

SRPSKO DRUŠTVO ZA ZAŠTITU VODA

49. konferencija o aktuelnim temama korišćenja i zaštite voda

VODA 2020

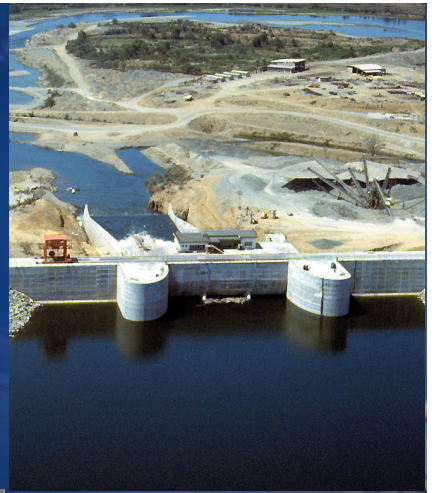
The 49th Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society

WATER 2020

Conference Proceedings



Trebinje, 19. – 20. novembar 2020.

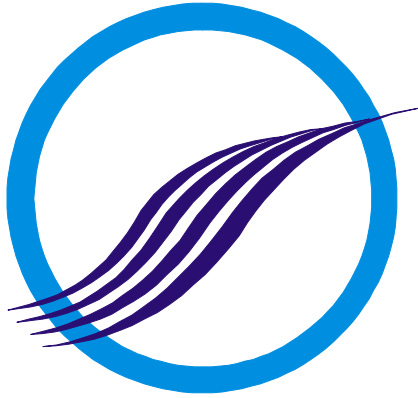


ENERGOPROJEKT
NISKOGRADNJA a.d.



Bulevar Mihaila Pupina 12,
11070 Beograd, Srbija
Tel: +381 11 214 64 24
Faks: +381 11 311 24 93

www.energoprojekt-ng.rs
www.energoprojekt.rs



www.sdzv.org.rs

SRPSKO DRUŠTVO ZA ZAŠTITU VODA

SERBIAN WATER POLLUTION CONTROL SOCIETY

II

IZDAVAČ (PUBLISHER):

Srpsko društvo za zaštitu voda, Kneza Miloša 9/1, Beograd, Srbija,
Tel/Faks: (011) 32 31 630

PROGRAMSKI ODBOR (PROGRAMME COMMITTEE):

Prof. dr Branislav ĐORĐEVIĆ, dipl.inž.građ., Beograd
Prof. dr Božo DALMACIJA, dipl.hem., Novi Sad
Prof. dr Milan DIMKIĆ, dipl.inž.građ., Beograd
Dr. Bela CSÁNYI, dipl.biol., Budimšešta-Mađarska
Prof. dr Peter KALINKOV, dipl.inž.građ., Sofija-Bugarska
Prof. dr Valentina SLAVEVSKA STAMENKOVIĆ, dipl.biol., Skoplje-R.Makedonija
Prof. Dr. Goran SEKULIĆ, dipl.inž.građ, Podgorica-Crna Gora
Prof. dr Violeta CIBULIĆ, dipl.hem., Beograd
Prof. dr Slavka STANKOVIĆ, dipl.inž.tehnol., Beograd
Prof. dr Zorana NAUNOVIĆ, dipl.inž.tehnol., Beograd
Dr Aleksandar JOKSIMOVIĆ, dipl.biol., Kotor-Crna Gora
Dr Momir PAUNOVIĆ, dipl.biol., Beograd
Dr Božica VASILJEVIĆ, dipl.biol., Beograd

UREDNIK (EDITOR): Dr Aleksandar ĐUKIĆ, dipl.inž.građ.

Svi radovi u ovom zborniku radova su recenzirani. Stavovi izneti u ovoj publikaciji ne odražavaju nužno i stavove izdavača, urednika ili programskog odbora.

TIRAŽ (CIRCULATION): 200 primeraka

ŠTAMPA: "Akademska izdanja", Zemun, 2020

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд
502.51(082)
556.11(082)
628.3(082)
628.1(082)

ГОДИШЊА конференција о актуелним проблемима коришћења и заштите вода (49 ; 2020 ; Требиње)
Voda 2020 : zbornik radova 49. godišnje konferencije o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda =
Water 2020 : conference proceedings 49th Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control
Society, Trebinje, 19-20. novembar 2020. / [organizatori] Srpsko društvo za zaštitu voda [u saradnji sa
"Hidroelektrane na Trebišnjici" a.d., Trebinje i Mješoviti Holding "Elektroprivreda Republike Srpske",
Matično preduzeće a.d. Trebinje] ; [urednik, editor Aleksandar Đukić]. - Beograd : Srpsko društvo za zaštitu
voda, 2020 (Zemun : Akademska izdanja). - XII, [512] str. : ilustr. ; 24 cm

Radovi na srp. i engl. jeziku. - Tekst ćir. i lat. - Tiraž 200. - Str. XII: Predgovor / Aleksandar Đukić. -
Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-916753-7-0

a) Воде -- Зборници б) Отпадне воде -- Зборници в) Снабдевање водом -- Зборници
COBISS.SR-ID 25307657

SRPSKO DRUŠTVO ZA ZAŠTITU VODA

ZBORNİK RADOVA

**49. GODIŠNJE KONFERENCIJE O AKTUELNIM TEMAMA
KORIŠĆENJA I ZAŠTITE VODA**

VODA 2020

*49TH ANNUAL CONFERENCE OF THE
SERBIAN WATER POLLUTION CONTROL SOCIETY
"WATER 2020"
CONFERENCE PROCEEDINGS*

Trebinje, 19. - 20. novembar 2020.

PROSTORNA RASPODELA I IDENTIFIKACIJA ELEMENTATA I OKSIDA U POVRŠINSKOM SEDIMENTU BOKOKOTORSKOG ZALIVA

Milena Radomirović*, Bojan Tanaskovski*, Milica Mandić**,
Lato Pezo***, Danijela Maksin****, Antonije Onjia*,
Slavka Stanković*

* *TMF, Department of Analytical Chemistry, University of Belgrade, Karnegijeva
4, 11000 Belgrade, Serbia, e-mail: mradomirovic@tmf.bg.ac.rs*

** *IBMK, University of Podgorica, Dobrota bb, 85330 Kotor, Montenegro*

*** *Institute of General and Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski
Trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia*

**** *Vinca Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Mike Petrovica
Alasa 12-14, 11001, Serbia 11000 Belgrade, Serbia*

REZIME

Ovo istraživanje sprovedeno je u Bokokotorskom zalivu radi procene kvaliteta površinskog sedimenata, a time i stanja morske sredine. ED-XRF metodom elementarne analize određen je sadržaj velikog broja elemenata i oksida u površinskim sedimentima uzorkovanih sa 12 lokacija u 2019. godini. Multivarijantnom statističkom analizom, kao što su analiza glavnih komponenti (PCA) i klaster analiza (CA), urađena je analiza dobijenih podataka kako bi se dobila sveobuhvatna raspodela ispitivanih elemenata po lokacijama u zalivu i njihovo poreklo, kao i sličnosti/razlike grupa uzoraka u hemijskom sastavu.

KLJUČNE REČI: površinski sediment, elementi, oksidi, multivarijaciona analiza

SPATIAL DISTRIBUTION AND IDENTIFICATION OF ELEMENTS AND OXIDES IN SURFACE SEDIMENTS OF THE BOKA KOTOR BAY

ABSTRACT

This study was carried out in the Bay of Boka Kotor in order to assess the surface sediment quality and thereby to evaluate the status of the marine environment. The method of elementary analysis, ED-XRF was used to determine the content of elements and oxides in surface sediments sampled at 12 stations in 2019. Multivariate statistical methods, such as principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) were used to analyse the data in order to obtain a comprehensive distribution of the examined elements according to locations in the bay, and their origin, as well as similarities/differences of samples in chemical composition.

KEYWORDS: surface sediments, elements, oxydes, Multivariate analysis

UVOD

Kao sastavni deo biosfere, metali se prirodno pojavljuju u Zemljinoj kori u obliku elemenata, u različitim koncentracijama sa različitim hemijskim karakteristikama, pri čemu većina njih predstavlja esencijalne elemente za biološke sisteme (Perošević i sar., 2018; Noura i sar.2019). Mnoga istraživanja koja se odnose na prisustvo teških metala kao važnu klasu polutanata u morskim sredinama, najčešće su usmerena na njihove direktne negativne efekte na morske organizme, a time i na čoveka. Ovi direktni efekti proizilaze iz opšte toksičnosti teških metala po različite biološke procese. Pored direktnih efekata, polutanti mogu imati indirektan uticaj na strukturu lanca ishrane u morskoj sredini (Boyd i sar., 2009). Vodena sredina može da primi velike količine polutanata, uključujući većinu jona teških metala, međutim, bez obzira na veliki kapacitet samoprečišćavanja, njihovo prisustvo u velikoj meri dovodi do promene kvaliteta morske vode (Joksimović i sar., 2016).

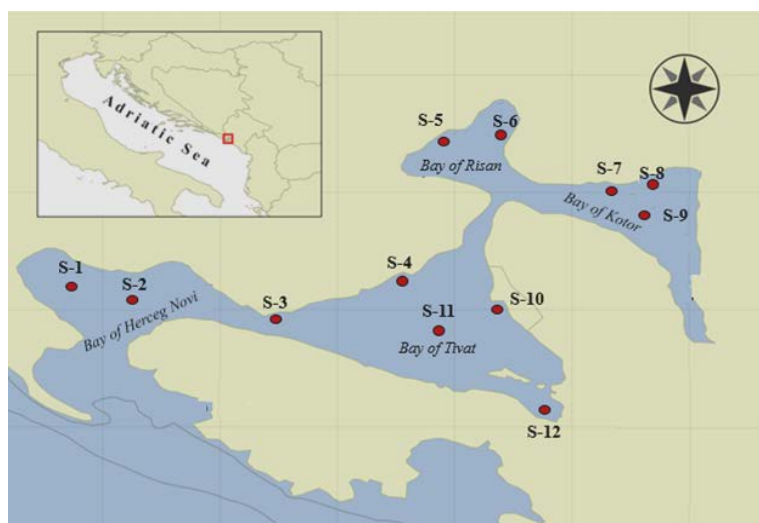
Sedimenti i čvrste čestice suspendovane u vodi, jednim imenom nazvani geosorbenti, predstavljaju heterogenu čvrstu fazu čije osnovne konstituyente čine, pre svega, mineralne i organske materije. Zbog osobina ovih materija, površina sedimenata ima takve hemijske i strukturne osobine koje im omogućavaju da sorbuju različite polutante. Jednom kontaminiran sediment može postati izvor sekundarnog zagađenja, kada usled promene uslova u vodenom sistemu, jednom sorbovani polutanti bivaju desorbovani i vraćeni u vodenu fazu gde ponovo predstavljaju opasnost i zagađenje za živi svet morske sredine. Sedimenti čine dinamičku komponentu svih akvatičnih sistema koji zbog izražene tendencije vezivanja predstavljaju rezervoar akumuliranih, toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i antropogenog porekla. Brojni fizičko-hemijski i biohemijski procesi utiču na raspodelu materija u sistemu sediment-vodeni stub, opredeljujući oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu hemijskih elemenata i oksida u morskoj sredini (Tanaskovski i sar., 2016).

Geohidrološke karakteristike Bokotorskog zaliva u kombinaciji sa stalnim uticajem meteoroloških prilika, naročito tokom zime, igraju važnu ulogu u kvalitetu i karakteristikama površinskog sedimenta, kao i dinamike vode zaliva. Morske struje su odgovorne za transport znatnog dela zagađujućih materija u okviru ekosistema zaliva i za disperziju pritekla slatke vode iz okolnih rečnih slivova, kao i vruća, prirodnih izvora slatke vode sa dna zaliva. Ovaj režim cirkulacije vode varira na sezonskom i godišnjem nivou (Franić i Petrincec, 2006, Tanaskovski i sar., 2016).

U ovom radu je predstavljeno istraživanje površinskih sedimenata iz zaliva Boke Kotorske, uzorkovanih na dvanaest lokacija u decembru 2019. godine. Ukupne koncentracije 9 oksida i 25 elemenata iz uzoraka sedimenata analizirane su primenom energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije, ED-XRF, i pored toga, gravimetrijskom metodom je određen ukupan sadržaj organske materije (LOI1) i karbonata (LOI2). Svi eksperimentalno dobijeni podaci su povrgnuti metodama multivarijantne statističke analize, PCA i CA analize, radi sveobuhvatne raspodele i analize ispitivanih oksida i elemenata u odnosu na njihove lokacije u zalivu, kao i ispitivanja njihovog porekla i mogućeg zagađenja površinskog sedimenta u zalivu (Tanaskovski i sar., 2016). Istovremeno urađen je i proračun indeks opterećenja zagađenjem (*PLI*).

PODRUČJE ISPITIVANJA I UZORKOVANJE

Uzorci sedimenta su prikupljeni sa 12 lokacija duž obale zaliva u decembru 2019. godine, iz priobalnih zona i iz središnjih dela zaliva (Slika 1) na sledećim lokacijama: L1 - Igalo, L2 - Hercegnovski zaliv (centralni deo), L3 - Kumbor, L4 - Bijela (brodogradilište), L5 - Morinj-Lipci, L6 - Risan, L7 - Dražin vrt, L8 - Orahovac, L9 - Kotorski zaliv (centralni deo), L10 - Porto Montenegro (Tivat Arsenal), L11 - Tivatski zaliv (centralni deo), L12 - obala Đuraševića. Uzimanje uzoraka sa morskog dna vršeno je pomoću Ponarovog graba sa dubinom zahvata od 70 mm ispod površine morskog dna. Nakon uklanjanja viška vode, uzorci sedimenta su preneseni u polietilenske kese sa zip zatvaračem i potom transportovani do laboratorije i čuvane na hladnom (4°C).



Slika 1. Mapa oblasti ispitivanja i lokacija uzorkovanja u zalivu
Figure 1. Map of the study area and sampling sites in the Bay

PRIPREMA I MERENJE UZORAKA

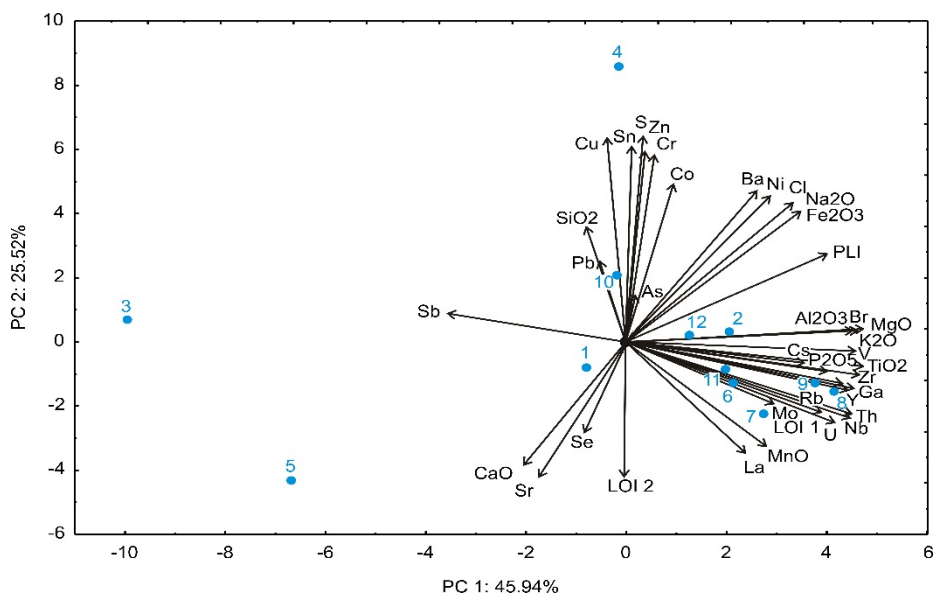
Uzorci sedimenta su sušeni na vazduhu, potom u sušnici na 105°C, nakon čega je određen je sadržaj vlage. Ukupan sadržaj organske materije i karbonata određeni su gravimetrijskom metodom: sedimenti su podvrgnuti žarenju na dve temperature, 550°C i 950°C, respektivno, i posle toga mereni. Pulverizacija uzoraka je izvršena nakon sušenja u vibracionom mlinu Herzog Simatic C7-621 (Germany). Vreme mlevenja vršeno je u trajanju od jednog minuta, a dobijena konačna veličina čestica 45 µm. Svaki fino spraseni uzorak pomešan je sa vezivnim sredstvom, voskom (Cereox BM-002-1 Fluxana) u razmeri 5:1, potom homogenizovani i prebacivani u kalup automatske prese (Specac T-40 Autopress). Primenom odgovarajućeg pritiska od 20 tona, dobijene su presovane tablete (pastile) prečnika 32 mm, koje su analizirane radi određivanja koncentracija na ispitivane elemente i okside primenom ED-XRF spektrometra, Spectro Xepos XRF spectrometer, Germany, sa verzijom softvera Xepos C software. Svi rezultati izraženi su u mg/kg suve mase uzorka. Istovremeno je na isti način

pripremljeno pet pastila od različitih standardnih referentnih materijala korišćenih za kalibraciju instrumenta tokom merenja. Dobijene vrednosti su potom obrađene i analizirane multivarijantnim statističkim metodama primenom softvera Statistica (Data Analysis Software System, v.10.0, StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA).

REZULTATI I DISKUSIJA

Analizom ED-XRF metodom ispitivano je 9 oksida (SiO_2 , Na_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , K_2O , P_2O_5 , MnO i TiO_2) i 25 elemenata (Cu, Sn, S, Zn, Cr, Co, As, Ba, Ni, Cl, Br, Cs, V, Zr, Ga, Y, Rb, Th, Nb, Mo, U, La, Se, Sr, i Sb) u sedimentu na dvanaest lokacija u zalivu.

Analiza glavnih komponenti (PCA) je primenjena za utvrđivanje sličnosti između uzoraka površinskog sedimenta u odnosu na ispitivane okside i elemente, kao i lokacija uzorkovanja, za određivanje raspodele elemenata, odnosno, njihove prostorne varijacije, i na taj način identifikacije izvora elemenata u sedimentu na određenoj lokaciji. Izdvojene su dve glavne komponente u dvodimenzionom dijagramu i razmatrane su korelacije između promenljivih. Prva komponenta, PC1 učestvuje sa skoro 46 %, a PC2 sa 25, 52 %, Slika 2.



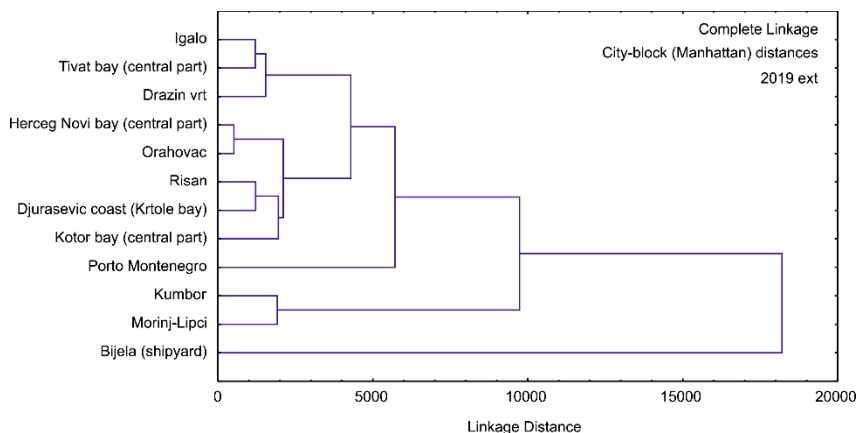
Slika 2. Biplot korelacije ispitivanih elemenata i oksida u površinskim sedimentima na ispitivanim lokacijama u Bokotorskom zalivu

Figure 2. Biplot of correlated investigated elements and oxides in surface sediments at the examined sampling sites in the Bay of Boka Kotor

Rezultati PCA (Slika 2) identifikovali su četiri glavne grupe koje su sastavni delovi površinskog sedimenata Bokotorskog zaliva. Prvu grupu čine lokacije Bijela i Tivat Arsenal, L4 i L10, karakteristične sa najviše Cu, Sn, S, Zn, Cr, Co, nešto manje Pb i As, silikatnog karaktera, tj. sa najviše SiO_2 . Pri čemu je za površinski sediment u Bijeloj, tj. L4 karakteristično mnogo veće prisustvo Ba, Ni, Cl, kao i oksida Na_2O i Fe_2O_3 , nego na lokaciji

L10. U drugoj grupi su prvenstveno elementi i oksidi prirodnog porekla (terogeni): Cs, V, Zr, Ga, Y, Rb, Th, Nb, U, La, Al₂O₃, MgO, MnO i TiO₂ (Tanaskovski i sar. 2016), koji se odnose na lokacije L2 - HercegNovski zaliv, centralni deo, i L12-obala Đurašovići. Sličan sadržaj sedimenta je i na lokacijama L11 - Tivatski zaliv (centralni deo), L9 - Kotorski zaliv (centralni deo), L8 – Orahovac i Lokacije L6 – Risan. Lokacija L7 - Dražin vrt se razlikuje od prethodno navedenih lokacija po sadržaju organske materije (LOI1), i prisustvom Mo kao pratioca. S obzirom da ulazi u sastav biljnog sveta kao makroelement, otuda i prisustvo ovog elementa u površinskom sedimentu na ovoj lokaciji poznatoj po brojnosti i raznolikosti biljnih vrsta mora. Na lokaciji L5 - Morinj-Lipci, utvrđeno je da je površinski sediment prvenstveno karbonatni, što se može videti na Slici 2, odnosno, najveće vrednosti dobijene su za LOI2, CaO i Sr. U morskoj sredini i u skeletima morskih životinja, pratilac Ca je obično Sr, tako da njegovo prisustva uz karbonate ne iznenađuje. Sb je izdvojen i klasifikovan sam na lokaciji L3 – Kumbor koji se ovde javlja kao polutant. Na Slici 2, pored Sb kao polutanta, a u odnosu na položaj indeksa zagađenja, *PLI*, može se uočiti i pouzdano tvrditi da je prisustvo elemenata: Cu, Sn, S, Zn, Cr, Co, Pb i As antropogenog porekla na prikazanim lokacijama, L3, L4 i L10.

Klaster analiza (CA) je izvršena radi bolje interpretacije i razmevanja sličnosti između sastava ispitivanih uzoraka u odnosu na lokacije uzorkovanja. Dendrogram je predstavljen na Slici 3 i prikazuje klustere u odnosu na lokacije uzorkovanja (Salas i sar., 2017). Bliže povezivanje udaljenosti predstavlja dobru korelaciju među varijablama, dok šire povezivanje udaljenosti pokazuje manje indikativnu korelaciju (Stanković i sar., 2018).



Slika 3. Dendrogram uzoraka površinskog sedimenta na lokacijama uzorkovanja u zalivu
Figure 3. Dendrogram of surface sediments samples at sampling sites in the Bay based on analyzed variables

Slika 3 sastoji se od četiri odvojene grupe (klastera) ispitivanih elemenata u uzorcima sedimenta u odnosu na ispitivane lokacije, pri čemu se ističu dve odvojene klusterske podgrane za lokacije L4-Bijela i L10-Porto Montenegro što je u saglasnosti sa rezultatima PCA analize prikazane na Slici 2.

ZAKLJUČAK

Na osnovu ispitivanja sadržaja dvadeset pet elemenata i devet oksida u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva na 12 lokacija, a na osnovu PCA i CA analize, može se zaključiti da se lokacije Tivat (Porto Montenegro) i Bijela znatno razlikuju po sadržaju ispitivanih elemenata u odnosu na preostalih deset lokacija. Sadržaj teških metala na ovim lokacijama, kao što su Pb, As, Sn, Cr, Cu i Zn, pokazatelji su negativnog antropogenog uticaja.

Zahvalnica

Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta III43009.

LITERATURA:

- Boyd, R.S., Heavy Metal Pollutants and Chemical Ecology: Exploring New Frontiers, *Journal of Chemical Ecology* (2010), 36(1):46-58. DOI: 10.1007/s10886-009-9730-5.
- Franić, Z., Petrincec, B., Marine radioecology and waste management in the Adriatic, *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology* (2006), 57(3):347-352.
- Joksimović, D., Castelli, A., Mitrić, M., Martinović, R., Perošević, A., Stanković, S., Marine chemistry of the Boka Kotorska Bay, In A. Joksimović et al. (Eds.), *The Boka Kotorska Bay Environment. The Handbook of Environmental Chemistry*, pp. 89–115, Springer International Publishing Switzerland, Cham. (2016), DOI 10.1007/698_2016_41.
- Noura, H.E., El-Sorogya, A.S., El-Wahabc, M.A., Nouhd, E.S., Mohamadenc, M., Al-Kahtanye, K., Contamination and ecological risk assessment of heavy metals pollution from the Shalateen coastal sediments, Red Sea, Egypt, *Marine Pollution Bulletin* (2019) 144:167–172.
- Perošević A., Joksimović D., Đurović D., Milašević I., Pezo L., Radomirović M., Stanković S.: The impact of seawater physico-chemical parameters and sediment metal contents on the mussel's heavy metal concentrations - a chemometric approach, - *Environmental Science and Pollution Research* (2018) , vol.25 (28): 28248-28263.
- Salas, P.M., Sujatha, C.H., Ratheesh Kumar, C.S., & Cheriyan, E., Heavy metal distribution and contamination status in the sedimentary environment of Cochin estuary. *Marine Pollution Bulletin* (2017), 119(2):191–203.
- Stanković, S., Perošević, A., Petrović, N., Ivković, M., Radomirović, M., Tanaskovski, B. Onjia, A., Analiza hemijskog sastava površinskog sedimenta u blizini morske obale, 47. Konferencija o aktuelnim temama korišćenja i zaštite voda, „VODA 2018“, Srpsko društvo za zaštitu voda, VODA 2018, Sokobanja, 12.-14. Jun (2018), str.313-315, ISBN: 978-86-916753-6-3.
- Tanaskovski, B., Jović, M., Miličić Lj., Pezo, L., Mandić, M., Stanković, S., The geochemistry model of the surface sediment determined by used ED-XRF technique: a case study of the Boka Kotorska bay, Adriatic Sea. *Environ. Scien. Poll .Resear.*(2016) vol.23 (12): 11777-11789.