanta, što je prikazano u radu Hakanson (1980). Ovaj faktor se računa primenom formule:

$$Er^i = Tr^i \cdot C_f^i$$

gde je:

- Tr^i „toxic-response“ – faktor za dati element (za Hg, Cd, As, Cr i Zn, iznosi 40, 30, 10, 2 i 1; i 5 za Pb, Cu i Ni⁹,
- C_f^i - je faktor kontaminacije.

Indeks ekološkog rizika (RI): Indeks ekološkog rizika¹⁰ se definiše kao suma promena koje se dešavaju vezano za metale u odnosu na fonski sadržaj i ekološki faktor rizika. Matematički, vrednost RI može biti prikazana kao:

$$RI = \sum (T_i \times C_i / C_0), \text{ gde je:}$$

- T_i „toxic-response“ – faktor za dati element,
- C_i - sadržaj metala u sedimentu,
- C_0 - regionalni fonski sadržaj za dati element.

Indeks zagađenja (PLI): Tomlinson i dr.¹¹ je uveo koncept indeksa zagađenja za procenu zagađenosti sedimenta teškim metalima. PLI za pojedinačna mesta je n ti koren od broja (n) pomnoženih faktora kontaminacije:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

Ovaj indeks omogućava jednostavnu procenu stepena zagađenja teškim metalima.

1.5. Statistička analiza

Multivarijantna komponenta analiza (PCA) je primenjena za analizu podataka u ovom radu. Statistička analiza je izvedena primenom SPSS 11.0 na normalizovani set podataka.

2. REZULTATI I DISKUSIJA

2.1. Provera tačnosti analitičke metode

Tačnost i preciznost dobijenih rezultata je proverena analiziranjem standardnog referentnog materijala (BCR standardni materijali, 143R and 146R). Dobijeni rezultati pokazuju dobro slaganje između sertifikovanih i dobijenih vrednosti. Prinos je bio zadovoljavajući i kretao se u intervalu 80-120%, što je u skladu sa podacima iz literature.¹² Preciznost je izražena kao

⁸ Mediola et al. 2008.

⁹ Yang et. al. 2009.

¹⁰ Hakanson, 1980; Yang et al, 2009.

¹¹ Tomlinson i dr. 1980.

¹² Chang i dr. 2009.

relativna standardna devijacija. Relativna standardna devijacija srednjih vrednosti dva merenja je bila manja od 4% (from 0.03 to 3.80%) za sve određivane elemente.

2.2. Deskriptivna statistička analiza sadržaja elemenata u sedimentu

Rezultati deskriptivne statističke analize (minimum i maksimum, kao i srednja vrednost i standardna devijacija) primenjene na ukupan sadržaj svih određivanih elemenata u ispitivanim rečnim sedimentima je prikazana u Tab.2.

Tabela 2. Ukupan sadržaj elemenata u različitim rečnim sedimentima. (mg kg⁻¹)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Min	0.29	1.28	8.22	59.8	11.5	24556	648	33.2	57.8	60.4	66.6
Max	8.89	10.5	36.2	230	870	62800	3688	274	318	149	1095
Mean	1.42	4.82	21.97	113	78.5	44177	1399	77.8	132	111	353
SD	1.44	2.08	6.63	41.0	141	7200	556	58.5	51.0	18.4	232
Median	0.80	4.69	21.5	102	47.9	45780	1352	46.3	124	111	330

Redosled ukupnog sadržaja određivanih elemenata je bio: Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > V > Co > Cd > As (ako se ne uzimaju u obzir Fe i Mn). Neki od elemenata imaju velike razlike između minimalnih i maksimalnih vrednosti sadržaja, što ukazuje da distribucija elemenata nije uniformna, kao i da postoje značajni antropogeni izvori pojedinih elemenata.

2.3. Računanje stepena zagađenja i određivanje kategorije rizika

Procena stepena kontaminiranosti ispitivanih rečnih sedimenta je izvedena uz primenu: EF, Igeo, Er, RI, iPLI. U tabelama 3 i 4 su prikazani stepeni kontaminacije i ekološkog rizika bazirani na izračunatim faktorima. Na osnovu vrednosti indeksa zagađenja, kontaminacija može biti klasifikovana kao: zagađenje postoji, ako je PLI > 1 i zagađenje ne postoji, ako je PLI < 1 (Varol 2011). Sadržaj elemenata u kanalu DTD (stanica u Vrbasu) je odabran kao fonski sadržaj elemenata u ovom istraživanju, zato što na ispitivanom lokalitetu ne postoje značajni antropogeni izvori toksičnih elemenata, a uzorci sedimenta su po geohemijskom sastavu slični ostalim ispitivanim uzorcima rečnog sedimenta. Vrednosti fonskog sadržaja u ovom istraživanju su (u mg kg⁻¹): 1.28 (Cd), 11.5 (Cu), 8.22 (Co), 648 (Mn), 62.1 (Cr), 34.7 (Ni), 57.8 (Pb), 66.6 (Zn), 60.4 (V), 24556 (Fe) i 360323 (Al). Kao fonski sadržaj za As je korišćen sadržaj As u Zemljinoj kori: 1.7 mg kg⁻¹, zbog povećanog sadržaja ovog elementa u fonskom uzorku.¹³

¹³ Wedepohl, 1995.

Table 3. Kvantifikovanje vrednosti Faktora obogaćenja i Indeksa geoakumulacije

Faktor obogaćenja (EF)		Indeks geoakumulacije (I _{geo})	
Vrednost	Kategorija	Vrednost	Kategorija
EF < 1	Nema zagađenja	I _{geo} < 0	nezagađeno (class 0)
1 ≤ EF ≤ 3	Slabo	0 ≤ I _{geo} < 1	nezagađeno/umereno (class 1)
3 ≤ EF ≤ 5	Umereno	1 ≤ I _{geo} < 2	Umereno (class 2)
5 ≤ EF ≤ 10	Umereno jako	2 ≤ I _{geo} < 3	Umereno/jako (class 3)
10 ≤ EF ≤ 25	Jako	3 ≤ I _{geo} < 4	Jako (class 4)
25 ≤ EF ≤ 50	Veoma jako	4 ≤ I _{geo} < 5	Jako/ekstremno (class 5)
EF > 50	Ekstremno jako	I _{geo} ≥ 5	Ekstremno (class 6)

Kao element za normalizaciju podataka je korišćen aluminijum. Ovaj element je odabran iz razloga što je aluminijum konzervativni element i jedan od glavnih konstituenata minerala gline, što je detaljno opisano u literaturi.¹⁴

Tabela 4. Stepeni Ekološkog faktora rizika i Indeksa ekološkog rizika

Ekološki faktor rizika (Er ^d)		Indeks ekološkog rizika (RI)	
Vrednost	Kategorija rizika	Vrednost	Kategorija rizika
Er < 40	Slab	RI < 150	Slab
40 ≤ Er < 80	Umeren	150 ≤ RI < 300	Umeren
80 ≤ Er < 160	Znatan	300 ≤ RI < 600	Znatan
160 ≤ Er < 320	Veliki	RI ≥ 600	Veoma veliki
Er ≥ 320	Veoma veliki	/	/

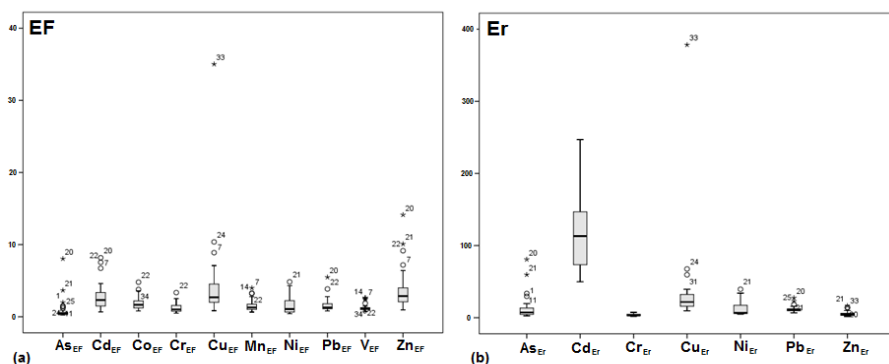
Sadržaj svih ispitivanih elemenata je bio veći nego njihov određeni fonski sadržaj u sedimentu, što ukazuje na postojanje antropogenih izvora u rečnim slivovima.

Faktor obogaćenja (EF)

Vrednost faktora obogaćenja je interpretirana u skladu sa preporučenim tumačenjem u radu Acevedo-Figueroa i dr. (2006) (Tabela 3). Faktor je računat pojedinačno za sve ispitivane lokalitete (Slika 2a). U rečnim sedimentima u Srbiji je pokazan različit stepen obogaćenosti teškim metalima. Uopšteno, srednji sadržaj vrednosti EF faktora je bio: Cu > Zn > Cd > Co > Pb > Ni > Mn > Cr > As. U skladu sa kategorijama zagađenja, pokazano je da je obogaćenost Cu, Zn i Cd u sedimentima bila velika. Sa aspekta zagađenosti, EF vrednost za Cu u reci Pek (35.03) je bila najveća među svim elementima u ispitivanim sedimentima, ukazujući na značajnu

¹⁴ Rubio et al. 2000.

kontaminaciju na datom lokalitetu. Pokazan je značajan antropogeni doprinos i drugih elemenata u sedimentu, uglavnom u uzorcima sedimenata reke Ibar (I1, I2), Velike Morave (V1), Zapadne Morave (Z1) i Tise (T7).



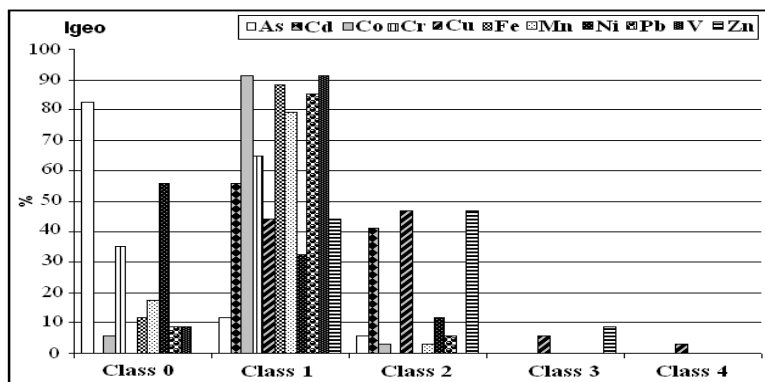
Slika 2. Vrednosti faktora EF (a) i Er (b) za ispitivane elemente.

Ekološki faktor rizika (Erⁱ)

Rezultati računanja ekološkog faktora rizika su prikazani na Slici 2b. Ekološki faktor rizika varira u zavisnosti od ispitivanog elementa u sedimentu, kao i u različim sredinama. Dobijeni rezultati ukazuju da elementi vezani za rečni sediment predstavljaju ekološki rizik u ispitivanim sredinama.

Vrednosti faktora ekološkog rizika za Cr, Ni, Pb, Zn i As su bile niže od 40 (osim za As na dve lokacije u reci Ibar), što ukazuje na slab ekološki rizik tih elemenata u najvećim rekama u Srbiji. Među ispitivanim elementima, Cd i Cu predstavljaju veći ekološki rizik u odnosu na druge elemente, zbog većih vrednosti njihovih koeficijenata. Srednja vrednost faktora ekološkog rizika za Cd je bila veća od 80, ukazujući da Cd predstavlja znatan ekološki rizik za okolnu sredinu. Najveća vrednost Erⁱ je uočena za Cu u sedimentu reke Pek, što ukazuje na veoma veliki i značajan ekološki rizik na tom lokalitetu.

Indeks geoakumulacije (Igeo)



Slika 3. Igeo vrednosti za ispitivane elemente.

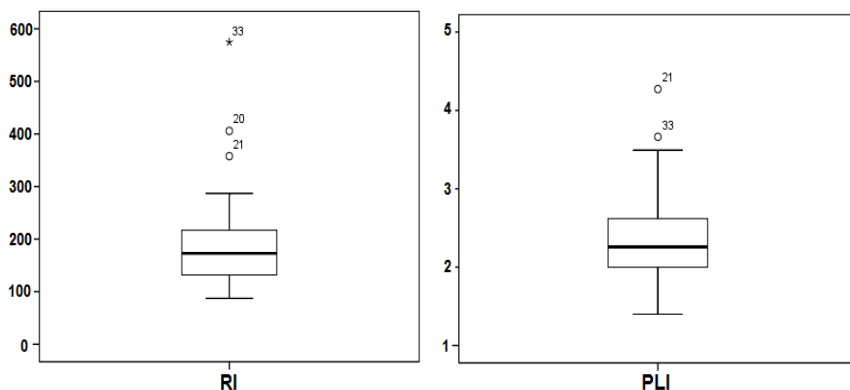
Müller (1979) je uveo sedam stepeni ili klasa zagađenosti sedimenata baziranih na povećanju numeričke vrednosti Igeo indeksa (Tabela 3). Najveći broj uzoraka i elemenata pripada Klasi 1 (Slika 3), tj. nezagađen do umereno zagađen sediment (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i V), Klasa 2 (Cd, Cu, Zn, Cd i Pb u nekim uzorcima), Klasa 3 (Cu u reci Pek i Zapadnoj Moravi 1 i Zn u uzorcima Ibar 1, Ibar 2 i Pek) i najveća vrednost za Igeo – 3.92 je uočena u sedimentu reke Pek za Cu (Klasa 4, jako zagađen).

Ovi rezultati ukazuju da su najveći zagađivači u ispitivanim rekama Cu i Zn, kao i Cd. Ovi zaključci su u skladu sa rezultatima dobijenim analizom EF vrednosti. Negativne Igeo vrednosti, uglavnom za As, Cr i Ni su rezultat niskog nivoa kontaminacije u pojedinim uzorcima sedimenta.

Indeks ekološkog rizika (RI)

Indeks ekološkog rizika je računat kao suma ekoloških faktora rizika. Kategorije i vrednosti RI su prikazane u Tabeli 4 i na Slici 4.

Vrednosti RI u analiziranim uzorcima su u najvećem broju uzoraka bile manje od 300, što ukazuje da sedimenti u ispitivanim rekama predstavljaju slab do umeren ekološki rizik po okolnu sredinu, vezano za ispitivane elemente. Međutim, u tri uzorka od 34 (dva uzorka sedimenta iz Ibra i jedan iz Peka), RI vrednosti su bile veće (od 300 do 600), što ukazuje na veliki ekološki rizik od kontaminacije teškim metalima.



Slika 4. RI i PLI u ispitivanim rečnim sedimentima.

Određivanje procentnog doprinosa pojedinačnih elemenata ukupnom ekološkom riziku je ukazalo da najveći doprinos ukupnom riziku potiče od veoma toksičnog elementa, Cd. S obzirom da je zagađenje kadmijumom uglavnom rezultat dugogodišnje akumulacije, moguće je zaključiti da postoji veliki potencijalni rizik za ekosistem i zdravlje ljudi u ovom regionu kada je u pitanju zagađivanje ovim elementom (Gao i dr. 2013).

Indeks zagađenja (PLI)

Na Slici 4 su prikazane vrednosti indeksa zagađenja za ispitivane elemente. Vrednosti za PLI variraju od 1.4 do 4.27 u ispitivanim sedimentima, što ukazuje da postoji zagađenje. Najveće PLI vrednosti su uočene u sledećim sedimentima: 4.27 (Ibar), 3.66 (Pek), 3.49 (Zapadna Morava) and 3.33 (Velika

Morava). Obzirom da su ove vrednosti veće od 3, moguće je zaključiti da su ispitivani rečni sistemi značajno zagađeni, što je indikacija izuzetno visokih sadržaja toksičnih elemenata u sedimentu.

Velike vrednosti PLI, ali manje od 3 su uočene u sledećim sedimentima: Tisa (PLI od 2.00 do 2.67); Sava (PLI vrednosti oko 2.20) i Velika Morava (PLI vrednosti oko 2.86). Na drugim lokalitetima PLI vrednosti su bile oko 1 i 2, tako da ih je moguće klasifikovati kao umereno zagađene.

2.4. Teški metali i grupisanje uzoraka primenom Multivarijantne komponentne analize (PCA)

Rezultati PCA analize nakon izvedene Varimax rotacije su prikazani u Tabeli 5, kao "factor loadings"i na Slici 5 (R i Q mod). Prva komponenta (PC1), karakteriše 60.86 % ispitivanih sedimenata, i uključuje Fe, Mn, Co, Cr i V. Druga komponenta (PC2), sa doprinosom od 15.67 %, opisuje asocijacije između As, Pb, Zn, Cd i Ni. PC3, treća komponenta sa doprinosom od 10.58 % uključuje Cu.

Tabela 5. Multivarijantna komponentalna analiza

	PC1	PC2	PC3
As		0.906	
Fe	0.933		
Mn	0.778		
Co	0.933		
Cr	0.862		
Pb	0.590	0.720	
Zn		0.774	
Cd	0.596	0.624	
Ni	0.579	0.630	
Cu			0.893
V	0.911		
Eigen vrednosti	6.694	1.724	1.164
% Ukupne varijanse	60.855	15.669	10.578
Kumulativni % varijante	60.855	76.525	87.103

Dobijeni rezultati ukazuju da su elementi koji imaju slično poreklo: (1) Fe, V, Mn, Co i Cr; (2) Pb, Zn, Cd, As i Ni i (3) Cu. Uočeno je da je poreklo Cu drugačije u odnosu na ostale elemente.

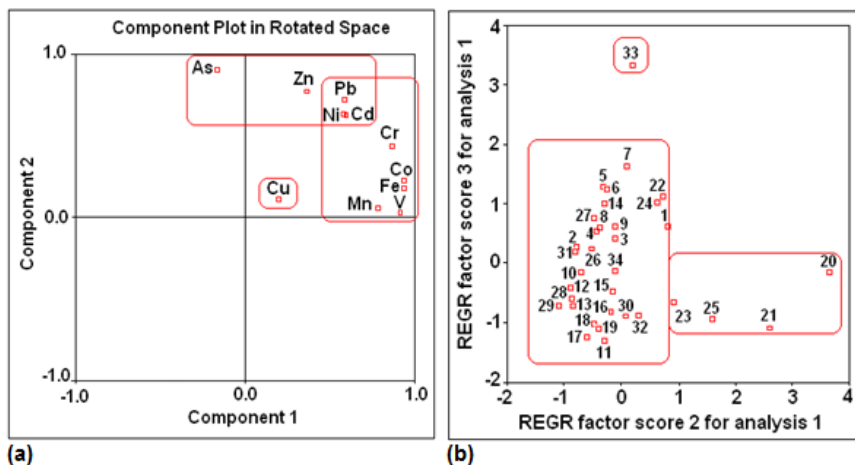
Fe, V, Mn, Co i Cr imaju kombinovane izvore, odnosno ovi elementi potiču iz litogenih i antropogenih izvora. Gvožđe je po svom sadržaju značajno zastupljeno u Zemljinoj kori, ali su izračunati faktori kontaminacije ukazali i na postojanje antropogenih izvora ovog elementa na ispitivanim lokalitetima. Takođe, uočeno je obogaćenje u sadržaju Mn na nekim lokalitetima. Cr je uopšteno marker zagađenja koje potiče iz metalne industrije i industrije boja, sadržaj V je najviše pod uticajem antropogenih aktivnosti, ako što su rudarstvo i poljoprivreda, a Co može da potiče iz industrije boja, kao posledica primene

đubriva i drugih agrohemijjskih proizvoda. Nizak sadržaj V, Co i Cr u ispitivanim sedimentima, kao i vrednosti izračunatih faktora kontaminacije koje ukazuju na neznatno zagađenje, potvrđuju pretpostavku o mešovitom poreklu Fe, V, Mn, Co i Cr na ispitivanom lokalitetu.

Pb, Zn, Cd, As i Ni uglavnom potiču iz antropogenih izvora. Značajni antropogeni izvori ovih elemenata su rudarski i topioničarski kompleksi u Srbiji. Rudarski kompleks Trepča je dominantan izvor olova i cinka. Pored rudarstva, antropogeni izvori ovih elemenata mogu biti i direktni ispusti vode iz tačkastih izvora, kao što su industrijski i urbani ispusti sa vodom u kojoj se nalaze metali i metaloidi. Zagađivanje često može biti poreklom od metalurgije ili biti posledica sagorevanja uglja. Đubriva i pesticidi koji sadrže As mogu takođe dovesti do povećanja sadržaja As. Ni je takođe uglavnom potiče od antropogenih aktivnosti, najviše iz industrijskih izvora (Gao i dr. 2013).

Bakar je uglavnom poreklom iz antropogenih izvora, najviše iz ispusta otpadnih voda iz metalne industrije. Značajan antropogeni izvor bakra je površinski kop u Majdanpeku. Ostali značajni izvori bakra mogu biti industrija, kao i sredstva koja se primenjuju u poljoprivredi.

Slika 5b prikazuje izdvojene tri grupe uzoraka: 20 (I1), 21 (I2), 22 (V1), 23 (V2) i 25 (Z2) - jedna grupa, 33 (Pe) - druga grupa, i ostali uzorci sedimenata su u trećoj grupi. Na Slici 5b su prikazani rezultati nastali primenom Q moda PCA analize. Uzorak sa oznakom 33 (reka Pek) predstavlja jedan od najzagađenijih uzoraka rečnog sedimenta među ispitivanim uzorcima. Doprinos Cu ukupnom zagađenju je najznačajniji u poređenju sa ostalim elementima u ovom uzorku sedimenta. U grupi uzoraka sedimenta sa oznakama 20, 21, 23 i 25 su uzorci sa značajnim zagađenjem u odnosu na druge umereno zagađene sedimente.



Slika 5. Rezultati PCA analize.

Rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju da su najzagađeniji sedimenti na ispitivanom lokalitetu Ibar i Pek. Pored ove dve reke, Velika Morava i Zapadna Morava su takođe značajno zagađeni rečni sistemi. Zagađenje ovih

reka je uglavnom uzrokovano permanentnim i akcidentnim zagađenjem iz industrije i rudnika koji se nalaze u slivovima ovih reka.

Jedan od glavnih industrijskih zagađivača reke Ibar je rudarski kompleks Trepča. Ovaj veliki rudarski kompleks je bio u funkciji dugo godina, a eksploatacija je vršena od 1925. godine. Od tada, pa sve do 2000. godine, vršeno je proizvodnja olova i cinka i jalovina koja sadrži ove elemente je odlagana. Ona i dalje ugrožava životnu sredinu i kao posledica toga, reka Ibar je značajno zagađena.¹⁵

Značajno zagađenje sedimenata iz Peka bakrom je najviše povezano sa rudarskim kompleksom Cu u Majdanpeku. U procesima tretmana rude bakra nastaje velika količina otpada i odlaže se jalovinana mestima u blizini gradova Bor i Majdanpek. Pored stalnog zagađivanja, akcidentno zagađenje značajno utiče na kvalitet vode i sedimenta u Peku. Jedan od akcidenta, naveden u dostupnoj literaturi je pucanje flotacione brane u Majdanpeku i Velikom Majdanu 2001. godine, što je izazvalo direktno i ozbiljno zagađenje reke Pek teškim metalima.

Uopšteno, rezultati dobijeni pomoću multivarijantne statističke analize su u skladu sa rezultatima dobijenim primenom računanja indeksa zagađenja. Reke u istoj kategoriji imaju isti izvor zagađenja i sličan stepen kontaminacije. Primenjene metoda se mogu koristiti za klasifikovanje sedimenata prema stepenu zagađenja, kao i za identifikovanje glavnih izvora toksičnih elemenata.

ZAKLJUČAK

Uticaj zagađenja toksičnim elementima na kvalitet rečnih sedimenata u Srbiji je izveden primenom različitih indeksa zagađenja. Identifikovanje izvora je izvedeno korišćenjem različitih analiza i dobijeni rezultati pokazuju da: (1) Fe, V, Mn, Co i Cr su poreklom iz litogenih i antropogenih izvora; (2) Pb, Zn, Cd, As i Ni uglavnom potiču iz antropogenih izvora i (3) Cu je uglavnom poreklom iz antropogenih izvora, najviše iz ispusta otpadnih voda iz metalne industrije.

Uočeno je zagađenje ispitivanim elementima, pre svega Zn, Cu i Cd. Cd i Cu predstavljaju veći ekološki rizik nego drugi elementi, zbog njihovog visokog koeficijenta toksičnosti. Potencijalni ekološki faktori rizika variraju između ispitivanih elemenata u sedimentima, kao i u različitim oblastima. Vrednosti indeksa zagađenja sugeriše da se stepen kontaminacije kreće od niske do veoma visoke. Najveće vrednosti indeksa zagađenja ukazuju na značajan doprinos elemenata iz antropogenih izvora u rečnim sedimentima iz Ibra, Peka, Zapadne Morave i Velike Morave. Značajne indeksi zagađenja su takođe uočeni u Tisi i Savi. Zagađenje ovih reka uglavnom je uzrokovano stalnim i akcidentnim zagađenjima iz industrijskih postrojenja i rudnika koji se nalaze u slivovima ovih reka. Značajan uticaj na zagađenje toksičnim elementima imaju rudarski kompleksi (uglavnom Trepča i Majdanpek).

Navedeni rezultati su potvrdili postojanje zagađenja toksičnim elementima u ispitivanim rečnim sedimentima. Izračunati indeksi zagađenja i primena statističkih metoda su veoma korisni za ekološku procenu rizika i praćenje zagađenja različitim elementima u sedimentu.

¹⁵ Rank i Klemmensen, 2003.

Zahvalnica

Ovo istraživanje je podržano od strane Ministarstva obrazovanja, nauke i tehnološkog razvoja Srbije, Projekti br. br 172001 i 43007. Pored toga, želimo da se zahvalimo Republičkom hidrometeorološkom zavodu Srbije za uzorcima sedimenta.

ASSESSMENT OF POLLUTION WITH TOXIC ELEMENTS IN RIVER SEDIMENTS BY CALCULATING FACTORS OF CONTAMINATION AND APPLICATION OF STATISTICAL METHODS

Sanja Sakan PhD, Dragana Đorđević PhD, Nenad Sakan PhD

Abstract: In order to effectively monitor the impact of polluted river sediments on the environment and human health are very important information about the origin of toxic elements (geochemical or anthropogenic), their variability and environmental risks associated with pollution. The research in this paper was conducted to assess and quantify contamination, as well as the assessment of risks from pollution with certain elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn) in river sediments in Serbia. Assessment of contamination was performed by determining the total content of the elements and defining of background content in the sediment, as well as calculating the pollution indexes. Results of multivariate analysis indicate anthropogenic origin of Pb, Zn, Cd, As, Ni and Cu, while Fe, V, Mn, Co and Cr have mixed origin (lithogenic and anthropogenic sources). The most contaminated river systems are Ibar, Pek, West Morava and Great Morava. The results show that in the basins of these rivers are important sources of heavy metals, mainly from industry and mining basin.

Keywords: *pollution, toxic elements, river sediments, pollution indices, statistical methods.*

LITERATURA

1. Acevedo-Figueroa, D., Jiménez, B.D., Rodríguez-Sierra, C.J. (2006): *Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico*. Environ. Pollut. 141, 336–342.
2. Asaah, A.V., Abimbola, A.F. (2005): *Heavy metal concentrations and distribution in surface soils of the Bassa Industrial Zone 1, Doula, Cameroon*. J. Sci. Engin. 31, 147–158.
3. Chabukdhara, M., Nema, A.K. (2012): *Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach*, Chemosphere 87, 945-953.
4. Chang, C.Y., Wang, C.F., Mui, D.T., Chiang, H.L. (2009): *Application of methods (sequential extraction procedures and high-pressure digestion method) to fly ash particles to determine the element constituents: a case study for BCR 176*. J. Hazard. Mater. 163, 578-587.
5. Gao, H., Bai, J., Xiao, R., Liu, P., Jiang, W., Wang, J. (2013): *Levels, sources and risk assessment of trace elements in wetland soils of a typical shallow freshwater lake, China*. Stoch. Env. Res. Risk A. 27, 275-284.
6. Hakanson, L. (1980): *Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach*. Water Res. 14, 975-1001.
7. Kabir, I., Lee, H., Kim, G., Jun, T. (2011): *Correlation assessment and monitoring of the potential pollutants in the surface sediments of Pyeongchang River*. Int. J. Sedim. Res. 26, 152-162.

8. Kalantzi, I., Shimmied, T.M., Pergantis, S.A., Papageorgiou, N., Black, K.D., Karakassis, I. (2013): *Heavy metals, trace elements and sediment geochemistry at four Mediterranean fish farms*. Sci. Total Environ. 444, 128-137.
9. Mediolla, L.L., Domingues, M.C.D., Sandoval, M.R.G. (2008): *Environmental Assessment of and Active Tailings Pile in the State of Mexico (Central Mexico)*. Res. J Environ. Sci. 2, 197–208.
10. Müller, G. (1979): *Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971*. Umschau 79, 778–783.
11. Rank, J., Klemmensen, B. (2003/2004): *Environmental management in Kosovo*, Heavy metal emission from Trepca. TekSam (Institut for Miljo, YTeknologjy og Samfund).
12. Rubio, B., Nombela, M.A., Vilas, F. (2000): *Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution*. Mar. Pollut. Bull. 40, 968-980.
13. Ruzhong, L., Kun, S., Yueying, L., Yong, S. (2010): *Assessment of heavy metal pollution in estuarine surface sediments of Tangxi river in Chaohu Lake basin*. Chinese Geogr. Sci. 20, 9-17.
14. Sakan, S.M., Đorđević, D.S., Dević, G., Relić, D., Anđelković, I., Đuričić, J. (2011): *A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis*. Microchem. J. 99, 492-502.
15. Tomlinson, D.C., Wilson, J.G., Harris, C.R, Jeffrey, D.W. (1980): *Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index*. Helgolander Mar. Res. 33, 566-575.
16. Varol, M. (2011): *Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris river (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques*, J. Hazard. Mater. 195, 355-364.
17. Wedepohl, K.H. (1995): *The composition of the continental crust*, Geochim. Cosmochim. Ac. 59, 1217–1232.
18. Yang, Z., Wang, Y., Shen, Z., Niu, J., Tang, Z. (2009): *Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China*. J. Hazard. Mater. 166, 1186-1194.