



UNIVERZITET U BEOGRADU
STUDIJE PRI UNIVERZITETU

Snežana R. Štrbac

**Sadržaj i mobilnost teških metala i
organskih jedinjenja u ekosistemu reke
Tise**

doktorska disertacija

Beograd, 2014. godina



UNIVERSITY OF BELGRADE
MULTIDISCIPLINARY STUDIES

Snežana R. Štrbac

**The Content and Mobility of Heavy
Metals and Organic Compounds in the
Ecosystem of the Tisza River**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014.

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije

Mentori:

dr Predrag Simonović, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Biološki fakultet

dr Branimir Jovančičević, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

Članovi komisije:

dr Nebojša Vasić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

dr Aleksandra Šajnović, naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za hemiju

dr Ivana Teodorović, vanredni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet

Datum odbrane: _____

Predgovor

Doktorska disertacija je urađena na Katedri za petrologiju i geochemiju, Rudarsko-geološkog fakulteta i Katedri za primenjenu hemiju, Hemijskog fakulteta u Beogradu.

Ovim putem želim da se srdačno zahvalim mentorima dr Predragu Simonoviću i dr Branislavu Jovančičeviću na nesebičnoj pomoći, podršci i na ukazanom poverenju, profesionalizmu i korisnim sugestijama koje su značajno doprinele da ova disertacija poprimi svoju konačnu formu.

Zahvalnost dugujem i članovima Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije, dr Nebojši Vasiću, dr Aleksandri Šajnović i dr Ivani Teodorović na stručnoj podršci, savetima i na sugestijama koje su mi pomogle prilikom pisanja teze.

Profesoru Nebojši Vasiću posebno se zahvaljujem na podršci i pomoći od prvog dana terenskih istraživanja, pa sve do konačne izrade doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Milici Kašanin Grubin na nesebičnoj podršci od same ideje pa do realizacije doktorske disertacije.

Želim da se zahvalim dr Ljiljani Budakov i Ribolovačkom savezu Vojvodine koji su mi omogućili prikupljanje biološkog materijala.

Dr Kseniji Stojanović, Mariji Savić i Gordani Gajici dugujem zahvalnost za svu pomoć tokom istraživanja.

Beskrajno sam zahvalna svojoj porodici. Hvala mami, tati i Goci što su uvek uz mene.

Sadržaj i mobilnost teških metala i organskih jedinjenja u ekosistemu reke Tise

REZIME: Doktorska disertacija je obuhvata ispitivanje metala i organskih jedinjenja u ekosistemu reke Tise. Istraživanja su obavljena od septembra do novembra 2010. godine. Doktorska disertacija je omogućila definisanje: intenziteta antropogenog uticaja na savremene sedimente reke Tise kroz povišen sadržaj teških metala; sastava organske supstance sedimenata reke Tise; razlika između organa riba u prosečnoj vrednosti koncentracije metala; razlika između ekosistemski različitih vrsta riba u prosečnoj vrednosti koncentracije metala; razlika između organa trske u prosečnoj vrednosti koncentracije metala. Na osnovu postavljenih zadataka i cilja istraživanja došlo se do sledećih rezultata. Rezultati granulometrijskih ispitivanja pokazali su da uzorci iz pritoka i donjeg toka reke pripadaju peskovito-glinovitim alevritima, uzorci iz srednjeg toka – glinovito-peskovitim alevritima, a iz gornjeg toka nalaze se na prelazu između peskovitih i glinovitih alevrita. Prema trokomponentnom dijagramu halkofilni – litofilni – lantanoidi jasno je uočljivo pomeranje ispitivanih uzoraka ka roglju halkofilnih elemenata, čime se naglašava i ističe povišenje sadržaja ovih mikroelemenata u odnosu na referentne uzorke iz bušotina za koje se sa sigurnošću zna da su bez ikakvih antropogenih uticaja. Sadržaj ukupne i rastvorne organske materije je uniforman u svim uzorcima. Svi uzorci imaju skoro identičnu raspodelu *n*-alkana, sterana, tricikličnih i pentacikličnih terpana, što ukazuje na isto poreklo organske materije. Maksimum *n*-alkana na *n*-C₂₇ ili na *n*-C₂₉ sa dominacijom neparnih članova u opsegu *n*-C₂₃ – *n*-C₃₅ ukazuje na prisustvo nezrele native organske materije terestrijalnog porekla. Na osnovu prisustva terpana i sterana u alkanskim frakcijama sedimenata sa raspodelama biolipidnih i geolipidnih stabilnijih izomera kakve se mogu naći u nafti, može se zaključiti da je u ispitivanim uzorcima prisutna i organska supstanca naftnog tipa. Koncentracije metala u različitim organima ribe iz reke Tise različite su, jetra i škrge predstavljaju organe u kojima je prosečna vrednost koncentracije metala najviša. Koncentracije metala u ekosistemski različitim vrstama riba iz reke Tise su različite, prosečna koncentracija metala je statistički značajno viša u šaranu u odnosu na deveriku, kečigu i štuku. Sprovedenom analizom varijanse

potvrđena je statistički značajna razlika između različitih organa trske u prosečnoj vrednosti koncentracije metala. Na osnovu prosečne vrednosti koncentracija metala najviša je u rizomu, a najniža u stablu trske. Na osnovu Uredbe o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje koncentracije Ni za većinu ispitanih uzoraka u sedimentima reke Tise povećane su u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK). Koncentracije Zn i Cu iznad su graničnih vrednosti (GV), a za neke uzorke i iznad MDK. Vrednosti Cr i Cd u sedimentima reke Tise iznad su, a As, Hg i Pb ispod GV. Izračunati faktor obogaćivanja pokazuje da su koncentracije Cu i Pb pod malim antropogenim uticajem, Hg srednjim, Zn umerenim i Cd pod povećanim antropogenim uticajem. Na osnovu izračunatog faktora zagađenja Ni u sedimentu reke Tise pokazuje nizak stepen zagađenja; As, Cr, Cu, Hg i Pb umeren stepen zagađenja; Zn znatan stepen zagađenja i Cd od znatnog do jakog stepena zagađenja. Faktor rizika za sve ispitane metale u sedimentima na svim lokalitetima nizak je, osim za Hg, koja pokazuje znatan i Cd, koji pokazuje visok rizik. Prema indeksu ekološkog rizika može se zaključiti da teški metali u sedimentima Tise u zavisnosti od lokaliteta imaju umeren i znatan ekološki rizik. U sedimentima prosečne koncentracije teških metala statistički su značajno više u nego u trsci i ribi. Poredeći trsku i ribu koncentracije Cd, Cr, Hg, Ni i Pb statistički su značajno više u trsci nego u ribi, dok je koncentracija Zn statistički značajno viša u ribi.

Ključne reči: rečni sedimenti, teški metali, organska materija, ribe, trska, reka Tisa.

Naučna oblast: Nauke o životnoj sredini

Uža naučna oblast: Životna sredina površinskih voda

UDK: 504.43

The Content and Mobility of Heavy Metals and Organic Compounds in the Ecosystem of the Tisza River

ABSTRACT: This PhD dissertation presents the analysis of the metals and organic compounds in the ecosystem of the Tisza River. The researches were conducted in the period from September to November 2010. The PhD dissertation provides defining of: anthropogenic impact on contemporary sediments through increased level of heavy metals concentration; the composition of the organic substance of the sediments of the Tisza River; the difference in the organs of fish with regard to bioaccumulation of metals; the difference in the fish species with regard to bioaccumulation of metals; the difference in the organs of a common reed with regard to bioaccumulation of metals. On the basis of the set aims and objectives of the research, the following results are obtained. The results of granulometric analyses show that the samples taken from the tributaries and the lower sections of the river belong to sandy-clay silt; the samples from the middle section of the river belong to clay-sandy silt, while those taken from the upper section of the river are on the classification borderline being between sandy and clay silt. According to the ternary diagram for chalcophile-lithophile-lanthanides, it is apparent that there is a shift of the analyzed samples towards the apex of the chalcophile elements. Defining the composition of the organic substance of sediments of the Tisza River and its origin both in terms of source and its autochthonous or allochthonous features, the presence of immature native organic matter of terrestrial origin is determined, as well as the presence of organic substances of petroleum type. Metals bioaccumulated in various organs of fish in different concentrations. A liver and gills are the most affected organs in terms of bioaccumulation. Also, metals bioaccumulate in different concentrations in different fish species. The analyzed elements have statistically significant higher bioaccumulation in carp than in bream, sterlet and pike. The accumulated metals in a common reed are not distributed evenly. The subterranean organ (rhizome) has a greater capacity for accumulating compared to the organs above the ground (stem and leaves). Comparing the obtained results with the official Decree on limit values of pollutants in ground and subterranean waters and in sediment, and deadlines for reaching these values, it is perceived that there is an increase in Ni

compared to its maximum allowed concentration level, except for the samples originating from the lower section of the river, whose concentration is below the maximum allowed levels. The concentrations of Zn and Cu are above the limit values, whereas in some samples (from the upper section of the river) they are even above the maximum allowed levels of concentration. The values of Cr and Cd in the sediment of the Tisza River are above, while As, Hg and Pb values are below the limit values. Ni in the sediment of the Tisza River indicates the low level of pollution; As, Cr, Cu and Pb indicate moderate; Zn shows considerable whereas Cd refers to considerable to high level of pollution according to the Contamination Factor. The Risk Factor indicates low potential ecological risk for all analyzed metals except for Hg, which shows a considerable risk level, and Cd as it shows a high potential ecological risk. According to the Ecological Risk Index, it is concluded that heavy metals in the Tisa River sediment pose moderate or considerable ecological risk depending on the sampling site. In the sediments it is statistically significant that the concentrations of heavy metals are higher than in a common reed and fish. Comparing a common reed and fish, it is statistically significant that Cd, Cr, Hg, Ni and Pb have higher bioaccumulation in a common reed than in fish, whereas Zn has higher accumulation in fish than in a common reed.

Key words: river sediments, heavy metals, organic matter, fish, common reed, Tisa River.

Scientific Field: Environmental sciences

Specific Scientific Field: Groundwater Environment

UDK: 504.43

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Predmet i cilj istraživanja	1
1.2. Teorijska razmatranja	2
1.2.1. Opšte napomene	2
1.2.2. Reka Tisa	7
1.3. Materijal i metode rada	14
1.4. Opis istraživanih lokaliteta	15
2. Petrološko-geohemijska ispitivanja savremenih sedimenata reke Tise	27
2.1. Uvod	27
2.1.1. Aluvijalni sistemi	27
2.1.2. Litologija aluvijalnih podсистema	28
2.1.3. Sedimentacioni prostor reke Tise	29
2.1.4. Prikaz geologije vojvođanskog dela Panonskog basena	29
2.1.5. Hidrologija Tise	34
2.1.6. Petrološko-geohemijska istraživanja savremenih sedimenata reke Tise	35
2.2. Materijal i metode petrološko-geohemijskih ispitivanja savremenih sedimenata reke Tise	39
2.2.1. Proučavano područje	39
2.2.2. Priprema uzoraka za analizu	41
2.3. Rezultati i diskusija petrološko-geohemijskih ispitivanja savremenih sedimenata reke Tise	42
2.3.1. Granulometrijski sastav sedimenata reke Tise	42
2.3.2. Kvalitativno-kvantitativni sastav peskovitih frakcija klastičnih sedimenata reke Tise	43
2.3.3. Ispitivanje mineralnog sastava gline metodom rendgenske difrakcije praha	49
2.3.4. Geohemijsko ispitivanje uzoraka savremenih sedimenata reke Tise	51
2.4. Zaključak petrološko-geohemijskih ispitivanja savremenih sedimenata reke Tise	60
3. Sastav i poreklo organske supstance savremenih sedimenata reke Tise	62
3.1. Uvod	62
3.1.1. Organska supstanca savremenih sedimenata	62
3.1.2. <i>n</i> -Alkani	64
3.1.3. Izoprenoidni alifatični alkani	66
3.1.4. Policiklični alkani tipa terpana i sterana	66

3.1.5.	Ispitivanje porekla i geološke istorije organske supstance	69
3.2.	Materijal i metode ispitivanja sastava i porekla organske supstance savremenih sedimenata reke Tise	73
3.2.1.	Proučavano područje	73
3.2.2.	Priprema uzoraka za analizu	74
3.3.	Rezultati i diskusija ispitivanja sastava i porekla organske supstance savremenih sedimenata reke Tise	77
3.3.1.	Grupni organsko-geohemijski parametri	77
3.3.2.	Molekularni sastav organske materije	78
3.3.3.	Raspodele bioloških markera u recentnim sedimentima reke Tise i uzorcima nafte iz Rusande i Elemira	86
3.4.	Zaključak ispitivanja sastava i porekla organske supstance savremenih sedimenata reke Tise	89
4.	Koncentracija metala u četiri ekosistemski različite vrste riba iz reke Tise	90
4.1.	Uvod	90
4.2.	Materijal i metode ispitivanja koncentracije metala u četiri ekosistemski različite vrste riba iz reke Tise	92
4.2.1.	Proučavano područje	92
4.2.2.	Priprema uzoraka za analizu	93
4.2.3.	Statistička analiza podataka	95
4.3.	Rezultati i diskusija ispitivanja koncentracije metala u četiri ekosistemski različite vrste riba iz reke Tise	95
4.3.1.	Koncentracije metala u različitim organima riba	101
4.3.2.	Koncentracije metala u različitim vrstama riba	103
4.3.3.	Koncentracije metala u ribi sa različitih lokaliteta ne reci Tisi	105
4.3.4.	Stanje kvaliteta ekosistema reke Tise	106
4.4.	Zaključak ispitivanja koncentracije metala u četiri ekosistemski različite vrste riba iz reke Tise	110
5.	Koncentracije metala u biljnoj vrsti <i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud. 1841	111
5.1.	Uvod	111
5.2.	Materijal i metode rada ispitivanja koncentracije metala u biljnoj vrsti <i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud. 1841	113
5.2.1.	Proučavano područje	113
5.2.2.	Priprema uzoraka za analizu	114
5.2.3.	Analiza podataka	116
5.3.	Rezultati i diskusija ispitivanja koncentracije metala u biljnoj vrsti <i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud. 1841	117
5.4.	Zaključak ispitivanja koncentracije metala u biljnoj vrsti <i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud. 1841	125

6. Teški metali u ekosistemu reke Tise	126
6.1. Uvod	126
6.1.1. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje	127
6.1.2. Faktor obogaćivanja	128
6.1.3. Indeks ekološkog rizika	129
6.2. Rezultati i diskusija ispitivanja teških metala u ekosistemu reke Tisi	131
6.3. Zaključak ispitivanja teških metala u ekosistemu reke Tisi	145
7. Zaključna razmatranja	146
8. Literatura	152

1. Uvod

1.1. Predmet i cilj istraživanja

Značaj reka za ljude i celokupni živi svet veoma je veliki i mnogostruk. Pored toga što predstavljaju staništa mnogih biljnih i životinjskih vrsta, reke imaju važnu ulogu i u raznim granama privrede. Danas je većina rečnih ekosistema degradirana usled zagađenja, preterane eksploatacije bioloških resursa i uništavanja priobalnih plavnih područja.

Paralelno sa narušavanjem kvaliteta vode dolazi i do intenzivnog narušavanja kvaliteta sedimenata. Klastični sedimenti nastaju raspadanjem starijih magmatskih, sedimentnih i metamorfnih stena. Sadržaj teških metala u ovim sedimentima prvenstveno zavisi od njihovog mineraloškog sastava, a sadržaj organske materije – od porekla žive organske supstance i njenih metaboličkih proizvoda.

Zbog svega navedenog danas se u svetu velika pažnja posvećuje ispitivanjima rečnih ekosistema. U tom smislu, ovim istraživanjem obuhvaćen je ekosistem reke Tise sa ciljem da se utvrdi da li su i u kojoj meri prisutni teški metali i organska jedinjenja u sedimentima Tise, kao potencijalni izvori zagađenja, a potom proceni njihov uticaj na živi svet ispitivanjem akumuliranosti u karakterističnoj biljnoj vrsti i ekosistemski različitim ribljim vrstama. Da bi se dobila jasnija slika o stanju kvaliteta ovog akvatičnog ekosistema, istraživanje je zasnovano na utvrđivanju: strukturnih karakteristika, mineraloškog sastava, kao i geohemijskih karakteristika savremenih sedimenata reke Tise, tipa i porekla organske supstance u njima na osnovu obilnosti i raspodele bioloških markera i sadržaja metala u karakterističnoj biljnoj vrsti (trska) i ekosistemski različitim životinjskim (ribljim) vrstama.

Doktorska disertacija je podeljena u sedam celina, u kojima je zasebno opisan i obrađen svaki segment istraživanja. Pored Uvoda, koji je dat na samom početku doktorske disertacije, drugi deo je posvećen ispitivanju petrološko-geohemijskih svojstava savremenih sedimenata reke Tise. Trećim delom obuhvaćeno je poreklo i

sastava organske supstance u njima. U četvrtom i petom delu dati su sadržaji metala u ekosistemski različitim životinjskim (ribljim) vrstama i u karakterističnoj biljnoj vrsti (trska). O koncentracijama teških metala u ekosistemu Tise govori se u šestom poglavlju, dok su zaključna razmatranja data u poslednjem, sedmom delu. Pošto je istraživanjem obuhvaćeno nekoliko različitih segmenata, svako poglavlje formirano je kao zasebna celina za određenu oblast rada i sadrži pored analize i obrade podataka, opise zadataka, ciljeve, materijal i metode rada, rezultate, diskusiju i zaključak.

1.2. Teorijska razmatranja

1.2.1. Opšte napomene

Fluvijalni depozicioni sistemi, koje čine svi stalni i povremeni kopneni tokovi: potoci, rečice i reke, obavljaju ogroman geološki rad na Zemlji. Geološki rad reka (erozija, transport proizvoda raspadanja stena i akumulacija) za posledicu ima nastajanje rečnih nanosa. Uravnjeno dno širokih rečnih dolina izgrađeno od rečnog nanosa (mulja, peska, šljunka) predstavlja aluvijalne ravni.

Aluvijalne ravni javljaju se u donjim tokovima reka gde su padovi mali, bočna erozija velika, a akumuliranje rečnog materijala izraženo zbog činjenice da je na tom području znatno oslabila transportna snaga vode.

U rečnim nanosima materijal je sortiran po krupnoći, heterogen po sastavu, a stepen zaobljenosti fragmenata zavisi od dužine transporta i prirode materijala (Đorđević *et al.*, 1996). Sastav i priroda rečnih sedimenata zavise od sredine nastanka i dijagenetskih procesa kojima su izlagani tokom nastajanja u svim prethodnim eroziono-akumulacionim ciklusima, kao i u samoj akumulacionoj sredini. Što je duži transport, postiže se veća zrelost sedimenata, tj. povećava se sadržaj stabilnih, a smanjuje sadržaj nestabilnih sastojaka.

Sadržaj metala u rečnim sedimentima prvenstveno zavisi od njihovog mineraloškog sastava. Primarni izvor metala u sedimentima reka jeste geosfera, a najčešći procesi kojima oni dospevaju u ove ekosisteme jesu procesi površinskog raspadanja. Međutim,

pored ovih procesa, režim nanosa i sastav sedimentata menja se i eksploatacijom prirodnih resursa.

Čovek svojom aktivnošću u znatnoj meri remeti biogeochemijske cikluse mnogih metala, tako da nesklad između industrijskog razvoja i odgovarajućih mera zaštite životne sredine rezultira povećanjem sadržaja metala u sedimentima. Stoga, u rečnim sedimentima metali pored litogenog mogu biti i antropogenog porekla (Vijver *et al.*, 2008).

Za razliku od metala, sedimentna organska supstanca potiče od žive organske supstance i njenih metaboličkih proizvoda (Vitorović & Jovančićević, 2005). Od oslobađanja organskih molekula u životnu sredinu do njihove ugradnje u sediment, odvijaju se brojni fizički, hemijski i biološki procesi koji utiču na strukturu, količinu i prostornu raspodelu organske supstance u sedimentima (Tissot & Welte, 1984).

Vrlo mali deo organske supstance biosfere (0,01–0,1%) uspeva da se „zadrži”, odnosno da se „očuva” u sedimentnim stenama (Vitorović & Jovančićević, 2005). Organsku supstancu u recentnim sedimentima čine nespecifične organske materije (ugljeni hidrati, aminokiseline, oligo i polipeptidi, lipidna jedinjenja, purinska, pirimidinska i pirolna azotna jedinjenja, karotenoidi, biološki aktivne materije – fermenti i vitamini i različiti metaboliti), specifične organske materije – huminske supstance (fulvokiseline, himatolmelanske kiseline, huminske kiseline i humin) i kerogen.

Pored navedenih supstanci u recentnim sedimentima, u kojima se još uvek odvijaju dijagenetske promene, prisutan je i bitumen. U organsko-geochemijskoj literaturi bitumen se definiše kao organska supstanca geosfere rastvorna u organskim rastvaračima. Međutim, kako zbog činjenice da može biti direktan prekursor nafte, tako i zbog toga što sadrži jedinjenja koja nose genetske informacije, proučavanje sastava bitumena i njegovih promena u toku geološke istorije od izuzetnog je značaja.

U bitumenima su prisutna i jedinjenja koja su po strukturi identična ili vrlo bliska jedinjenjima za koja se zna da postoje u biosferi, a nazivaju se „biološki markeri” ili „molekulski fosili”.

U poslednje vreme biološki markeri se sve više koriste u hemiji životne sredine za utvrđivanje prisustva naftnih polutanata u zemljištu, recentnim sedimentima, podzemnim i površinskim vodama.

Ispitivanje kvaliteta sedimenata izuzetno je bitno iz više razloga. Sediment ima ekološku vrednost:

- stanište je brojnih organizama;
- važan je izvor nutrijenata za organizme i
- dinamika sedimenta (erozija, sedimentacija i gradijenti) obezbeđuje povoljne uslove za raznolikost staništa pa samim tim i vrsta (biodiverzitet) (Dalmacija & Ivančev-Tumbas, 2003, 2004).

Analiza kvaliteta sedimenta važna je iz nekoliko razloga:

- kvalitet sedimenta pokazuje trenutno stanje vodenog sistema i može biti korišćen za detekciju prisustva zagađujućih materija koje nisu rastvorljive, nakon njihovog ispuštanja u površinske vode (Chapman *et al.*, 1998);
- pri proceni zagađenosti vodene sredine daje preciznu sliku zagađenja tokom dužeg vremenskog perioda (Villares *et al.*, 2003), tako da se vremenski trend zagađenja može analizirati na osnovu dubinskih profila (Prohić & Juračić, 1989);
- korisno je za procenu nivoa zagađenja akvatičnih ekosistema ne samo zbog njihove sposobnosti da akumuliraju metale već i zbog mogućnosti oslobađanja zagađujućih materija u vodu, kao sekundarnog izvora zagađenja (Forstner & Heise, 2006; Mariani & Pompeo, 2008).

Izloženost akvatičnih organizama i kompletnih hidroekosistema raznim vrstama polutanata može se determinisati merenjem ambijentalnih koncentracija zagađujućih materija u vodenom stubu i sedimentu. Međutim, opšte je prihvaćeno da je merenje ambijentalnih koncentracija kontaminanata nedovoljno za klasifikaciju, procenu kvaliteta i integriteta akvatičnih ekosistema (Teodorović, 2001). Da bi se adekvatno odredila njihova sudbina u akvatičnim ekosistemima, veoma je važno primeniti tzv. biološki monitoring, odnosno meriti koncentracije potencijalno štetnih supstanci u tkivima akvatičnih organizama (Teodorović, 2001).

Opšte je poznato da merenje fizičkih i hemijskih parametara vode daje sliku o trenutnom zagadjenju, ali ono mora biti kombinovano sa biomonitoringom, jer živi svet akvatičnih ekosistema odslikava kumulativno i istovremeno dejstvo svih ekoloških faktora čije promene nekada nisu dovoljne jačine ili učestalosti da bi mogle biti registrovane savremenim metodama analitičke hemije.

Određivanje sadržaja rezidijuma polutanata u tkivima akvatičnih organizama polako ulazi u široku primenu u okviru sistematskih biomonitoringa marinskih i slatkovodnih ekosistema. Dokazano je da analiza ribljeg tkiva pokazuje manje varijacije nego analiza njihove životne sredine, pa se smatra da je u cilju biomonitoringa potrebno, osim hemijskih analiza vode i sedimenta, sistematski pratiti sadržaj akumuliranih zagađujućih materija u ribljem tkivu (Teodorović, 2001).

Ribe predstavljaju dobre bioindikatore povećanih koncentracija teških metala u akvatičnim ekosistemima. Često su na vrhu lanca ishrane, imaju potencijal da akumuliraju metale, dug životni vek, optimalnu veličinu za analizu i lako se uzorkuju. Sam proces akumulacije metala u ribama započinje njihovom interakcijom sa organizmom (Newman & Unger, 2003). Usvajanje metala kod riba odvija se putem tri glavna procesa:

- adsorpcijom iz vode površinom tela;
- respiracijom škrgama i
- unosom sa hranom, česticama ili vodom preko digestivnog sistema.

Adsorpcija predstavlja proces vezivanja hemikalija za površine, putem kovalentnih i elektrostatskih sila privlačenja. Kako je ovo površinski fenomen, on predstavlja inicijalni korak u procesu akumulacije (Teodorović, 2001). Adsorpcija metala iz vode površinom tela kod riba prouzrokuje oštećenje epitela integumenta, remeti njegove osnovne fiziološke funkcije i doprinosi povećanju sadržaja neke supstance u telu riba (Landis & Yu, 2004).

Kod riba dominantnu ulogu u usvajanju zagađujućih materija imaju škrge usled anatomske-fizioloških svojstava koje maksimiziraju apsorpcionu efikasnost. Naime, kod škrge uočavaju se jaki kontrastujući tokovi krvi i vode, velika apsorpciona površina i mala difuziona razdaljina između vode i krvi (Teodorović, 2001). Za razliku od adsorpcije, resorpcija metala škrgama iz vode dovodi do direktnog dospevanje metala u krvotok, pri čemu se mimoilazi jetra koja ima važnu ulogu u detoksikaciji (Vapa & Vapa, 1997).

Međutim, direktan unos hranom, česticama ili vodom preko digestivnog sistema predstavlja jedan od najvažnijih puteva usvajanja metala kod riba zbog njihovog bogatijeg sadržaja u sedimentu i detritusu (Fairbrother *et al.*, 2007).

Bez obzira na put usvajanja, do deponovanja polutanata u organizmu dolazi kada je brzina njegovog usvajanja znatno veća od brzine ekskrecije (Landis & Yu, 2004). Kod riba različiti mehanizmi adsorpcije, regulacije, skladištenja i ekskrecije metala, uslovljavaju razlike u koncentracijama metala u pojedinim organima (Rao & Padmaja, 2000; Storelli *et al.*, 2006). U mišićima riba dolazi do znatno manjeg skladištenja metala u odnosu na metabolički aktivne organe kao što su jetra i škrge (Has-Schön *et al.*, 2006; Ploetz *et al.*, 2007; Uysal *et al.*, 2009).

U istim organima različitih vrsta riba razlike u koncentracijama metala mogu nastati usled razlika u načinu ishrane i tipu staništa, pokretljivosti riba i drugih karakteristika koje su u vezi sa ponašanjem (Linde *et al.*, 1998; Canli & Atli, 2003; Lakshmanan *et al.*, 2009).

Takođe, s aspekta zaštite životne sredine veoma je značajno poznavanje mehanizma nakupljanja, raspodele i metabolizma metala u akvatičnim makrofitama. Kao i ribe i akvatične makrofite mogu biti korišćene kao pouzdani bioindikatori zagađenja (Pall *et al.*, 1996; Ravera, 2001; Balanson & Mal, 2005; Borišev & Stanković, 2006; Bonanno, 2011), jer povećana koncentracija nekog elementa akumuliranog u biljnom tkivu ukazuje na povećano opterećenje okolnog staništa tim elementom (Gerloff & Krombholz, 1966; Yurukova & Kochev, 1996; Pajević *et al.*, 2002). Biljke prvenstveno usvajaju metale preko korena, a pri određenim uslovima i preko nadzemnih organa. Nakupljanje metala u biljkama može da bude posledica litogenih procesa, ali i antropogenih činilaca, tj. rezultat zagađenja životne sredine (Kastori *et al.*, 1997).

Posebna vrednost makrofita kao bioindikatora u rečnim sistemima ogleda se u tome što se uvek nalaze na jednom mestu, obično su abudantne, njihovo uzorkovanje je jednostavno, a taksonomska pripadnost se veoma lako određuje (Olivares-Rieunont *et al.*, 2007).

Zbog fiksnog položaja ukorenjene submerzne i flotantne hidrofite, kao i emerzne vrste svoju ulogu bioakumulatora i biofiltratora ispoljavaju najvećim delom u plićim vodama, odnosno u priobalnim delovima reka, kanala i jezera, kao i u delovima reka gde voda sporije protiče (Westlake, 1975).

Međutim, da bi se procenio efekat opterećenja, neophodno je prethodno izvršiti korektnu procenu potrebnih količina nutrijenata za metabolizam biljaka, da bi se tek onda povećana koncentracija pojedinih elemenata u tkivu mogla pripisati njihovoj

povećanoj koncentraciji u okolnoj sredini (Gerloff & Krombholz, 1966; Yurukova & Kochev, 1996; Pajević *et al.*, 2002).

Različite vrste akvatičnih makrofita različitim intenzitetom usvajaju i nakupljaju metale. To je naročito uočljivo kod vrsta koje rastu na staništima prirodno bogatim ili antropogenim putem zagađenim metalima (Pall *et al.*, 1996; Ravera, 2001; Balanson & Mal, 2005; Borišev & Stanković, 2006). Međutim, akumuliranje metala u tkivima i različitim kompartmentima ćelije istih biljnih vrsta takođe nije jednako zato što biljke mogu usvajati metale preko različitih organa (Welsh & Denny, 1980; Ward, 1987; Bishop & DeWaters, 1988; Levine *et al.*, 1990). Metali, posebno neesencijalni u korenu akvatičnih makrofita intenzivnije se nakupljaju nego u nadzemnim delovima. Ukorenjene vodene biljke imaju fibrinozni korenov sistem (Wang *et al.*, 1997). Intenzitet usvajanja ne zavisi samo od vrste metala, već i od njihovog učešća u biohemijskim reakcijama, dok je mobilnost, a sa tim u vezi i distribucija metala u biljkama najčešće uslovljena njihovom sposobnošću da sa komponentama prisutnim u soku ksilema obrazuju helatne komplekse (Kastori *et al.*, 1997).

1.2.2. Reka Tisa

Slivno područje Tise prostire se na teritoriji pet zemalja: Ukrajine, Rumunije, Slovačke, Mađarske i Srbije. Gotovo 4/5 tog područja nalazi se na teritorijama Rumunije (47%) i Mađarske (29%), dok je u granicama Slovačke 10%, u Ukrajini 8%, a u Srbiji 6% ukupne slivne površine.

Sa severa, severoistoka, istoka i jugoistoka sliv je ograničen planinskim lukom Karpata, a sa zapadne strane niskim pobrđem koje predstavlja razvođe prema slivu Dunava. U opisanim granicama sliv ima naglašen lepezast oblik.

Za sliv Tise karakteristična je asimetričnost. Najznačajnije pritoke Samoš, Kereš i Moriš pritiču sa leve strane, tako da upravo ova strana sliva čini oko 60% ukupne površine slivnog područja, koja inače iznosi oko 157 220 km² (Pavić, 2006).

Dolina Tise je veliko dno bivšeg jezera malog pada i ogromnog prostranstva, koje nanosi Tise i njenih pritoka nisu dovoljno ispunili. Usled malog pada i okolnog ravničarskog terena reka je tokom vremena razvila veliki broj meandara.

Prosečan pad reke bio je 3,68 cm/km, a dužina je bila 1419 km. Posledica toga je plavljenje površine od 26000 km², duga zadržavanja poplava i velike površine zamočvarenog zemljišta.

Od 1850. do 1880. godine izvedeno je ukupno 112 preseka oštih meandara, pri čemu je tok reke skraćen na današnjih 966 km i uspostavljen je prosečan pad 4,5 cm/km. Smanjenjem dužine reke ubrzano je oticanje velikih voda. Male vode su se znatno snizile, međutim došlo je do povišavanja maksimalnih vodostaja u srednjem i donjem toku.

Nasilnom i drastično sprovedenom regulacijom Tise nekadašnja ravnoteža reke je poremećena. Sadašnje stanje nije stabilno odnosno nije stvorena nova ravnoteža. Tisa teži da polako zauzme stare meandre, te napada obale naročito iznad i ispod preseka (Miloradov-Vojnović *et al.*, 2003).



Slika 1.1. Slivno područje reke Tise.

Područje prirodnog sliva Tise u granicama naše zemlje pripada niskim, ravničarskim delovima, no ono ipak ne predstavlja idealnu ravnicu nego prostor stepenastog smenjivanja zaravnjenih geomorfoloških elemenata različitih apsolutnih visina.

Maksimalna apsolutna visina u granicama neposrednog sliva Tise u Vojvodini iznosi 143 m, a minimalna 74 m (Pavić, 2006). U Srbiji dužina toka Tise jeste 197 km, od ušća u Dunav do srpsko-mađarske granice, što obuhvata oko 17% njenog ukupnog toka. Bački kanal povezuje Tisu sa Dunavom, a Begejski sa Tamišem.

Rezultati merenja širina, dubina i površina proticajnih profila Tise u Srbiji uzvodno od brane pokazuju sledeće vrednosti.

- Širine rečnog korita znatno variraju duž toka tako da ne postoje duže deonice sa ujednačenim vrednostima.
- Razlika u širini vodenog ogedala pri maloj i srednje velikoj vodi nije velika. Prosečna širina reke pri maloj vodi iznosi 180 m, pri srednje velikoj 251 m, a pri srednjoj vodi – 202 m.
- Korito je po pravilu najšire na pravolinijskim deonicama toka, a najuže u oštrim meandrima.
- Dubine Tise, takođe, veoma variraju u širokom dijapazonu. Srednja dubina toka pri maloj vodi iznosi 4,4 m, pri srednjoj vodi – 6,7 m, a pri srednje velikoj – 9,1 m. Pri gotovo punom osnovnom koritu maksimalne dubine duž toka variraju u rasponu od 8 m do 26 m.
- Najveće dubine Tisa po pravilu ima na suženim deonicama korita kakvi su oštri meandri, mada se mogu javiti i u slabije naglašenim krivinama.
- Površine proticajnih profila Tise osciluju u širokom dijapazonu. Pri srednjoj vodi vrednost ovog morfološkog parametra toka varira od oko 800 m² do oko 2000 m², što daje prosečnu vrednost od 1340 m². U uslovima približno punog osnovnog korita površine proticajnih profila Tise uzvodno od brane imaju vrednosti od oko 1400 m² i do oko 2500 m² ili prosečno 1970 m² (Pavić, 2006).

Sa mnogo osnova može se konstatovati da Tisa danas istovremeno ima karakter i prirodnog i veštačkog vodotoka prirodnog s aspekta njenog hranjenja i tečenja osnovnim koritom, najvećim delom stvorenim sopstvenim radom, i veštačkog usled njenog kanalisanja i formiranja antropogenih faktora dirigovanog rečnog režima u većem delu toka. Vladajući prirodni uslovi u najvećem delu Tise nepovoljno utiču na slivanje atmosferskih voda i hranjenje vodotoka.

Ovako nepovoljnoj opštoj hidrološkoj situaciji u slivu svakako najviše doprinose prostrane niske ravničarske oblasti doline Tise, koje zahvataju gotovo polovinu slivnog područja. Pored navedenog, nezatnom oticanju doprinose i male količine padavina i nepovoljan pluviometrijski režim prema kojem se najviše taloga izluči u toplijem delu godine, zbog čega gubici vode isparavanjem dostižu prosečne godišnje vrednosti i do 80%. Na minimalan oticaj utiču i drugi faktori kao što su: mala nadmorska visina i neznatna energija terena, učešće polupropusnih i propusnih sedimenata u geološkoj građi doline Tise, pedološki pokrivač i način njegove obrade, prisutan biljni svet, relativno mala gustina rečne mreže. Ipak, u formiranju savremenog režima Tise na srpskom sektoru toka presudnu ulogu ima antropogeni činilac (Pavić, 2006).



Slika 1.2. Reka Tisa u fazi visokog vodostaja u Vojvodini.

Antropogeni uticaj prouzrokuje permanentno zagađenje ove reke, bilo da ono potiče od komunalnih, industrijskih ili poljoprivrednih aktivnosti. Veoma je razvijena poljorivreda u panonskom delu slivnog područja Tise, u njenom srednjem i donjem delu toka. Glavni industrijski regioni u slivu Tise, nalaze se u Rumuniji i Mađarskoj, iako postoje neka važna industrijska postrojenja i u Ukrajini, Slovačkoj i Srbiji. Rudarstvo i metalurška industrija trenutno imaju najznačajniji udeo u regionalnoj privredi sliva, ali su još razvijene i hemijska i petrohemijska industrija, industrija celuloze i papira, hrane, tekstila i industrija nameštaja.

Komisija za zaštitu Dunava u Regionalnom popisu potencijalnih rizičnih tačaka za zagađivanje Tise u Mađarskoj uvrstila je 11 tačaka visokog rizika od kojih su tri energetska postrojenja, pet naftnih postrojenja, jedan rudnik, jedna prehrambena industrija i jedna deponija radioaktivnog otpada. Sa nižim rizikom po zagađivanje registrovane su 54 tačke prehrambene, hemijske, rudarske, naftne, poljoprivredne, mašinske industrije i deponija opasnog otpada.

U Slovačkoj je registrovana jedna tačka visokog rizika iz oblasti rudarstva i 11 tačaka nižeg rizika (4 iz oblasti rudarstva, 3 hemijske industrije i po jedna mašinska i metaluruška industrija i proizvodnja papira i celuloze). Sve registrovane rizične tačke nalaze se na pritokama Tise.

U Ukrajini je registrovano 6 tačaka visokog rizika, i to tri industrije papira i celuloze, dva naftovoda i jedna rafinerija te trinaest tačaka nižeg rizika.

Na slivu Tise koji se nalazi u Rumuniji registrovane su 24 tačke visokog rizika i 19 tačaka nižeg rizika po zagađivanje reke. Među tačkama visokog rizika nalazi se 19 rudnika i postrojenja prerade rude, jedno metaluruško postrojenje, jedna farmaceutska fabrika, jedna fabrika papira i celuloze, jedna stočna farma i jedna hemijska industrija. Među tačkama nižeg rizika nalaze se 6 iz oblasti rudarstva i prerade rude, dve hemijske fabrike, četiri postrojenja za preradu nafte, jedna šećerana, četiri stočne farme, jedno postrojenje za proizvodnju veštačkog đubriva i jedan izliv komunalne vode (Miloradov-Vojnović *et al.*, 2003).

U Srbiji zagađenja u Tisu dolaze direktnim ispuštanjem i posredno preko pritoka ili kanalske mreže.

U bližoj prošlosti Tisa je bila izložena većem broju akcidentnih situacija, od kojih je najpoznatija izlivanje vode i mulja sa velikim koncentracijama i količinama cijanida i teških metala sadržanih u flotacijskom jalovištu rudnika zlata u mestu Baia Mare (Rumunija) 2000. godine. Prema zvaničnim rumunskim podacima, oko 100 000 m³ vode i mulja dospelo je u reku Lapoš i dalje vodotokom u Samoš i Tisu, a konsekvntno tome i u Dunav na teritoriji Srbije.

Kao odgovor na ovo veliko zagađenje na Ministarskoj konferenciji u Budimpešti 2001. godine osnovan je Forum za Tisu sa ciljem da se harmonizuje politika kontrole poplava na nivou sliva. Kao proizvod rada ove grupe 2002. godine završen je Koncept kontrole poplava u slivu reke Tise.

Kao nastavak akcija za unapređenje saradnje na slivu reke Tise, na prvom ministarskom sastanku Međunarodne komisije za zaštitu reke Dunav (ICPDR), održanom 13. i 14. decembra 2004. godine, predstavnici pet zemalja (Ukrajine, Slovačke, Rumunije, Mađarske i Srbije) potpisali su Memorandum o razumevanju (*engl. Memorandum of Understanding – Towards a River Basin Management Plan for the Tisza river supporting sustainable development of the region*).

S obzirom na činjenicu da je sliv Tise deo sliva Dunava i da su sve zemlje koje ga dele 1994. godine potpisale Konvenciju o zaštiti reke Dunav u Sofiji, međunarodne aktivnosti na zaštiti Tise odvijaju se u okviru aktivnosti na zaštiti Dunava (ICPDR). Tom prilikom je osnovana Grupa za Tisu kao osnova za kooperaciju i razmenu podataka o međunarodnim, regionalnim i nacionalnim aktivnostima na slivu, kao i za obezbeđivanje harmonizacije i povećanja efikasnosti akcija (pruzeto sa sajta Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede).

Takođe, Memorandumom o razumevanju (2004) i njegovom dopunom sa Ministarskog sastanka ICPDR stvoreni su uslovi za zajednički rad na zaštiti i održivom korišćenju voda reke Tise.

Integralni Plan upravljanja za sliv reke Tise usvojen je na ministarskom sastanku u Užgorodu (Ukrajina) 11. aprila 2011. godine, kada je potpisan i unapređen Memorandum o razumevanju kojim je istaknuta želja da se nastavi uspostavljena dobra saradnja i da se primenom Plana i predviđenih mera vide prvi rezultati do 2015. godine.

Plan integralnog upravljanja slivom Tise uključuje analizu pritisaka koji potiču od zagađenja, inženjerskih poduhvata na reci, poplava i suša. Osim toga, daje uvid u stanje voda i ukazuje na mere koje je potrebno sprovesti kako bi se postigli ciljevi zadati Okvirnom direktivom o vodama do 2015. godine.

Okvirna direktiva Evropske unije o vodama (*engl. Water Frame Directive – WFD, 2000/60/EC*) predstavlja najznačajniji instrument u oblasti integrisanog upravljanja vodnim resursima, koje uključuje i monitoring i utvrđivanje statusa vodenih ekosistema i kvaliteta voda (Radulović & Teodorović, 2011). Stupila je na snagu krajem 2000. godine. Osnovni ciljevi donošenja Direktive jesu sledeći:

- sveobuhvatna zaštita svih voda, uz primenu načela integralnog upravljanja vodnim resursima;
- postizanje dobrog statusa voda u roku od 15 godina;

- integralno gazdovanje i upravljanje rečnim slivovima;
- kontrola kvaliteta voda i ispuštanja zagađenih voda;
- pravilno utvrđivanje cena vode, na osnovu ključnih principa: „korisnik plaća”, „zagađivač plaća”, „potpuna nadoknada troškova”;
- uključivanje javnosti, u cilju informisanja, konsultovanja i učešća u odlučivanju.

Direktiva o vodama zasniva se na konceptu integracije, koji je ključ za upravljanje zaštitom vode u slivu:

- integracija svih resursa površinskih i podzemnih voda na nivou rečnog sliva;
- integralna zaštita životne sredine;
- integracija svih vidova korišćenja voda;
- integracija legislative i propisa iz oblasti voda u zajednički i koherentni okvir;
- integracija tehničkih i ekonomskih mera;
- integracija različitih nivoa donošenja odluka;
- integracija upravljanja vodama prekograničnih rečnih slivova, kroz međunarodnu saradnju.

Osnovna svrha Direktive o vodama jeste da spreči dalje pogoršanje, zaštiti i poboljša status vodenih ekosistema, kao i kopnenih ekosistema i vlažnih staništa koja direktno zavise od vodenih ekosistema u odnosu na potrebe za vodom.

Srbija je nedavno počela da usklađuje pravni okvir u oblasti upravljanja vodama sa propisima EU. Zakon o vodama („Sl. glasnik RS”, br. 30/2010) u velikoj meri usaglašen je sa Direktivom o vodama. Zakon uređuje pravni status voda, integralno upravljanje vodama, finansiranje, nadzor, kao i druga pitanja od značaja u ovoj oblasti. Dalje usaglašavanje je potrebno u oblasti jasnog određivanja nadležnosti sprovođenja planova upravljanja rekama, vremenskog okvira od 15 godina za postizanje dobrog ekološkog statusa, uslova za definisanje „veštačkog” ili „značajno izmenjenog” vodnog tela, itd.

1.3. Materijal i metode rada

Da bi se ispitale petrološko-geohemijske karakteristike savremenih sedimenata Tise i njihov uticaj na živi svet reke urađena su terenska i laboratorijska istraživanja. Terenski rad je uključio sakupljanje uzoraka sedimenata, zatim četiri vrste ribe i jedne biljne vrste.

Recentni sedimenti uzeti su sa 20 lokaliteta u periodu od septembra do novembra 2010. godine duž celog toka Tise. Sa 20 lokaliteta prikupljeno je ukupno 28 uzoraka, od čega je 25 uzoraka sedimenta uzeto iz reke sa različitih dubina, a 3 iz pritoka (jedan iz rečice Jegričke, a dva iz korita reke Begej).

Ukupno 160 jedinki četiri ekosistemski različite vrste riba (kečige, šarana, deverike, štuke) sakupljano je od lokalnih ribara na četiri različita lokaliteta. Od biljne vrste odabrana je trska kao dobar bioakumulator hemijskih elemenata. Uzorkovanje trske sprovedeno je na istim lokalitetima na kojima je uzorkovana riba.

Laboratorijskim analizama obuhvaćen je veći broj metoda i postupaka: granulometrijska analiza sedimenata, rendgenska difrakcija praha minerala glina, određivanje sadržaja metala u uzorkovanom sedimentu primenom metode indukovane kuplovane plazme sa masenim spektrofotometrom, određivanje sadržaja metala u ribi i trsci primenom metode indukovane kuplovane plazme sa optičkim emisionim spektrofotometrom, analiza organskih jedinjenja iz rastvorne organske supstance rađena je primenom gasnohromatografske-masenospektrometrijske tehnike.

Detaljniji opisi metoda prikupljanja uzoraka, njihove pripreme za analizu i sama analiza dati su i narednim poglavljima doktorske disertacije.

1.4. Opis istraživanih lokaliteta

Tačka Begej 1

N – 45°12'48,4", E – 20°21'50,1", Z – 80m.

Ova tačka je na aluvijalnoj površi Begeja ispod nasipa na kome je asfaltni put Perlez–Titel. Aluvijalna površ je na levoj strani reke. Između korita i puta je vrbak i privremena bara od poslednjih povodnji. Ceo prostor ima mnogo razbacanog otpada. Na privremenoj bari razvijeno je nisko travnato i algalno rastinje. Sediment je fino-zrni mulj, tamnosmeđe boje sa dosta organskog materijala (slika 1.3).



Slika 1.3. Lokalitet Begej 1.

Tačka Begej 2

N – 45°12'52", E – 20°21'45", Z – 80m.

Tačka je na desnoj obali Begeja. Obala je od fino-zrnih klastita na kojima se nalazi obilje krupnih ljuštura školjki i puževa. Ljušture su izbačene verovatno sa poslednjim povodnjama (slika 1.4).



Slika 1.4. Lokalitet Begej 2.

Tačka Tisa 1

N – 45°11'42", E – 2 0°18'40", Z – 81m.

Tačka je na obali, nizvodno od titelskog mosta. Obala je od fino-zrnih klastita tamnomrke ili smeđe boje. Nije uočena nikakva fauna. Na sedimentu su pukotine isušivanja. Na ovoj tački sakupljan je i biološki materijal (slika 1.5).



Slika 1.5. Lokalitet Tisa 1.

Tačka Tisa 2

N – 45°10'33,3", E – 20°16'48,8", Z – 85m.

Tačka je na utoku kanala u Tisu. Mali profil je od fino-zrnih klastita sa manje ili više peskovite frakcije. Uglavnom su to alevriti sa glinovitom frakcijom, zbog čega imaju

naglašenu plastičnost. U njima je prisutna organska materija. Nisu primećeni ostaci faune (slika 1.6).



Slika 1.6. Lokalitet Tisa 2.

Tačka Tisa 3

N – 45°12'36", E – 20°18'40,8", Z – 87m.

Tačka je uzvodno od Titela uz lesni odsek Titelskog brega. Obala je sa povodanjским muljevima na kojima su razvijene pukotine isušivanja. Voda je ponovo nadošla i zaplavila te pukotine. Sediment je fino-zrni, tamnosivi ili tamnosmeđi klastit, veoma plastičan i sa dosta mladih korenovih žilica. U pojedinim delovima je sivo-plav (slika 1.7).



Slika 1.7. Lokalitet Tisa 3.

Tačka Jegrička 1

N – 45°23'20", E – 20°03'55,8", Z – 84m

Rečica Jegrička pripada Parku prirode III kategorije. Na levoj obali šarandžije, iza železničkog mosta obala je zarasla u trsku gde su ribolovci otvorili pecački prostor. Deponat je crni mulj sa dosta biljnih fragmenata, ali i antropogenih (flaše, cigle, kamenje od pruge). Uz obalu je izbačeno puno krupnih školjki i sitnih puževa. Po veličini školjke su indentične onima na tački Begej 2 (slika 1.8).



Slika 1.8. Lokalitet Jegrička 1.

Tačka Tisa 4

N – 45°34'41,6", E – 20°07'06,8", Z – 80m

Tačka je kod mosta na Tisi između Starog i Novog Bečeja. Ovaj most je praktično i brana sa prevodnicom. Tačka je na desnoj strani mosta. Uz sam most je mali zaliv koji je zaplavljan Tisom i u kome je nagomilan finozrni klastični materijal. Takođe, tu je i mala depresija u kojoj ima vode i puno nanesenih školjki. Na mulju su razvijene pukotine isušivanja. Mulj je veoma plastičan i lepi se za alat. Ima dosta organske materije, što mu daje tonove tamnosive boje. Biološki materijal je sakupljan pre i posle brane (slika 1.9).



Slika 1.9. Lokalitet Tisa 4.

Tačka Tisa 5

N – 45°42'46,9", E – 20°05'33,5", Z – 79m

Tačka je u oštrom Tisinom meandru u Banatskom Petrovom selu. Obala je uglavnom od sitnozrnog peska ili alevritskog peska. Na dubini od 20 cm nađeno je sočivo glinovito-alevritskog sastava. Na pesku u reci vidljivi su tragovi talasanja (slika 1.10).



Slika 1.10. Lokalitet Tisa 5.

Tačka Tisa 6

N – 45°23'34,0", E – 20°12'26,8", Z - 79m

Tačka je blizu mosta na Tisi koji je na regionalnom putu Novi Sad–Zrenjanin. Na desnoj strani reke je kamp naselje sa raznovrsnim kućicama i privezanim čamcima. Na obali je mali prostor širine 10 m na kome je nanos reke. Nanos je finozrni sa pukotinama isušivanja. Ispod mulja debljine 10–20 cm je sitnozrni pesak (slika 1.11).



Slika 1.11. Lokalitet Tisa 6.

Tačka Tisa 7

N – 45°45'46,5", E – 20°08'44,4", Z – 81m

Ova tačka je kej na Tisi u mestu Mol. Sediment je odložen na obaloutvrđi, na keju, što znači da je mlađi od keja. Konstatovani sedimenti su pesak, alevrit i glina, koji se u nekoj formi stratifikacije smenjuju. Visok sadržaj finozrnih klastita daje plastičnost sedimentu (slika 1.12).



Slika 1.12. Lokalitet Tisa 7.

Tačka Tisa 8

N – 45°47'38,1", E – 20°08'49,6", Z – 73m

Marina u Adi. Finozrni sedimenti uzorkovani na granici kanala za marinu i reke Tise (slika 1.13).



Slika 1.13. Lokalitet Tisa 8.

Tačka Tisa 9

N – 46°07'26,5", E – 20°04'18,0", Z – 71m

Martonoš na utoku kanala u Tisu. Finozrni klastiti. Uzorci uzeti s obale, ispod površine vode. Visina profila iznosi oko 2 m (slika 1.14).



Slika 1.14. Lokalitet Tisa 9.

Tačka Tisa 10

N – 46°04'34,8", E – 20°03'02,4", Z – 78m

Tačka se nalazi pre ulaska u Kanjižu. Obala je strma sa muljevitim nanosom. Na mestu uzorkovanja u samoj Tisi na prvih 10 cm nalazi se sitnozrni pesak, a ispod muljeviti sediment (slika 1.15).



Slika 1.15. Lokalitet Tisa 10.

Tačka Tisa 11

N – 46°02'50,7", E - 20°05'04,7", Z – 80m

Ova tačka se nalazi uzvodno od mosta u Novom Kneževcu (slika 1.16).



Slika 1.16. Lokalitet Tisa 11.

Tačka Tisa 12

N – 46°00'35,1", E – 20°02'10,5", Z – 78m

Tačka je na obali Tise u selu Adorjan. Na obali je delimično potopljena stara dereglija. Obala je strma, usečena nekoliko metara. Profil je izgrađen od starijih Tisinih deponata (slika 1.17).



Slika 1.17. Lokalitet Tisa 12.

Tačka Tisa 13

N – 46°00'35,1", E – 20°02'10,5", Z – 78m

Tačka je na obali Tise blizu sela Sanad. Prilaz reci je širok. Na obali su naslage mulja, ali dosta starije. Na zaravni iznad reke najmlađi deponati nanesen su verovatno sa proletnjom povodnjom (slika 1.18).



Slika 1.18. Lokalitet Tisa 13.

Tačka Tisa 14

N – 45°55'56,1", E – 20°05'36,8", Z – 74m

Tačka je na keju u Senti. Na ovom lokalitu sakupljan je i biološki materijal (slika 1.19).



Slika 1.19. Lokalitet Tisa 14.

Tačka Tisa 15

N – 45°51'50,6", E – 20°05'11,5", Z – 75m

Tačka je u menadru na izlazu iz Sente prema Bečeju. Finozrni sediment istaložavan je na obali u priobalnom delu korita sa pukotinama isušivanja (slika 1.20).



Slika 1.20. Lokalitet Tisa 15.

Tačka Tisa 16

N – 45°30'32,1", E – 20°07'18,6", Z – 79m

Tačka je na obali Tise uz jednu ribarsku kuću. Obala je strma, visine oko 6 metara. Nekoliko stotina metara dalje od reke nalazi se obaloutvrda. U fazama najvišeg vodostaja reka preplavi zaravnjeni prostor sve do obaloutvrde. Posle proletnje povodnje debljina mulja na terasi bila je oko 20 cm. U sredini reke su dugački uzdužni prudovi koji se vide u fazama najnižeg vodostaja (slika 1.21).



Slika 1.21. Lokalitet Tisa 16.

Tačka Tisa 17

N – 45°17'09,0", E – 20°14'18,3", Z – 78m

Tačka je na 21. om kilometru kod vikend-naselja „Dukat“, iza Mošorina, na istočnoj strani Titelskog brega. Obala Tise je strma, do 4 m (slika 1.22).



Slika 1.22. Lokalitet Tisa 17.

2. Petrološko-geohemijska ispitivanja savremenih sedimenata reke Tise

2.1. Uvod

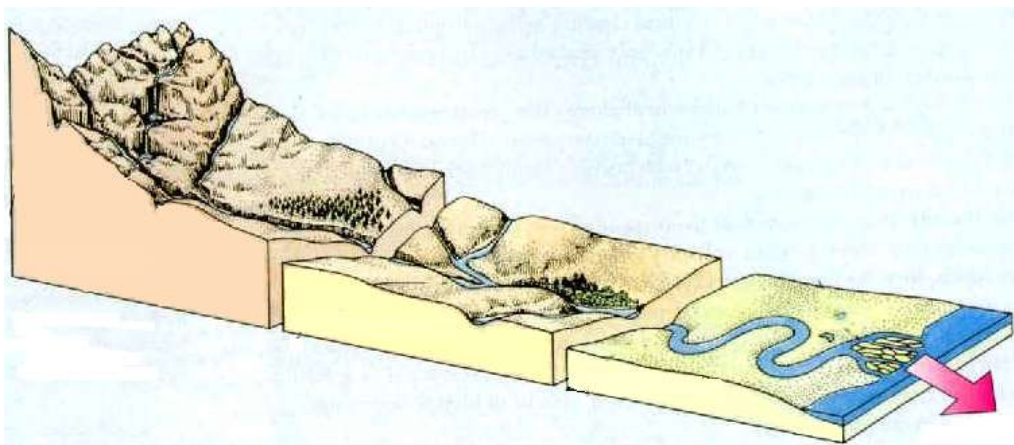
2.1.1. Aluvijalni sistemi

Depozicioni sistemi predstavljaju celovit, izdvojen i samostalan prirodni skup depozicionih sredina koje, po pravilu, imaju više facija. Dele se na kontinentalne, prelazne ili mešovite i morske sisteme. U kontinentalne depozicione sisteme spadaju: rečni, jezerski, močvarni, lednički i pustinjaški.

Rečne ili aluvijalne depozicione sisteme čine svi stalni i povremeni tokovi koji obavljaju ogroman geološki rad na Zemlji u vidu erozije stena, transporta erodovanog materijala i njihovoj akumulaciji.

U okviru aluvijalnog sistema izdvajaju se četiri podsistema: plavinske lepeze, upletene, anastomozne i meandrirajuće reke.

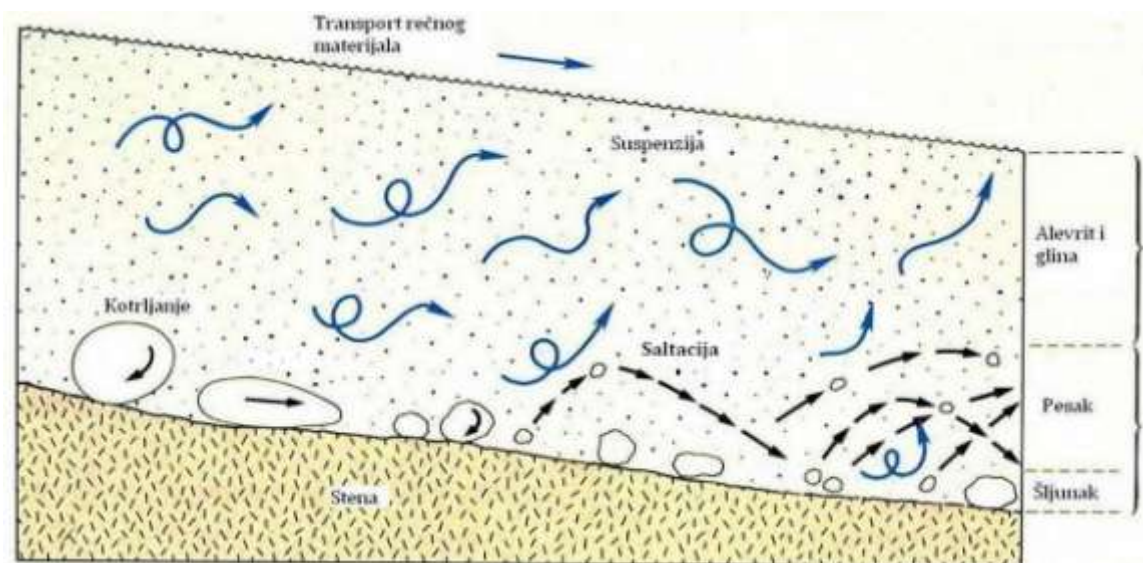
Svi vodeni tokovi etapno i jednosmerno prenose materijal prema jezerima, morima i okeanima, odlažući usput jedan deo transportovanog materijala u vidu rečnih nanosa (slika 2.1).



Slika 2.1. Prenos rečnog materijala vodenim tokovima

(http://www.mrstevennewman.com/geo/Stockton/Biophysical_Interactions/Hydrological_processes.htm).

Transport materijala rečnim tokom odvija se trakcijom (kotrljanjem), saltacijom (poskakivanjem) i suspenzijom (slika 2.2).



Slika 2.2. Transport materijala rečnim tokom

(<http://www.personal.kent.edu/~sclement/dynamics/rivers/rivers.htm>).

Za meandrirajuće reke, među koje spada i reka Tisa, specifično je postojanje jednog toka koji protiče duž plavnog područja noseći znatnu količinu materijala pri dnu korita i u suspenziji (slika 2.3). Sedimentacija kod meandrirajućih reka odvija se u tri glavne grupe sredina: u rečnom koritu, u aluvijalnoj ravnici i u mrtvajama.

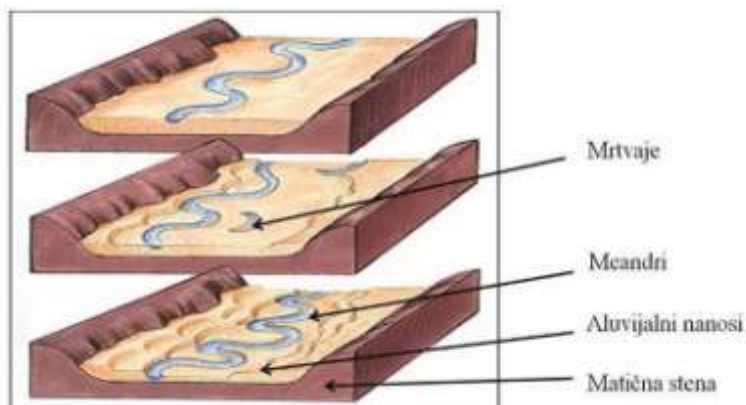
2.1.2. Litologija aluvijalnih podsistema

Razlike koje postoje u pogledu strukture i geneze deponovanog materijala uslovljavaju različit litološki sastav sedimenata aluvijalnih podsistema. Deponati plavinske lepeze znatno se razlikuju od ostalih rečnih tvorevina po uslovima depozicije i karakteristikama sedimenata. To su koncentracije grubozrnog i srednjozrnog klastičnog materijala (drobine, šljunka, peska). Kod meandrirajućih reka promene u režimu toka utiču na litologiju deponata kako na aluvijalnim površinama, prudovima, tako i u samoj faciji korita. U faciji korita to su koncentracije peskova različitog granulometrijskog sastava, a na aluvijalnim površinama i prudovima fino-zrni klastiti. Sedimenti upletenih reka uglavnom su neuređeni i čine ih šljunkovi, peskovi i sporadično fino-zrni klastiti.

Pored navedenih deponata u sedimentima reka pojavljuje se još i lokalno karbonatno nagomilavanje ljuštura i naslaga flore.

2.1.3. Sedimentacioni prostor reke Tise

Kako je već napomenuto reka Tisa pripada meandrirajućem aluvijalnom podsystemu (slika 2.4), kod koga rečno korito zauzima samo deo aluvijalne površi unutar meandarskog pojasa koji se sastoji od aktivnog i napuštenih korita, te je moguće jasno razdvajanje facije korita, aluvijalne površi i mrtvaja (slika 2.3).



Slika 2.3. Sedimentacioni prostor meandrirajuće reke.



Slika 2.4. Sedimentacioni prostor reke Tise.

2.1.4. Prikaz geologije vojvođanskog dela Panonskog basena

Reka Tisa protiče kroz Vojvodinu, Autonomnu Pokrajinu Republike Srbije. Vojvodina pripada južnim delovima Panonske depresije i zauzima prostor između $44^{\circ}38'$ i $46^{\circ}10'$ SGŠ i $18^{\circ}10'$ i $21^{\circ}15'$ IGD.

Panonski basen predstavlja potolinu, nastalu početkom miocena, kada je započelo intenzivno izdizanje Karpata, Dinarida i Alpa.

U delu Panonskog basena koji pripada Vojvodini, tercijarnim molasama prekriveni su spušteni blokovi nekoliko geotektonskih jedinica (Karpato-balkanida, Srpsko-makedonske mase, Vardarske zone i Dinarida), izgrađenih od stena paleozojske i mezozojske starosti. U miocenu u pojedinim delovima basena nataloženo je od 2000 do

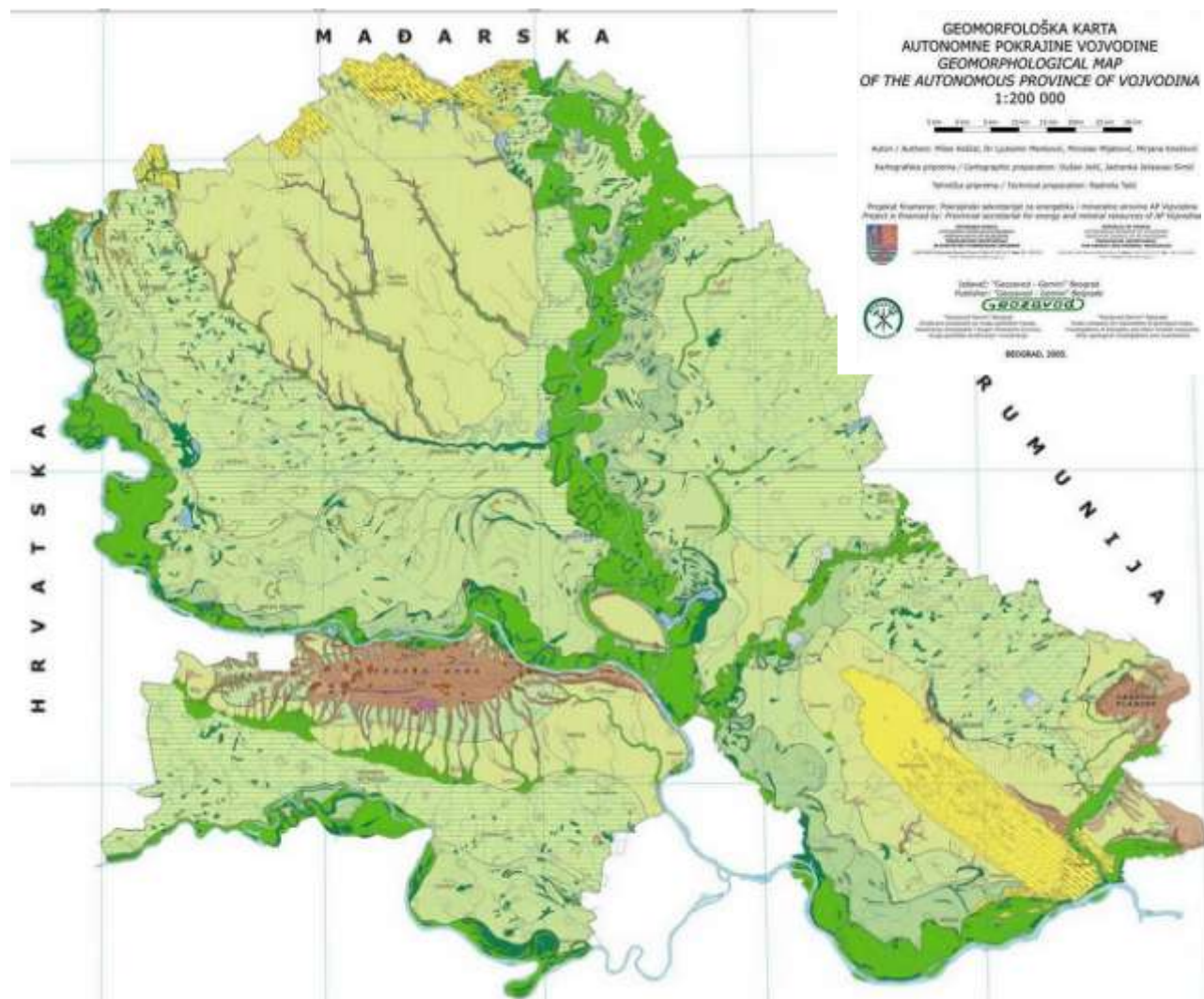
3000 m marinskih sedimenata: konglomerata, peščara, laporaca, gline i krečnjaka (posebno u badenu i sarmatu).

Krajem miocena gubi se veza sa Sredozemnim morem, tako da je sredina prvo postala brakična, a zatim slatkovodna. U toj fazi zapunjavanje prostora vojvođanskog dela Panonskog basena bilo je najintenzivnije, jer je u relativno kratkom vremenskom intervalu nataložena velika količina sedimenata (paludinski slojevi).

U celini paleoreljef Panonskog basena, u tektonskom smislu, karakteriše čitav niz manjih rovova i horstova. Pretercijarnu podlogu čine starije stratigrafske jedinice od paleozoika do mezozoika i magmati. U litološkom pogledu u površinske tvorevine spadaju les, pesak i glina sa varijacijama sredina u kojima su deponovani.

Karakteristično je, zbog toga, da su postojeći oblici reljefa, prikazani geomorfološkom kartom (slika 2.5), najčešće sinhroni sa litologijom, odnosno nastajali su istovremeno sa depozicijom sedimenata. Tako, najrasprostranjenija stena les ima istovremeno litološku odredbu (glinovito-peskoviti alevrit), genetsku (eolski sediment) i geomorfološku (lesna zaravan itd.).

To isto važi i za pesak eolskog ili fluvijalnog porekla i oblike koje gradi (dine ili peščane pokrove itd.) ili za prostore velikih aluvijalnih ravnica na kojima je kao poseban tip izdvojen barsko-močvarni reljef sa organogeno-barskim (muljevitim) tvorevinama (slika 2.5).





Slika 2.5. Geomorfološka karta Autonomne Pokrajine Vojvodine.

LEGENDA

MORFOGENEZA I MORFOGRAFIJA


ENDOGENI RELJEF

TEKTOGENI RELJEF








-  Horst
-  Neotektonska depresija

EGZOGENI RELJEF



ELUVIJALNI RELJEF

-  zaravni na kojima preovlađuje eluvijalni proces

DELUVIJALNO-PROLUVIJALNI RELJEF

-  područja umerenog spiranja i jaružanja
-  područja intenzivnog spiranja i jaružanja
-  jaruga
-  vododelnica
-  značajni prevoji
-  deluvijalno-proluvijalni zastori
-  proluvijalne lepeze

KOLUVIJALNI RELJEF

-  odroni i klizišta
-  ožiljci odrona i klizišta

FLUVIJALNI RELJEF

-  doline u lesu
-  doline u eolskim peskovima-rekonstruisane
-  staro napušteno rečno korito
-  mesto piraterije
-  niža rečna terasa
-  viša rečna terasa pokrivena lesom
-  terasni odsek
-  odsek lesne zaravni
-  ocedni rečni tokovi
-  suvi kanali ocednih tokova
-  tragovi pomeranja rečnog toka
-  aluvijalna ravan
-  stari, nekadašnji aluvijon Tamiš
-  rečno ostrvo-ada
-  plavinska lepeza

Slika 2.5. Geomorfološka karta Autonomne Pokrajine Vojvodine.

FLUVIO - BARSKI RELJEF

- mrtvađa - manji napušteni meandar
- mrtvađa - veći napušteni meandar
- bare i močvare
- jezera u fazi zabarivanja
- reke u fazi zabarivanja
- fluvio-barsko dno panonskog basena

MARINSKO-LIMNIČKI RELJEF

- jezerska terasa pokrivena lesom
- tragovi nekadašnje obalske linije

KRAŠKI RELJEF

- područje razvoja kraškog procesa
- pećina

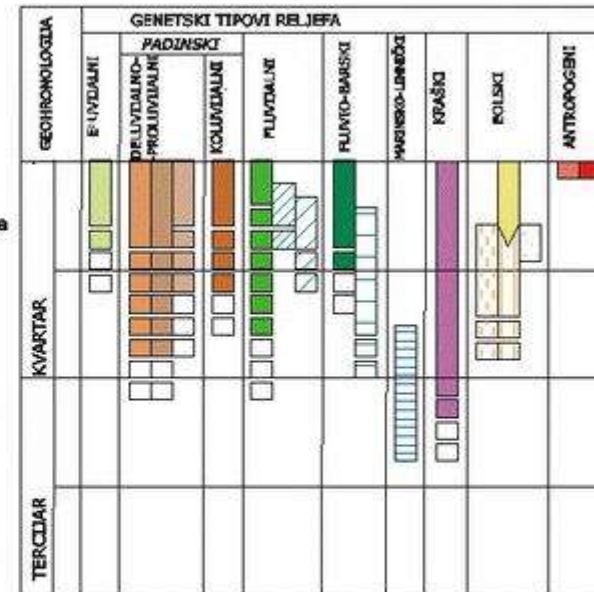
EOLSKI RELJEF

- lesna zarevan
- lesna dina
- Izduvina
- peščani pokrovi visokih dina
- peščani pokrovi niskih dina
- peščani pokrovi sa slabo izraženim dinama
- Individualni peščani bedemi
- smer dominantnog vetra

ANTROPOGENI RELJEF

- urbana sredina
- iskopi
- deponije
- iskopi u aluvijonu ispunjeni vodom
- ribnjaci
- veštačke akumulacije
- vodoodbrambeni nasipi
- veliki kanal DTD
- manji kanali

MORFOHRONOLOGIJA



Slika 2.5. Geomorfološka karta Autonomne Pokrajine Vojvodine.

2.1.5. Hidrologija Tise

Tisa je, pored Dunava i Save, najveći rečni tok na teritoriji Vojvodine. U reljefu njenog sliva mogu se izdvojiti morfološki i hipsometrijski tri bitno različite celine. Najrašćlanjeniju i najvišu predstavljaju Karpatske planine sa apsolutnim visinama od 700 do 2500 m. Drugu čini Erdeljski basen sa planinom Bihar. Dno basena leži na apsolutnih od 200 do 500 m, dok vrh planine Bihar doseže apsolutnu visinu od 1848 m. Treću najnižu i najzaravnjeniju celinu, visoku od 200 m n. v., predstavlja niska dolina Tise. Procentualno gledano, najveću površinu zauzimaju nizijski predeli na koje otpada oko 45% ukupne teritorije slivnog područja (Gavrilović & Dukić, 2002).

Analizom padova na uzdužnom profilu Tisa samo u svom gornjem toku ima karakter planinskog vodotoka, dok u srednjem i donjem toku predstavlja tipičnu ravničarsku reku. Od mesta spajanja Crne i Bele Tise do ušća Samoša, na deonici dugoj 266 km, ukupan pad glavnog toka iznosi oko 357 m ili 1,34%. U srednjem delu toka Tisa ima znatno manji pad na uzdužnom profilu. Na sektoru od ušća Samoša do ušća Moriša ukupan pad Tise iznosi oko 27 m ili 0,052%. U donjem toku, pri niskom vodostaju Tisa ima ukupan pad na uzdužnom profilu svega oko 5 m, što je 0,028%. Ako se posmatraju zajedno srednji i donji tok, što je 72% dužine čitave reke, ukupan pad Tise iznosi 32 m ili 0,0457% (Pavić, 2006). Područje prirodnog sliva Tise u granicama naše zemlje pripada niskim, ravničarskim delovima sa stepenastim smenjivanjem zaravnjenih geomorfoloških elemenata različitih apsolutnih visina. Maksimalna apsolutna visina u granicama neposrednog sliva Tise u Vojvodini iznosi 143 m, a minimalna 74 m (Pavić, 2006). Na teritoriji Srbije reka Tisa je imala veliki uticaj na morfološko oblikovanje reljefa. Aluvijalna ravan Tise razvijena je sa obe strane reke. Blago je nagnuta u smeru oticanja, sa nadmorskim visinama od 82 m kod Segedina, do 79 m kod ušća u Dunav.

Niža (prva) aluvijalna rečna terasa (širine i do 10 km) nalazi se sa leve strane Tise, na prostoru od Ečke do mađarske granice, gde se javlja u vidu manjih i većih isprekidanih terasnih zaravni, dok je druga (viša) rečna terasa (pokrivena lesom) razvijena, takođe, sa leve strane Tise i nagnuta je u celosti ka jugoistoku, u smeru oticanja rečnog toka. Na prostranim aluvijalnim ravnima i rečnim terasama Tise obrazovani su i ocedni rečni tokovi. To su slabi, mahom meandrirajući rečni tokovi, koji

nastaju ocedivanjem bara i močvara. Zbog izuzetno ravnog terena, oticanje vode u ocednim rečnim tokovima veoma je usporeno, zbog čega se oni, u najvećem broju slučajeva, nalaze u fazi zabarivanja.

2.1.6. Petrološko-geohemijska istraživanja savremenih sedimenata reke Tise

Sa stanovišta zaštite životne sredine ispitivanje rečnih sedimenata od izuzetnog je značaja zbog činjenice da oni kao čvrsta faza u akvatičnim ekosistemima mogu vezati i do milion puta veću koncentraciju zagađujućih materija nego ista zapremina vode. Zahvaljujući takvim osobenostima u sedimentima se može utvrditi prisustvo zagađujućih materija i mogu poslužiti kao efikasno sredstvo u identifikaciji sredinskih uticaja.

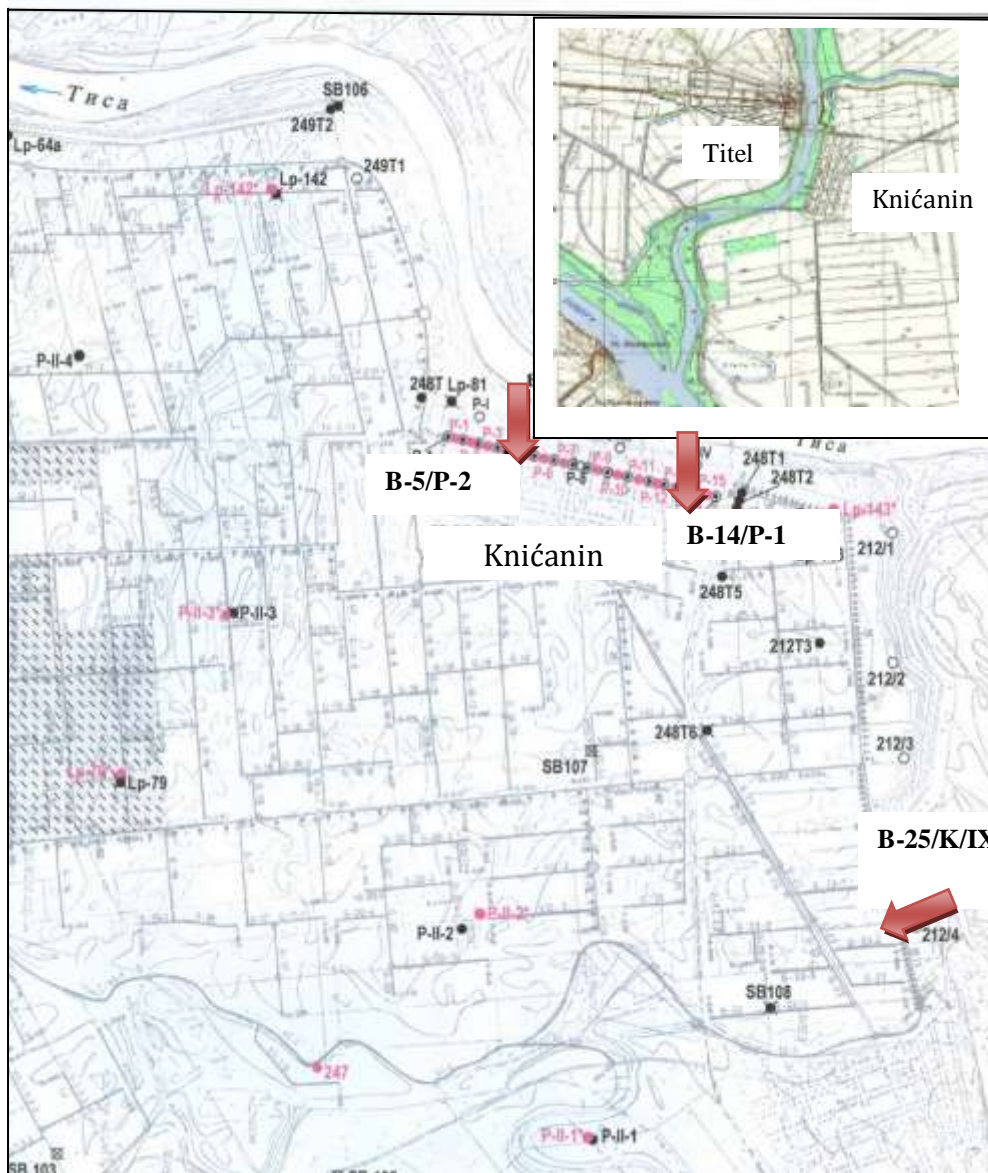
Kvalitet sedimenata reke Tise ispitivao je veći broj autora na teritoriji Mađarske (Fleit & Lakatos, 2003; Lakatos & Fleit, 2003). Na području Republike Srbije tokom 2001. i 2005. godine rađena su opsežna ekološka istraživanja reke Tise (Miloradov-Vojinović *et al.*, 2003; Pavić *et al.*, 2006). Međuopštinska komisija za praćenje stanja reke Tise formirana je 1992. godine sa ciljem zaštite reke od zagađivanja. Praćen je sadržaj teških metala u vodi, sedimentu i živom svetu. U 2001. godini ekološko istraživanje reke Tise vršeno je samo na teritoriji Republike Srbije. Obuhvaćen je sektor reke od Dunava do državne granice, odnosno 164 km toka. Ovim istraživanjem zaključeno je da se sektor reke kroz Srbiju ne može posmatrati izdvojeno od ostalog toka susednih zemalja. Svake naredne godine produžavan je sektor istraživanja prema Mađarskoj i Ukrajini, te je u 2002. godini obuhvaćen sektor reke od 742 km, od Dunava do granice Mađarske i Ukrajine. U 2005. godini istraživanje je obuhvatilo 500 km rečnog toka. Zadatak programa istraživanja nautičko-ekološke ekspedicije „Tisa 2001” bio je da se kontinualnim terenskim merenjima sagleda kretanje zagađenja segmenta reke tokom petnaest dana u julu 2001. godine. Tokom istraživanja analizirano je 109 uzoraka vode iz Tise i uzeto je 60 uzoraka vode i 20 uzoraka mulja za analizu u stacionarnim laboratorijama. Tokom 2005. godine uzimani su površinski (poremećeni uzorak) uzorci sedimenata reke. Merenje koncentracije teških metala rađeno je indukovanom kuplovanom plazmom sa masenim detektorom.

Za razliku od prethodnih istraživanja u ovom radu je obuhvaćeno utvrđivanje: strukturnih karakteristika, mineraloškog sastava, kao i geohemijskih karakteristika savremenih sedimenata reke Tise, s ciljem da se utvrdi intenzitet antropogenog uticaja na osnovu sadržaja teških metala. Da bi se utvrdio intenzitet antropogenog uticaja na savremene sedimente, dobijeni rezultati u ovom istraživanju poređeni su sa referentnim uzorcima.

Za referentne uzorke izabrani su oni za koje se sa sigurnošću zna da su njihove geohemijske karakteristike prirodne, tj. bez ikakvih antropogenih uticaja, odnosno oni koji su po mineraloškim i strukturnim karakteristikama najpribližniji savremenim sedimentima iz reke Tise.

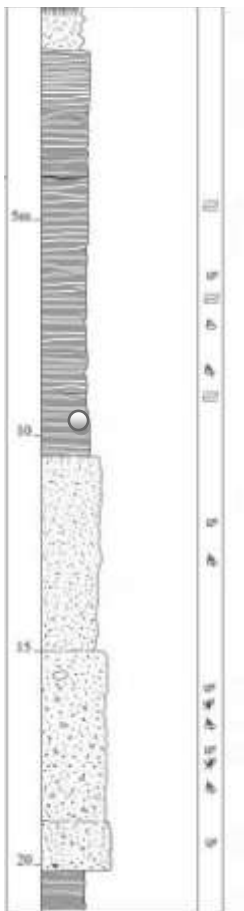
Izabrana su četiri referentna uzorka fino-zrnih klastičnih sedimenata iz bušotina (B-5/P-2 (83), B-14/P-1 (54, 55), B-25/K/IX (106)). Pozicije uzorkovanja prikazane su na slici 2.6.

Stratigrafski, referentni uzorci pripadaju holocenu. Međutim, oni su genetski vezani za aluvijalne sisteme koji su hranjeni sa petrološki veoma raznovrsnih i jako širokih margina. Facijalno, to su deponati delom sa povodanjskih ravnica, a delom iz mrtvaja (napuštenih korita). Na slici 2.7. dat je grafički prikaz hidrogeoloških bušotina iz kojih su uzeti referentni uzorci.

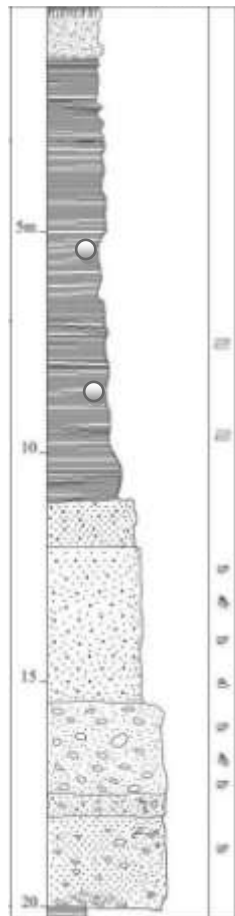


Slika 2.6. Pozicije hidrogeoloških bušotina (B-5/P-2, B-14/P-1, B-25/K/IX) iz kojih su uzeti referentni uzorci.

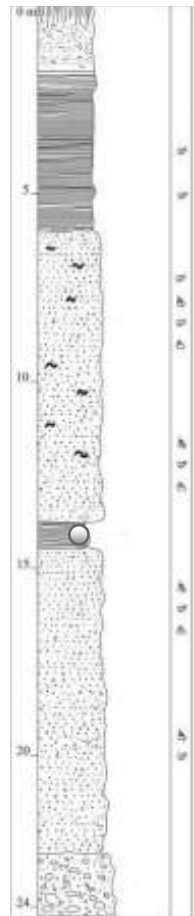
Bušotina B-5/P-2
Dubina Grafički prikaz Tekstura



Bušotina B-14/P-1
Dubina Grafički prikaz Tekstura



Bušotina B-25/K/IX
Dubina Grafički prikaz Tekstura



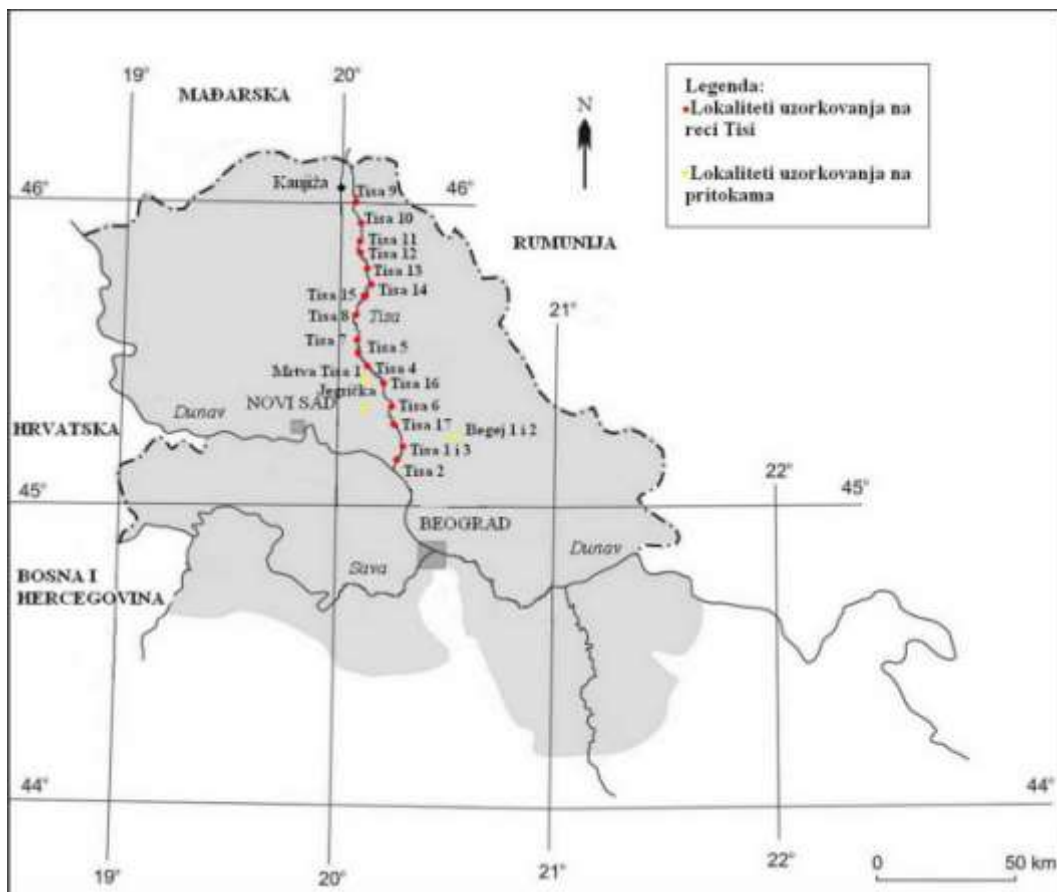
Slika 2.7. Grafički prikaz hidrogeoloških bušotina iz kojih su uzeti referentni uzorci.

○ Mesta na bušotinama na kojima su uzimani uzorci.

2.2. Materijal i metode ispitivanja savremenih sedimenata reke Tise

2.2.1. Proučavano područje

Savremeni sedimenti uzeti su sa 20 lokaliteta (slika 2.8) u periodu od septembra do novembra 2010. godine duž celog toka reke Tise. Sa 20 lokaliteta uzeto je ukupno 28 uzoraka, od čega je 25 uzoraka sedimenata uzeto iz Tise, a 3 su uzeta iz pritoka (jedan iz rečice Jegričke, a dva iz reke Begej). Površinski sedimenti (dubina 0–5cm) prikupljani su špatulom, a dubinski (dubina 6–30cm) uzorkivačem. Sa svakog lokaliteta uzeto je od 3 do 5 kg sedimenta kako bi se obezbedilo dovoljno materijala frakcije manje od 63 μm za mineralošku i geohemijsku analizu. U tabeli 2.1. dat je detaljan opisi uzoraka.



Slika 2.8. Ispitivano područje i lokaliteti uzorkovanja savremenih sedimenata na reci Tisi i pritokama Begej i Jegrička.

Tabela 2.1. Lokaliteti uzorkovanja savremenih sedimenata na reci Tisi sa detaljnim opisom uzoraka

Uzorak	Lokalitet (km rečnog toka)	Opis uzorka
Begej 1	10 km	finozrni mulj, dubina uzorkovanja 20cm
Begej 2/1	10 km	finozrni tamnosmeđi klastit, dubina uzorkovanja 20cm
Jegrička 1/1	37 km	visokoorganski, crni mulj
Tisa 1/2	8 km	finozrni tamnosmeđi klastit sa dubine 0–10cm
Tisa 2/1	6 km	finozrni tamnosmeđi klastit jezgrovan sa uzorkivačem
Tisa 3/3	12 km	najmlađi mulj od zadnjih povodnja skinut sa pukotina isušivanja
Tisa 17/1	22 km	mulj iz reke
Tisa 17/2	22 km	mulj iz zadnje povednje koja je zaplavila terasu
Tisa 16/2	40 km	mulj uzet direktno iz reke
Tisa 4/1	60 km	tamosivi do crni mulj uzet ašovom sa površine do dubine zahvata ašova
Tisa 4/3	60 km	tamosivi mulj uzorkovan sa uzorkivačem, debljina jezgra oko 25cm
Tisa 5/1	88 km	alevritska glina, dubina uzorkovanja 20cm
Tisa 6/1	90 km	uzorak mulja sa površine
Tisa 7/1	100 km	nanos reke star 5–6 godina
Tisa 7/2	100 km	uzorak uzet direktno iz reke (najfiniji mulj)
Tisa 8/1	103 km	finozrni sedimenti, dubina uzorkovanja 60–80cm
Tisa 8/2	103 km	finozrni sedimenti, dubina uzorkovanja 30–50cm
Tisa 8/3	103 km	finozrni sedimenti, dubina uzorkovanja 0–20cm
Tisa 9/1	115 km	finozrni sedimenti, dubina uzorkovanja 1,80–2m
Tisa 9/2	115 km	finozrni sedimenti, dubina uzorkovanja 1–1,10m
Tisa 14/1	120 km	mulj nataložen na keju
Tisa 15/1	123 km	tamosivi mulj uzet iz reke
Tisa 13/3	129 km	najmlađi muljevi
Tisa 12/2	136 km	mulj na strani profila
Tisa 12/3	136 km	mulj na strani profila
Tisa 10/1	148 km	mulj, dubina uzorkovanja 20 cm
Tisa 11/2	144 km	mulj koji je najmlađi, proletnja povodnja
Tisa 12/1	136 km	najmlađi peskovi i muljevi

2.2.2. Priprema uzoraka za analizu

U okviru petrološko-geohemijskih istraživanja rađene su granulometrijske, mineraloške i hemijske analize savremenih sedimenata.

Makroskopska odredba sedimenata opredelila je proceduru granulometrijskih ispitivanja. Navedena procedura podrazumeva izdvajanje, mokrim postupkom, frakcije veće od 0,063 mm. Na alevritsko-glinovitom delu granulometrija je rađena pipet metodom. Rezultati dobijeni sitovnom analizom i pipet metodom integralno su prikazani kao jedinstvena granulometrijska analiza.

Mineralni sastav sedimenata određen je optičkim metodama i rendgenskom difrakcijom praha. Optički, ispitivana je frakcija koja je izdvojena sitom otvora 0,063 mm. U daljem postupku ta frakcija je razdvojena na dve – frakciju veću od 0,25 mm i frakciju koja je u granicama 0,25–0,063 mm. Prva frakcija je direktno optički ispitivana, dok je druga razdvojena na laku i tešku. Laka i teška frakcija su posebno analizirane. Razdvajanje na laku i tešku frakciju izvršeno je separacijom bromoformom koji ima gustinu 2,85 g/cm³.

Rendgenskom difrakcijom praha ispitivane su frakcije manje od 0,01 mm. Za definisanje minerala glina rendgenska difrakcija praha (Rö) posebno je značajna. Uzorci su ispitivani na difraktometru za prah PHILIPS PW 1710 pod sledećim uslovima: zračenje sa antikatode bakra talasne dužine $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$, grafitni monohromator radni napon na cevi: $U=40 \text{ kV}$, jačina struje: $I=30 \text{ mA}$, opseg ispitivanja (sprašeni uzorci): $3\text{--}50^\circ 2\theta$ korak/vreme $0,02^\circ/0,5\text{s}$, opseg ispitivanja (orijentisani pp.): $3\text{--}15^\circ 2\theta$, korak/vreme $0,02^\circ/0,5\text{s}$. Za bliže definisanje minerala iz grupe slojevitih silikata, a posebno glina, uzorci su pripremljeni posebnim postupkom, tako što su iz vodene suspenzije na staklenim pločicama pripremljeni „orijentisani preparati” koji su zatim tretirani organskim tečnostima i termički na 450°C . Tako pripremljeni preparati ispitani su pod navedenim uslovima u predviđenom opsegu za karakterizaciju minerala glina. Na taj način su dobijeni pojačani bazni difrakcioni maksimumi (001), čiji se položaji pri različitom tretmanu pomeraju u zavisnosti od vrste prisutnog minerala.

Sva hemijska ispitivanja sedimenta rađena su na frakcijama manjim od 0,063 mm. Određivanje sadržaja CaCO_3 i organske materije (Obradović & Vasić, 1988) vršeno je u laboratoriji za sedimentologiju Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu, dok su

geohemijska ispitivanja rađena u laboratoriji ACMELabs u Vankuveru u Kanadi. U geohemijskim ispitivanjima sedimenata primenjena je instrumentalna metoda induktivno spregnute plazme masene spektrometrije sa odgovarajućim standardima. U okviru ovih ispitivanja rađene su kompletne silikatne analize, kao i određivanje sadržaja 45 mikroelemenata. Pri određivanju mikroelemenata akcenat je stavljen na teške metale (As, Cd, Cu, Hg, Pb i Zn) kao indikatore antropogenog uticaja.

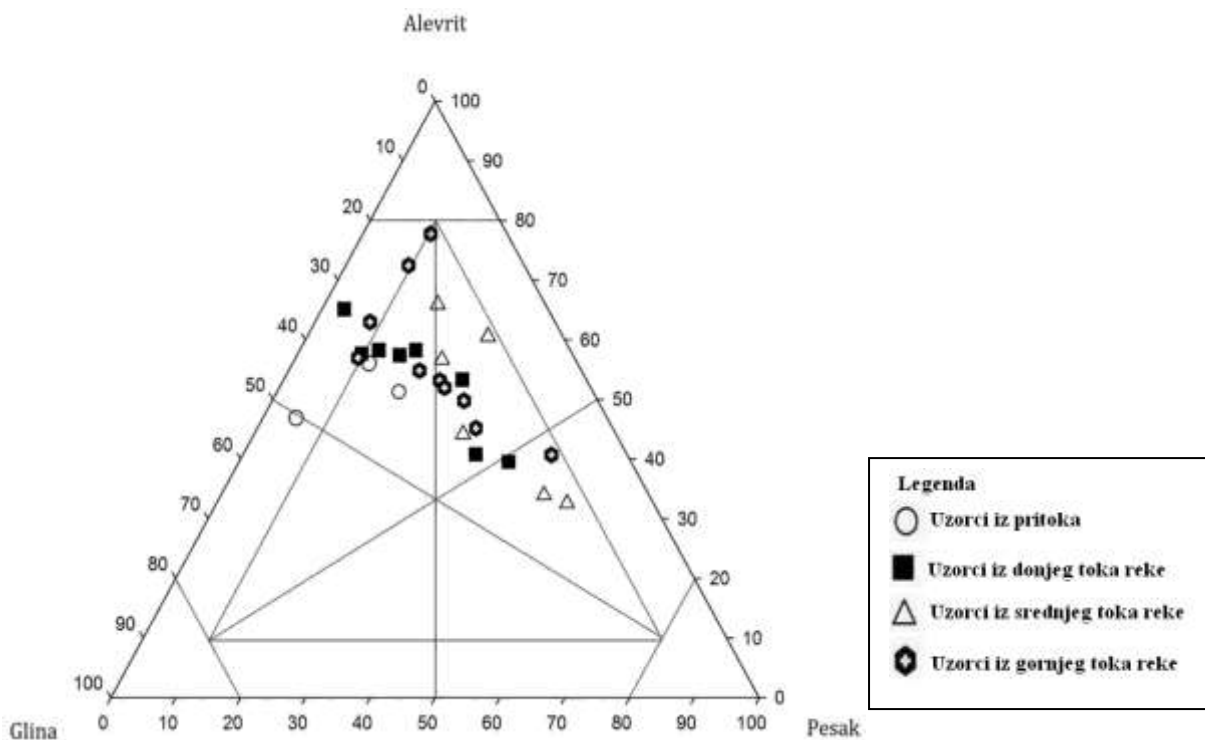
2.3. Rezultati i diskusija ispitivanja savremenih sedimenata reke Tise

2.3.1. Granulometrijski sastav sedimenata reke Tise

Savremeni sedimenti reke Tise odgovaraju litologiji meandrirajućih reka. Dominantni su fino i srednjozrno klastični sedimenti. To su gline, alevriti i peskovi sa svim mogućim prelazima.

Lokalno postoji nagomilavanje ljuštura mekušaca (školjki i puževa) i biljnog materijala. Na osnovu prosečnih vrednosti, rezultati granulometrijskih ispitivanja pokazali su da uzorci iz pritoka i donjeg toka reka pripadaju peskovito-glinovitim alevritima, uzorci iz srednjeg toka reke – glinovito-peskovitim alevritima, a iz gornjeg toka nalaze se na prelazu između peskovitih i glinovitih alevrita.

Svi rezultati integralno su prikazani na trokomponentnom dijagramu pesak–alevrit–glina (slika 2.9). Ovo je vrlo važno naglasiti s obzirom na to da se prema rezultatima hemijskih ispitivanja, posebno sadržaja teških metala, referentni uzorci grupišu na malom prostoru.



Slika 2.9. Trokomponentni dijagram pesak–alevrit–glina.

2.3.2. Kvalitativno-kvantitativni sastav peskovitih frakcija klastičnih sedimenata reke Tise

Kvalitativni i kvantitativni sastav peskovitog dela aluvijalnih klastita Tise određen je na 6 uzoraka (tabela 2.2). Odabir uzoraka je vršen tako da se obuhvati ceo rečni tok (donji, srednji i gornji).

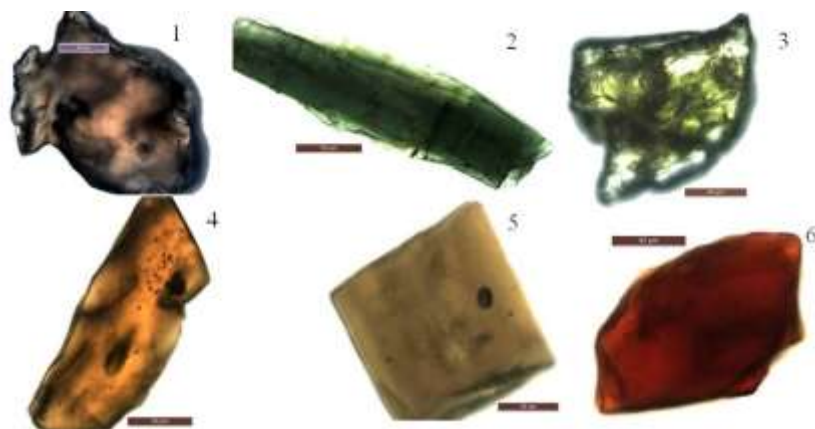
Sadržaji teških frakcija u ispitivanim uzorcima nalaze se u granicama 2,50–5,60% peskovitog dela sedimenata (tabela 2.3). Uobičajeni sadržaj ove frakcije u peskovima iznosi 1–3%. Relativno visoki sadržaji teških frakcija u ispitivanim klastitima Tise normalni su i uobičajeni za rečne sedimente. Prvo, u ispitivanim sedimentima dominira sitnozrna peskovita frakcija: 0,063–0,125 mm koja je u svim klastitima najveći nosilac teških minerala. Drugo, Tisa svojim tokom eroduje finoizrne klastite (les npr.), transportuje ih i redeponuje, čime dodatno povećava sadržaj teških minerala.

Kvalitativnom i kvantitativnom analizom frakcija većih od 0,25 mm, u ispitivanim sedimentima, kao sastojci konstatovani su organska materija, muskovit, agregatna zrna, cele ili fragmentirane ljuštore mekušaca i terigena komponenta (tabela 2.3). Organska materija je u pet uzoraka najzastupljeniji sastojak u ovoj frakciji. Predstavljena ostacima

flore sa niskim stepenom karbonifikacije. Muskovit je najzastupljeniji mineral (5,90–11,30%), što je posledica njegovih hidrodinamičkih svojstava. On je listat mineral, lakši je od $2,85 \text{ g/cm}^3$ i može dugo da se transportuje lebdeći. Agregatna zrna, su u stvari, slabo vezani sediment i kao takav se može izdvojiti prosejavanjem. Ostaci ljuštura mekušaca (cele juvenilne forme puževa i fragmenti ljuštura puževa i sitnih školjki) u malom su sadržaju, do 2%. Najveći sadržaj je u uzorku Tisa 12/3 iz gornjeg toka reke od skoro 22%. Terigena komponenta je predstavljena uglastim zrnima kvarca i u nešto manjoj meri odlomcima stena i feldspata. Najveći sadržaj je u uzorku Tisa 12/3. Većina uzoraka ima relativno ujednačeni sadržaj određenih sastojaka. Iz tog pravila iskače uzorak Tisa 12/3, koji se ističe visokim sadržajem terigene frakcije i organogenih ostataka.

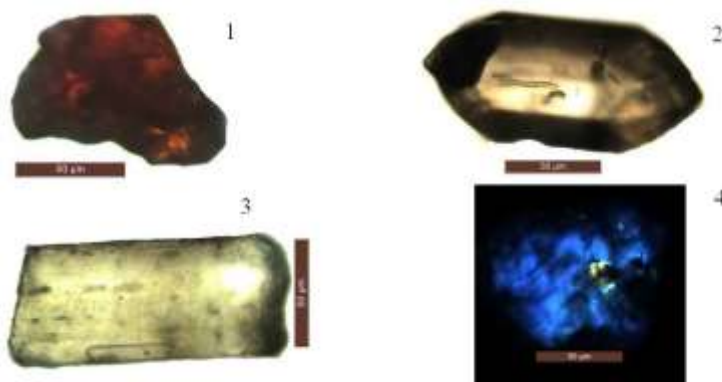
Kvalitativnom analizom lake frakcije konstatovani su kvarc, odlomci stena, feldspati, muskovit, kalcit, fauna, organska materija i prevučena zrna kao petrogeni sastojci peskovite frakcije ispitivanih klastita Tise (tabela 2.4). Kvarc je najzastupljeniji sa sadržajima koji su u granicama 54–63%. To su monokristalna ili polikristalna zrna sa niskim stepenom zaobljenosti. Po zastupljenosti slede odlomci stena (19–27%). To su dominantno odlomci sitnozrnih metamorfita (škriljci) i osnovne mase vulkanita. Odlomci vulkanita mogu nositi sulfide, a time i teške metale. Feldspata ima 8–12% i uglavnom su to plagioklasi sa sekundarnim transformacijama – kaolinizacija, sericitizacija i kalcitizacija. Prevučena zrna su praktično neodredljiva. Prevlake su najčešće od hidroksida gvožđa.

Kvalitativnom analizom teških frakcija konstatovano je 15 sastojaka. To su metalični minerali, granat, amfibol, piroksen, epidot, staurolit, turmalin i biotit kao minerali koji imaju magnetična svojstva (slika 2.10).



Slika 2.10. Metalni minerali: 1. granat, 2. amfibol, 3. epidot, 4. staurolit, 5. turmalin i 6. biotit.

Nemagnetični sastojci su karbonati, rutil, cirkon, disten, apatit, coisit i odlomci stena (tabela 2.5) (slika 2.11).



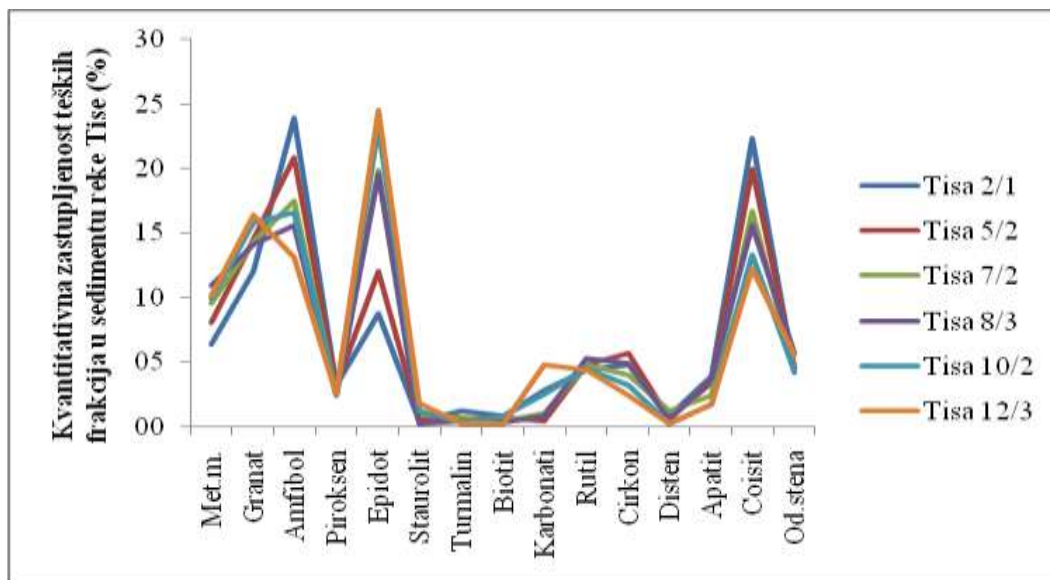
Slika 2.11. Nemagnetični minerali: 1. rutil, 2. cirkon, 3. apatit i 4. coisit.

Sfen (titanit), leukoksen, hlorit i andaluzit su samo konstatovani u pojedinim probama. U ispitivanim teškim frakcijama nisu konstatovani sulfidi, bilo sveži bilo oksidisani. Ovo je veoma važno istaći jer su oni glavni nosioci Pb, Zn, Cu, Cd, Hg, As. Najzastupljeniji sastojci su metalni minerali, granat, amfiboli, epidot i coisit. Grupu metalnih minerala čine magnetit, Ti-magnetit i hematit.

Generalno, u ispitivanim šlihovima najzastupljeniji su minerali iz grupe epidota, a to su tipski epidot (Fe) i coisit (Ca).

Njihov ukupni sadržaj je u granicama 31–37%. Redovni sastojci šlihova kao što su Ti-oksidi, cirkon i apatit imaju uobičajene sadržaje. Ti-oksidi su rutil, brukit i anatas, a međusobno se razlikuju po tome kako kristališu (rombični i romboedarski).

Svi sastojci se odlikuju srednjom ili dobrom zaobljenošću, što ukazuje na dugačak transport, sa jedne strane, ili više sedimentnih ciklusa, sa druge strane. Uzorak Tisa 12/3 iz gornjeg toka reke ima nešto povišeniji sadržaj karbonata (kalcit), što je u saglasnosti sa visokim sadržajem ljušturica ili fragmenta ljušturica u frakciji većoj od 0,25 mm.



Slika 2.12. Kvalitativni i kvantitativni sastav teških frakcija u ispitivanim sedimentima reke Tise (%).

Asocijacija minerala koju čine granat – amfibol – epidot – coisit – disten ukazuje na poreklo materijala sa metamorfita (slika 2.12). Ovakvu asocijaciju ima i les, čije je poreklo sastojaka takođe, sa metamorfita. Svi sastojci i minerali, određeni u teškim frakcijama, spadaju u veoma stabilne sastojke.

Tabela 2.2. Procentualni sadržaj frakcija na kojima je optički određivan kvalitativni i kvantitativni sastav

Frakcije su uzete kao 100%

Uzorak	F* < 0,25 mm	Laka frakcija (0,25–0,063 mm)	Teška frakcija (0,25–0,063 mm)
Donji tok reke – Tisa 2/1	1,44	94,36	4,20
Srednji tok reke – Tisa 5/2	1,07	95,20	3,73
Srednji tok reke – Tisa 7/2	1,08	95,85	3,07
Srednji tok reke – Tisa 8/3	1,32	95,82	2,86
Gornji tok reke – Tisa 10/2	0,06	97,44	2,50
Gornj tok reke – Tisa 12/3	4,35	90,05	5,60

*Frakcija manja od 25 mm

Tabela 2.3. Procentualni sadržaj sastojaka frakcije veće od 0,25 mm

Uzorak	Organska materija	Muskovit	Agregatna zrna	Fauna	Terigena komponenta	Ukupno
Donji tok reke – Tisa 2/1	84,00	9,90	4,90	0,10	1,10	100,00
Srednji tok reke – Tisa 5/2	86,80	9,90	2,00	0,20	1,20	100,00
Srednji tok reke – Tisa 7/2	70,80	7,90	9,00	2,00	10,30	100,00
Srednji tok reke – Tisa 8/3	82,60	11,30	4,70	0,20	1,30	100,00
Gornji tok reke – Tisa 10/2	77,40	10,60	1,30	0,10	10,60	100,00
Gornj tok reke – Tisa 12/3	10,80	5,90	2,90	21,60	58,80	100,00

Tabela 2.4. Kvalitativni i kvantitativni sastav lake frakcije u ispitivanim uzorcima (%)

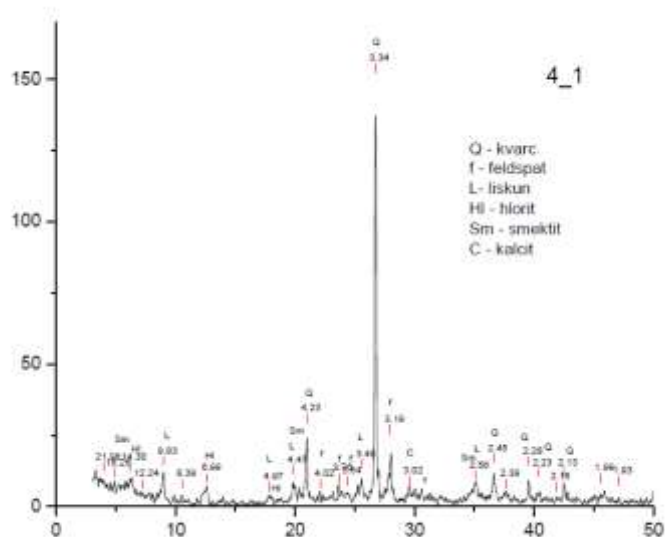
Laka frakcija	Donji tok reke Tisa 2/1	Srednji tok reke Tisa 5/2	Srednji tok reke Tisa 7/2	Srednji tok reke Tisa 8/3	Gornji tok reke Tisa 10/2	Gornj tok reke Tisa 12/3
Kvarc	60,20	61,10	55,60	55,20	54,50	62,80
Od. stena	20,40	19,20	23,60	26,40	25,10	20,40
Feldspati	8,80	11,30	8,80	7,00	8,40	8,80
Muskovit	3,50	2,60	3,50	3,50	1,70	1,10
Kalcit	0,60	0,90	2,20	2,00	1,10	2,20
Fauna	0,20	0,10	0,00	0,00	0,00	0,30
O. m.	1,70	0,40	0,50	0,70	0,80	0,90
Prevučena zrna	4,60	4,40	5,80	5,20	8,40	3,50
Ukupno	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela 2.5. Kvalitativni i kvantitativni sastav teških frakcija u ispitivanim sedimentima Tise (%)

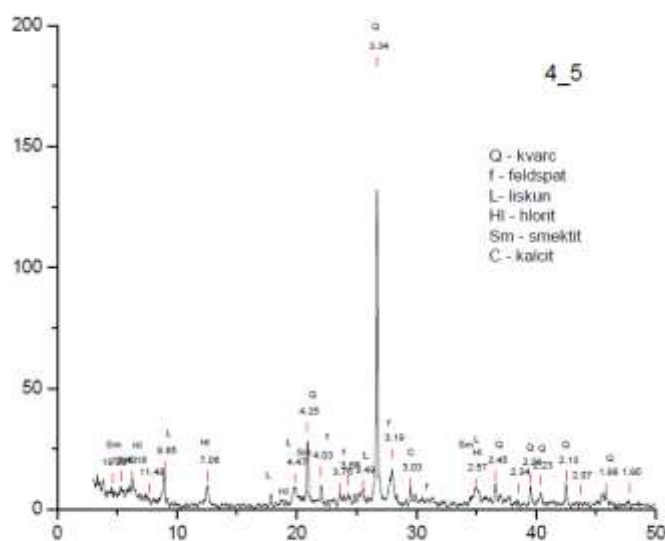
Teška frakcija	Donji tok reke Tisa 2/1	Srednji tok reke Tisa 5/2	Srednji tok reke Tisa 7/2	Srednji tok reke Tisa 8/3	Gornji tok reke Tisa 10/2	Gornj tok reke Tisa 12/3
Met. m.	6,40	8,00	9,50	10,90	10,00	10,10
Granat	12,00	14,50	14,30	14,10	15,80	16,40
Amfibol	24,00	20,90	17,50	15,60	16,60	13,10
Piroksen	3,20	3,20	2,50	2,30	2,50	2,50
Epidot	8,80	12,10	19,90	19,50	23,20	24,50
Staurolit	0,40	0,60	0,90	0,20	1,20	1,80
Turmalin	1,20	0,60	0,70	0,40	0,30	0,20
Biotit	0,80	0,70	0,40	0,30	0,80	0,20
Karbonati	2,80	0,40	1,00	0,80	2,50	4,70
Ti-oksidi	4,40	4,80	4,80	5,30	4,50	4,30
Cirkon	4,80	5,60	4,00	4,90	3,20	2,40
Disten	0,80	0,60	1,20	0,50	0,20	0,20
Apatit	3,90	3,40	2,40	3,70	1,70	1,70
Coisit	22,40	19,90	16,70	15,60	13,30	12,30
Od. stena	4,20	4,60	4,30	5,70	4,20	5,60

2.3.3. Ispitivanje mineralnog sastava gline metodom rendgenske difrakcije praha

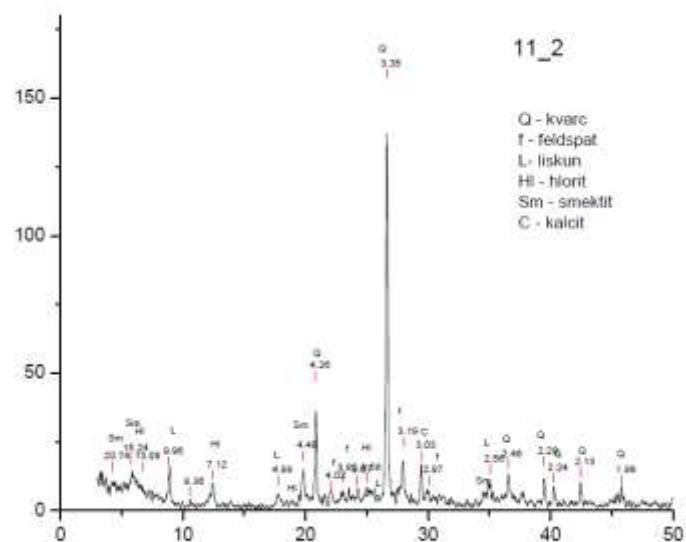
Mineralni sastav frakcije manje od 0,010 mm određivan je rendgenskom difrakcijom praha (Rö) na četiri uzorka iz donjeg, srednjeg i gornjeg toka reke Tise (Tisa 4/1, Tisa 4/5, Tisa 11/2, Tisa 17/2), jer su dobijeni rezultati pokazali da svi uzorci imaju identičan sastav. Po redu zastupljenosti dominira kvarc, koji prate feldspat, liskun, hlorit, smektit i kalcit (slike od 2.13 do 2.16).



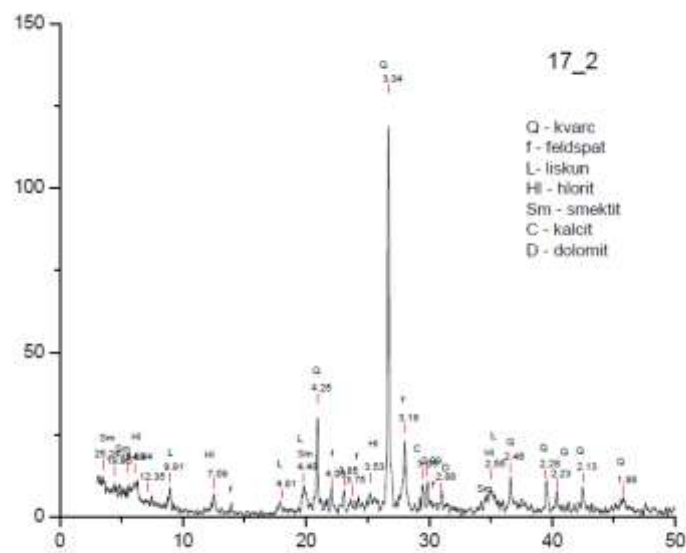
Slika 2.13. Difraktogram praha frakcije manje od 0,063 mm (uzorak Tisa 4/1).



Slika 2.14. Difraktogram praha frakcije manje od 0,063 mm (uzorak Tisa 4/5).



Slika 2.15. Difraktogram praha frakcije manje od 0,063 mm (uzorak Tisa 11/2).



Slika 2.16. Difraktogram praha frakcije manje od 0,063 mm (uzorak Tisa 17/2).

2.3.4. Geohemijsko ispitivanje uzoraka savremenih sedimenata reke Tise

Kompletne silikatne analize, pored toga što ukazuju na opšte karakteristike sedimenata, veoma su značajne kao osnova za pravilno tumačenje sadržaja mikroelemenata.

Svi mikroelementi su prema svojim afinitetima pratioci makroelemenata, odnosno nalaze se u mineralima koje grade makroelementi. Takođe, i mikroelementi mogu imati svoje minerale, o čemu takođe treba voditi računa. Sadržaj makroelemenata, odnosno rezultati silikatnih analiza, u funkciji su mineralnog sastava.

Sa druge strane, mineralni sastav klastičnih sedimenata određen je petrogenim sastavom prostora sa koga se transportuje autigeni materijal, dužinom transporta i energijom sistema u kojem se vrši taloženje.

U okviru geohemijskih ispitivanja uzoraka savremenih sedimenata rađene su kompletne silikatne analize za sve uzorke. Analize su rađene na frakciji manjoj od 0,063 mm (tabele 2.6 i 2.7).

Takođe, na istim uzorcima određivan je i sadržaj 45 mikroelemenata. Mikroelementi su podeljeni u grupu lantanoida, litofilnih i halkofilnih elemenata (tabele od 2.8 do 2.10).

Tabela 2.6. Sadržaji SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO i Cr₂O₃ na frakcijama manjim od 0,063 mm (%)

Uzorak	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
Begej 1	49,51	16,53	7,09	3,18	4,35	0,79	2,76	0,81	0,18	0,11	0,02
Begej 2/1	57,75	15,47	6,23	2,40	2,31	1,19	2,57	0,87	0,21	0,08	0,02
Jegrička 1/1	53,68	11,44	4,02	3,38	7,44	1,21	2,12	0,72	0,22	0,06	0,01
Tisa 1/2	56,34	15,29	6,41	2,18	3,06	1,06	2,55	0,84	0,23	0,18	0,02
Tisa 2/1	56,00	15,19	6,64	2,21	3,10	1,11	2,53	0,86	0,26	0,20	0,02
Tisa 3/3	53,67	16,20	6,93	2,27	3,08	0,95	2,71	0,82	0,24	0,19	0,02
Tisa 4/1	57,04	15,11	6,41	2,10	2,76	1,11	2,55	0,85	0,24	0,21	0,02
Tisa 4/3	56,37	15,29	6,44	2,15	3,27	1,16	2,54	0,87	0,24	0,18	0,02
Tisa 5/1	59,20	14,54	6,04	2,02	3,21	1,26	2,37	0,91	0,23	0,15	0,02
Tisa 6/1	56,27	15,23	6,39	2,19	3,55	1,12	2,57	0,85	0,22	0,18	0,02
Tisa 7/1	58,99	14,58	6,00	2,06	3,12	1,22	2,39	0,90	0,23	0,17	0,02
Tisa 7/2	57,78	14,96	6,28	2,08	3,18	1,18	2,48	0,90	0,24	0,16	0,02
Tisa 8/1	55,98	15,36	6,40	2,20	3,44	1,11	2,59	0,84	0,22	0,19	0,02
Tisa 8/2	56,50	15,03	6,39	2,16	3,12	1,14	2,51	0,83	0,23	0,19	0,02
Tisa 8/3	56,12	15,23	6,35	2,14	3,46	1,12	2,56	0,85	0,23	0,18	0,02
Tisa 9/1	56,54	15,44	6,68	2,20	2,84	1,08	2,55	0,86	0,24	0,20	0,02
Tisa 9/2	53,53	16,40	6,88	2,30	3,26	1,01	2,85	0,84	0,22	0,21	0,02
Tisa 10/1	58,60	14,28	5,79	2,02	3,16	1,26	2,44	0,86	0,20	0,18	0,02
Tisa 11/2	56,69	14,96	6,21	2,08	3,32	1,07	2,51	0,88	0,23	0,21	0,02
Tisa 12/1	56,91	14,66	5,19	3,01	5,11	1,22	2,55	0,83	0,14	0,06	0,02
Tisa 12/2	56,79	15,42	6,63	2,22	3,07	1,13	2,69	0,87	0,22	0,18	0,02
Tisa 12/3	59,61	14,82	5,99	2,19	2,90	1,22	2,48	0,87	0,21	0,18	0,02
Tisa 13/3	54,64	15,75	6,56	2,22	3,72	1,06	2,67	0,84	0,24	0,20	0,02
Tisa 14/1	57,31	15,83	6,49	2,19	2,50	1,09	2,85	0,86	0,21	0,16	0,02
Tisa 15/1	54,95	15,95	6,78	2,29	3,51	1,08	2,75	0,86	0,22	0,20	0,02
Tisa 16/2	55,59	15,59	6,49	2,18	3,21	1,07	2,66	0,83	0,23	0,22	0,02
Tisa 17/1	54,43	16,10	6,71	2,28	3,19	1,02	2,77	0,84	0,21	0,20	0,02
Tisa 17/2	56,64	14,91	6,18	2,12	3,42	1,15	2,51	0,84	0,25	0,14	0,02
B-14/P-1	60,09	15,39	6,35	2,41	2,10	1,24	2,45	0,86	0,18	0,08	0,02
B-25/K/IX	48,23	12,15	6,02	4,26	11,06	1,24	2,05	0,74	0,16	0,13	0,01
B-14/P-1	63,72	13,43	5,07	2,38	3,31	1,44	2,18	0,92	0,16	0,15	0,02
B-5/P-2	61,39	15,38	6,04	2,12	2,23	1,30	2,59	0,87	0,16	0,14	0,02

Tabela 2.7. Parametri TOT/C, TOT/S, LOI* na frakcijama manjim od 0,063 mm i ukupni sadržaj SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO, Cr₂O₃, TOT/C, TOT/S i LOI u ispitivanim uzorcima (%)

Uzorak	TOT/C	TOT/S	LOI	Ukupno
Begej 1	2,27	0,03	14,50	99,79
Begej 2/1	1,34	0,02	10,70	99,79
Jegrička 1/1	3,98	0,05	15,50	99,82
Tisa 1/2	2,07	0,09	11,60	99,78
Tisa 2/1	2,01	0,07	11,60	99,75
Tisa 3/3	2,21	0,10	12,70	99,77
Tisa 4/1	2,06	0,09	11,40	99,76
Tisa 4/3	1,93	0,09	11,20	99,75
Tisa 5/1	1,64	0,08	9,80	99,77
Tisa 6/1	1,97	0,07	11,20	99,78
Tisa 7/1	1,74	0,07	10,10	99,77
Tisa 7/2	1,76	0,09	10,50	99,75
Tisa 8/1	2,03	0,08	11,40	99,77
Tisa 8/2	0,20	<0,02	11,70	99,78
Tisa 8/3	2,04	0,11	11,50	99,78
Tisa 9/1	1,90	0,10	11,10	99,77
Tisa 9/2	2,25	0,08	12,30	99,79
Tisa 10/1	1,88	0,07	11,00	99,78
Tisa 11/2	2,02	0,08	11,60	99,78
Tisa 12/1	1,34	<0,02	10,10	99,80
Tisa 12/2	1,91	0,06	10,50	99,78
Tisa 12/3	1,83	0,08	9,30	99,76
Tisa 13/3	2,21	0,09	11,80	99,78
Tisa 14/1	1,75	0,06	10,30	99,78
Tisa 15/1	2,17	0,08	11,20	99,78
Tisa 16/2	2,13	0,09	11,70	99,78
Tisa 17/1	2,18	0,08	12,00	99,78
Tisa 17/2	2,01	0,08	11,60	99,79
B-14/P-1	0,69	<0,02	8,70	99,84
B-25/K/IX	3,06	0,03	13,70	99,79
B-14/P-1	1,39	0,10	7,00	99,81
B-5/P-2	1,16	0,04	7,60	99,82

*TOT/C – totalni organski ugljenik;
TOT/S – totalni organski sumpor;
LOI – gubitak žarenjem

Tabela 2.8. Sadržaji mikroelemenata (lantanoida) u ispitivanim uzorcima ($\mu\text{g/g}$)

Uzorak	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Begej 1	37,10	71,60	8,91	33,20	6,29	1,34	5,84	0,97	5,29	1,19	3,18	0,45	3,49	0,44
Begej 2/1	39,50	78,80	9,54	36,40	6,95	1,44	6,54	1,08	5,91	1,23	3,40	0,54	3,46	0,51
Jegrička 1/1	34,50	67,90	8,21	29,60	6,03	1,19	5,29	0,88	4,52	0,99	2,84	0,42	2,84	0,42
Tisa 1/2	37,80	77,50	9,19	33,20	6,76	1,45	6,48	1,04	5,99	1,23	3,46	0,51	3,70	0,51
Tisa 2/1	38,80	80,40	9,66	35,60	6,92	1,44	6,60	1,07	6,00	1,23	3,51	0,52	3,70	0,52
Tisa 3/3	37,50	76,80	9,08	34,20	6,72	1,38	6,10	1,03	5,75	1,25	3,38	0,51	3,54	0,50
Tisa 4/1	38,10	77,60	9,27	33,10	6,86	1,34	6,04	1,00	5,74	1,23	3,51	0,51	3,34	0,49
Tisa 4/3	40,30	82,50	9,91	37,80	7,17	1,42	6,44	1,07	6,09	1,23	3,70	0,53	3,73	0,54
Tisa 5/1	42,20	84,10	10,02	34,80	7,16	1,35	6,68	1,08	6,15	1,24	3,57	0,52	3,92	0,54
Tisa 6/1	38,30	76,40	9,18	34,60	6,58	1,41	6,04	0,99	5,73	1,23	3,35	0,53	3,55	0,50
Tisa 7/1	41,00	81,70	9,92	36,40	7,20	1,44	6,22	1,06	5,63	1,22	3,37	0,54	3,65	0,53
Tisa 7/2	41,50	84,90	10,16	39,70	7,40	1,46	6,81	1,10	6,35	1,27	3,94	0,55	4,02	0,58
Tisa 8/1	38,90	78,70	9,26	35,40	6,90	1,40	6,38	1,01	5,63	1,20	3,58	0,52	3,52	0,50
Tisa 8/2	35,80	74,90	8,84	35,30	6,58	1,36	6,25	0,96	5,53	1,16	3,53	0,48	3,86	0,46
Tisa 8/3	35,80	72,90	8,75	34,00	6,45	1,29	6,02	0,97	5,76	1,20	3,51	0,53	3,46	0,47
Tisa 9/1	36,60	74,10	8,94	33,60	6,48	1,33	6,46	1,05	6,02	1,21	3,78	0,54	3,69	0,53
Tisa 9/2	39,10	79,90	9,33	33,00	6,70	1,41	6,13	1,00	6,05	1,23	3,44	0,53	3,26	0,51
Tisa 10/1	36,80	76,00	8,81	32,30	6,63	1,28	5,76	0,94	5,80	1,10	3,34	0,51	3,31	0,49
Tisa 11/2	38,30	78,90	9,35	34,50	6,57	1,33	6,18	0,99	5,58	1,10	3,36	0,51	3,64	0,55
Tisa 12/1	37,90	74,40	9,03	33,20	6,41	1,31	6,13	0,96	5,38	1,09	3,31	0,48	3,14	0,46
Tisa 12/2	38,00	77,10	9,13	33,70	6,51	1,35	5,93	1,01	5,75	1,12	3,33	0,51	3,52	0,45
Tisa 12/3	37,20	75,60	8,83	33,50	6,14	1,33	6,00	0,97	5,15	1,11	3,28	0,49	3,17	0,48
Tisa 13/3	36,00	74,40	8,69	32,60	6,57	1,29	5,98	0,92	5,45	1,15	3,22	0,49	3,16	0,48
Tisa 14/1	36,30	73,90	8,78	33,70	6,38	1,33	5,80	0,95	5,28	1,13	3,30	0,47	3,34	0,48
Tisa 15/1	38,60	77,30	8,93	33,60	6,57	1,36	5,99	0,98	5,33	1,16	3,25	0,48	3,29	0,48
Tisa 16/2	36,30	76,70	8,93	30,90	6,38	1,35	5,74	0,93	5,89	1,12	3,12	0,47	3,10	0,46
Tisa 17/1	37,20	76,80	8,75	33,10	6,54	1,41	6,09	0,94	5,75	1,16	3,31	0,49	3,17	0,49
Tisa 17/2	35,60	72,00	8,59	30,50	6,04	1,25	5,52	0,93	5,29	1,06	3,35	0,46	3,62	0,46
B-14/P-1	32,70	66,00	7,96	30,70	5,86	1,20	5,36	0,88	5,27	1,09	3,07	0,45	3,22	0,45
B-25/K/IX	35,40	72,00	8,28	32,10	5,92	1,17	5,42	0,85	5,06	1,06	2,95	0,46	3,00	0,44
B-14/P-1	41,50	84,50	10,09	37,60	7,00	1,42	6,52	1,05	5,73	1,21	3,57	0,52	3,70	0,52
B-5/P-2	37,30	74,50	8,87	32,40	6,44	1,38	5,94	0,98	5,77	1,18	3,37	0,51	3,41	0,47

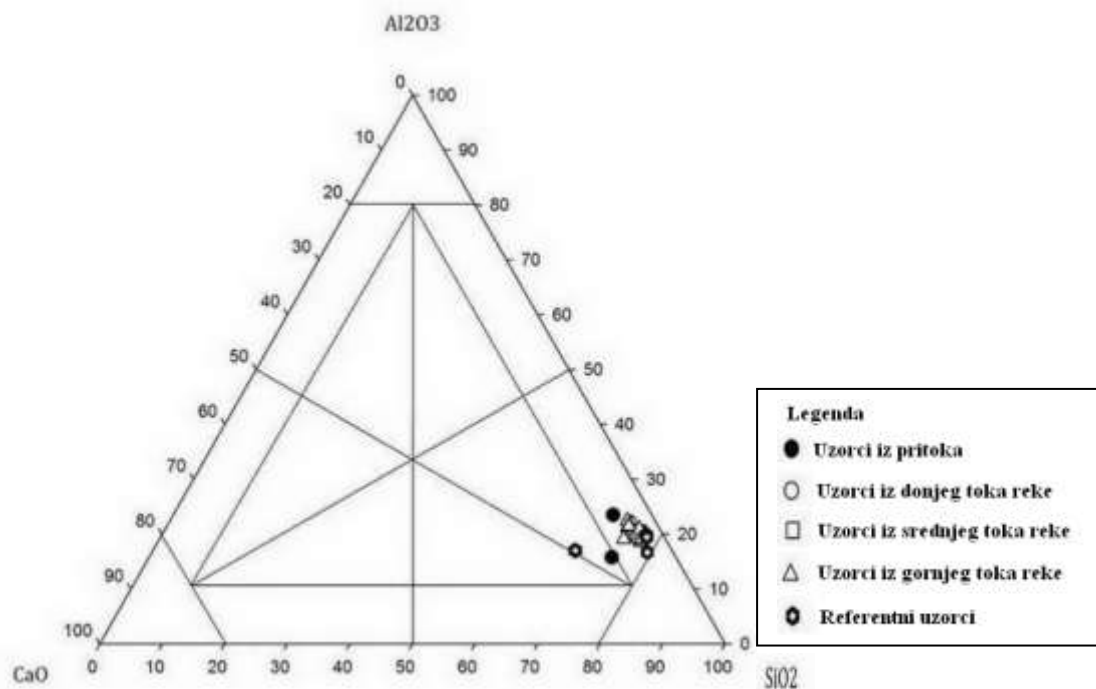
Tabela 2.9. Sadržaji litofilnih mikroelemenata u ispitivanim uzorcima ($\mu\text{g/g}$)

Uzorak	Mo	Co	Ni	Hf	Nb	Ta	W	Zr
Begej 1	0,30	16,70	69,00	5,00	15,00	1,20	2,30	148,10
Begej 2/1	0,20	15,10	56,00	6,70	17,10	1,10	2,50	233,70
Jegrička 1/1	0,20	9,80	38,00	6,90	14,50	1,10	1,90	255,70
Tisa 1/2	0,50	18,20	61,00	6,60	16,40	1,10	2,50	237,90
Tisa 2/1	0,50	20,20	66,00	7,00	16,00	1,20	2,80	257,10
Tisa 3/3	0,50	20,80	62,00	5,60	15,30	1,10	2,80	190,10
Tisa 4/1	0,70	18,30	62,00	7,10	15,80	1,20	2,30	241,00
Tisa 4/3	0,50	18,20	59,00	8,20	16,60	1,40	2,20	295,80
Tisa 5/1	0,40	16,50	56,00	9,20	16,30	1,20	2,60	347,90
Tisa 6/1	0,50	18,70	60,00	7,10	15,80	1,20	2,70	240,50
Tisa 7/1	0,60	18,00	55,00	8,90	16,30	1,20	2,60	325,30
Tisa 7/2	0,70	17,20	61,00	11,60	16,90	1,20	2,60	366,10
Tisa 8/1	0,50	17,30	58,00	7,80	15,70	1,10	3,00	260,10
Tisa 8/2	0,60	18,70	61,00	6,50	15,80	1,10	1,80	211,10
Tisa 8/3	0,50	17,50	60,00	7,10	15,30	1,10	2,30	243,30
Tisa 9/1	0,40	18,00	64,00	7,30	14,60	1,20	2,50	248,40
Tisa 9/2	0,80	18,40	65,00	6,10	15,30	1,20	2,20	194,70
Tisa 10/1	0,70	17,20	58,00	7,10	14,50	1,10	2,50	278,70
Tisa 11/2	0,40	16,60	59,00	8,00	15,00	1,00	2,30	309,00
Tisa 12/1	0,10	11,90	52,00	6,60	14,90	1,20	1,90	240,20
Tisa 12/2	0,70	17,00	62,00	7,10	15,70	1,20	2,40	252,40
Tisa 12/3	0,60	17,10	60,00	6,90	14,60	1,00	2,50	264,00
Tisa 13/3	0,60	17,20	64,00	5,80	14,90	1,10	2,50	218,40
Tisa 14/1	0,60	17,90	66,00	6,60	14,00	1,10	2,60	223,70
Tisa 15/1	0,50	18,10	63,00	6,70	15,70	1,20	3,40	226,30
Tisa 16/2	0,50	18,50	58,00	5,90	14,90	1,10	2,90	209,50
Tisa 17/1	0,60	19,90	62,00	6,40	14,50	1,30	2,50	200,40
Tisa 17/2	0,40	15,80	51,00	7,20	14,40	1,20	2,60	256,40
B-14/P-1	0,20	12,80	52,00	6,70	14,80	1,00	1,80	216,20
B-25/K/IX	0,30	12,70	44,00	7,50	13,70	1,00	2,40	259,90
B-14/P-1	0,10	14,20	43,00	10,80	16,20	1,20	2,20	361,90
B-5/P-2	0,10	16,60	57,00	6,90	15,50	1,30	2,40	225,50

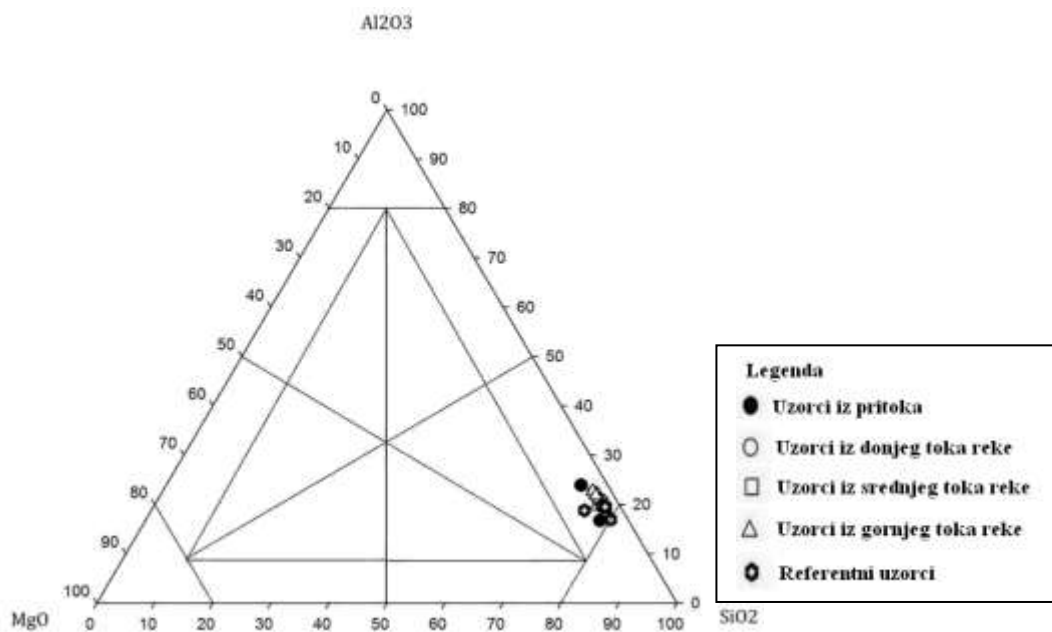
Tabela 2.10. Sadržaji halkofilnih mikroelemenata u ispitivanim uzorcima ($\mu\text{g/g}$)

Uzorak	Bi	Sb	As	Cd	Cu	Pb	Hg	Zn
Begej 1	0,50	0,20	9,70	0,40	52,60	33,70	0,14	120,00
Begej 2/1	0,30	0,20	8,50	0,20	33,40	29,70	0,15	97,00
Jegrička 1/1	0,20	0,20	9,20	0,20	18,60	14,40	0,09	57,00
Tisa 1/2	0,40	0,50	15,10	2,00	77,60	44,60	0,26	299,00
Tisa 2/1	0,40	0,40	17,60	2,60	77,00	48,90	0,36	307,00
Tisa 3/3	0,50	0,40	16,40	2,40	86,10	51,80	0,25	315,00
Tisa 4/1	0,60	0,60	17,40	2,40	81,30	50,00	0,23	364,00
Tisa 4/3	0,40	0,40	17,30	2,80	80,20	51,90	0,27	335,00
Tisa 5/1	0,40	0,40	14,80	1,60	67,80	43,60	0,17	287,00
Tisa 6/1	0,40	0,40	15,00	1,60	67,70	42,00	0,18	253,00
Tisa 7/1	0,50	0,40	14,10	2,00	67,90	42,70	0,30	301,00
Tisa 7/2	0,50	0,50	17,40	2,60	84,00	56,00	0,20	349,00
Tisa 8/1	0,40	0,40	15,30	1,90	74,30	44,40	0,22	282,00
Tisa 8/2	0,50	0,50	18,50	2,50	88,90	50,40	0,26	346,00
Tisa 8/3	0,40	0,40	14,30	2,50	76,50	46,80	0,31	303,00
Tisa 9/1	0,40	0,50	19,00	2,10	82,00	48,50	0,28	336,00
Tisa 9/2	0,40	0,50	18,70	1,40	82,90	45,80	0,21	287,00
Tisa 10/1	0,40	0,50	17,10	2,10	75,30	50,90	0,30	337,00
Tisa 11/2	0,40	0,40	17,00	1,90	61,60	43,90	0,18	281,00
Tisa 12/1	0,20	0,20	3,80	0,20	25,60	13,60	0,11	76,00
Tisa 12/2	0,40	0,30	17,40	1,50	68,00	44,50	0,18	284,00
Tisa 12/3	0,40	0,40	17,80	2,20	76,00	49,70	0,25	349,00
Tisa 13/3	0,50	0,40	16,90	1,80	72,90	47,30	0,14	279,00
Tisa 14/1	0,50	0,50	17,40	1,90	73,70	51,20	0,26	354,00
Tisa 15/1	0,40	0,40	16,80	1,70	78,10	44,60	0,20	273,00
Tisa 16/2	0,40	0,40	16,30	2,00	78,00	47,40	0,19	311,00
Tisa 17/1	0,50	0,40	16,30	1,50	78,20	45,50	0,20	287,00
Tisa 17/2	0,40	0,30	14,10	2,60	67,30	47,40	0,22	284,00
B-14/P-1	0,20	0,10	10,20	0,10	26,20	13,40	0,05	78,00
B-25/K/IX	0,10	0,20	4,90	0,10	18,30	10,90	0,05	51,00
B-14/P-1	0,20	0,10	5,10	0,20	21,00	13,00	0,06	66,00
B-5/P-2	0,20	0,20	9,50	0,30	28,30	19,80	0,10	84,00

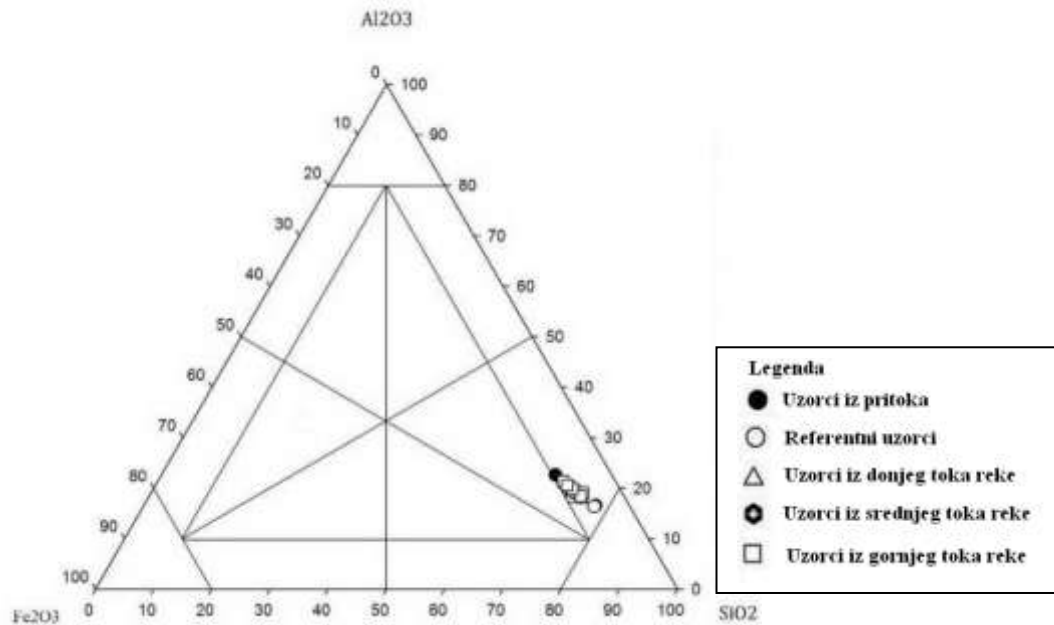
Ujednačenost sadržaja makroelemenata, a time i sedimenata na svim ispitanim lokalitetima, najbolje se sagledava preko odgovarajućih trokomponentnih dijagrama (slika 2.17a, 2.17b, 2.17c).



Slika 2.17a. Trokomponentni dijagram sadržaja makroelemenata.



Slika 2.17b. Trokomponentni dijagram sadržaja makroelemenata.



Slika 2.17c. Trokomponentni dijagram sadržaja makroelemenata.

Savremeni sedimenti uzorkovani u reci Tisi imaju više sadržaje SiO_2 (53,53–59,61%) u odnosu na druge makroelemente. Generalno, sa povišenjem silicije smanjuje se sadržaj ostalih makroelemenata, a time i pratećih mikroelemenata. Sadržaj aluminijuma (Al_2O_3) u vezi je sa sadržajem minerala gline. Povišenju aluminije doprinosi upravo povišenje sadržaja minerala glina. Povišenje minerala gline, takođe, povećava sadržaj kalije (K_2O). Kalcija (CaO) i magnezija (MgO) vezane su najvećim delom za karbonate i pojedine silikate, a u manjoj meri i za minerale glina. Najveći deo Ca jeste u kalcitu koji je autigeni mineral. Od njega su izgrađene ljuštore mekušaca (puževi i školjke). Fe dato kao ukupno (Fe_2O_3) ima sadržaje koji su u granicama od 5,19 do 6,93%. U ispitivanim sedimentima gvožđe je vezano najvećim delom za alotigene minerale (silikate i okside). Sadržaji P_2O_5 ukazuju na manje ili veće prisustvo organske materije. Sadržaj P se povećava sa sadržajem organske materije.

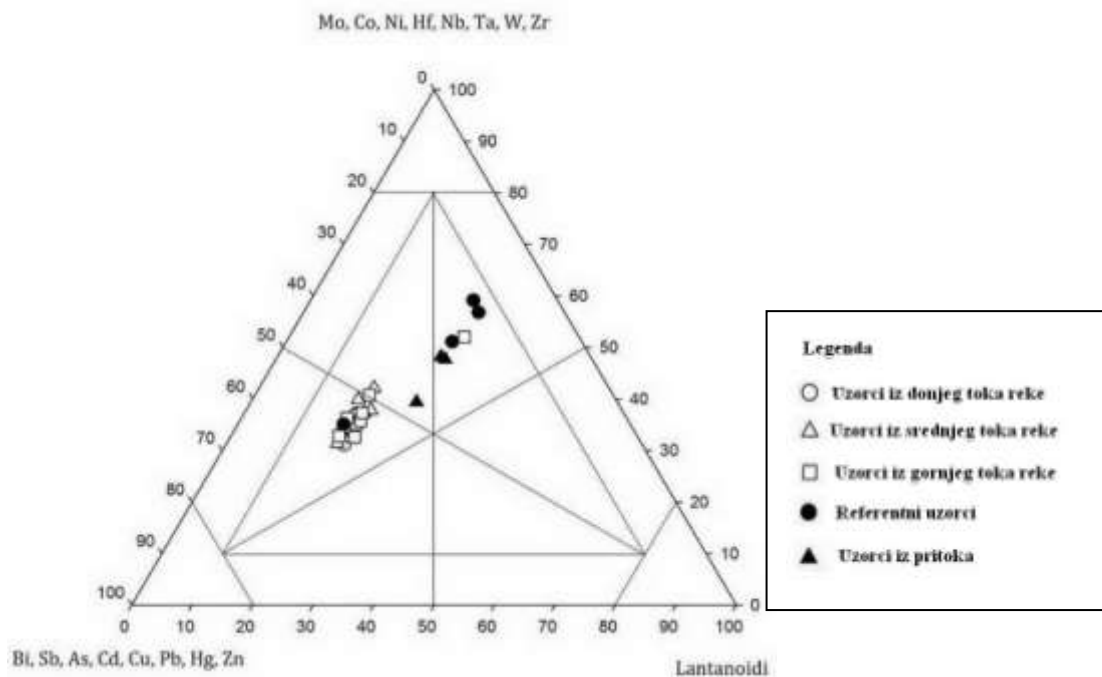
Na uzorcima na kojima su rađene kompletne silikatne analize (makroelementi) određeni su i sadržaji 45 mikroelemenata (tabele od 2.8 do 2.10). Mikroelementi imaju svoj geohemijski afinitet, odnosno idu ili se vezuju uz makroelemente sličnog afiniteta. Alkalni mikroelementi (Rb i Cs) idu uz alkalije, odnosno minerale u kojima je kalijum značajan posebno (gline, feldspate, filosilikate). Zemnoalkalni Ba i Sr idu uz kalcijum odnosno odgovarajuće minerale kao što su karbonati ili feldspati.

Lantanoidi su u filosilikatima kao što je muskovit. Značajno mogu biti prisutni u cirkonima, monacitu, ksenotimu. Cirkoni (veoma stabilan mineral) redovan su sastojak teške frakcije, a takođe su česti kao inkluzije u drugim mineralima (feldspati, kvarc, liskuni). Generalno, metamorfne stene su nosioci lantanida u manjem ili većem obimu. Kako ove stene podležu raspadanju, a raspadnuti materijal transportu, minerali nosioci lantanoida dospevaju u sedimente i sedimentne stene, posebno klastične.

Pojedini mikroelementi imaju halkofilni afinitet (Cu, Pb, Zr, As, Hg, Sb, Cd) i oni se vezuju za sulfide kao što su pirit ili markasit. Ovi mikroelementi grade i svoje minerale u specifičnim uslovima (hidrotermalni npr.). U sedimentnim sistemima njihovo mesto je u sulfidima, pre svega gvožđa. Sulfidi uopšte, a posebno gvožđa koji je veoma rasprostranjen, u oksidacionim uslovima se veoma brzo raspadaju, čime se vrši i rasejavanje halkofilnih mikroelemenata. Sa druge strane, u sedimentnim sredinama sa odgovarajućim uslovima (redukciona sredina + sumpor iz organske materije npr.) dolazi do stvaranja sulfida (pirit) u čiju strukturu lako ulaze halkofilni mikroelementi. Dakle, ovi mikroelementi mogu biti rasejani u sedimentima, ali su najčešće vezani za autigene sulfide.

Čovek svojim aktivnostima doprinosi povećanju koncentracija halkofilnih mikroelemenata u rečnim sedimentim, što prouzrokuje zagađenje sedimenata različitog intenziteta. Zagađenje može biti slabog intenziteta ali sistematično, a može biti incidentno i velikog obima. Halkofilni mikroelementi koje čovek koristi za svoje potrebe, posebno Pb, Zn, Cu sa pratećim Cd, As i Hg veoma zagađuju životnu sredinu. Poznati su kao teški metali. Iz tih razloga ova istraživanja su usmerena ka utvrđivanju antropogenog uticaja na savremene sedimente reke Tise kroz utvrđivanje povišenih koncentracija teških metala.

Velika ujednačenost sadržaja mikroelemenata u uzorcima iz reke Tise dobro se sagledava preko trokomponentnog dijagrama halkofilni – litofilni – lantanoidi (slika 2.18). Na ovom dijagramu kao referentna grupa poslužili su finozrni klastiti kvartarne starosti (holocen) uzeti iz bušotina u bilizini sela Knićanin (slika 2.6).



Slika 2.18. Trokomponentni dijagram halkofilni – litofilni – lantanoidi sa pozicijama ispitivanih sedimenata.

Prema trokomponentnom dijagramu jasno je uočljivo pomeranje ispitivanih uzoraka ka roglju halkofilnih elemenata. Time se naglašava i ističe povišenje sadržaja ovih mikroelemenata u ispitivanim uzorcima odnosu na uzete referentne uzorke za koje se sa sigurnošću zna da nemaju nikakav antropogeni uticaj i uzorke uzete iz pritoka reke Begej i Jegrička.

2.4. Zaključak ispitivanja savremenih sedimenata reke Tise

U ovom delu rada na osnovu petrološko-geohemijskih istraživanja savremenih sedimenata reke došlo se do nekoliko zaključaka.

- Rezultati granulometrijskih ispitivanja pokazali su da uzorci iz pritoka i donjeg toka reke pripadaju peskovito-glinovitim alevritima, uzorci iz srednjeg toka reke – glinovito-peskovitim alevritima, a iz gornjeg toka nalaze se na prelazu između peskovitih i glinovitih alevrita.

- Kvalitativnom i kvantitativnom analizom frakcija većih od 0,25 mm u ispitivanim sedimentima konstatovani su: organska materija, muskovit, agregatna zrna, cele ili fragmentirane ljuštore mekušaca i terigena komponenta.
- Kvalitativnom analizom lake frakcije konstatovani su: kvarc, odlomci stena, feldspati, muskovit, kalcit, fauna, organska materija i prevučena zrna.
- Kvalitativnom analizom teških frakcija konstatovani su metalni minerali: granat, amfibol, piroksen, epidot, staurolit, turmalin i biotit, kao minerali koji imaju magnetična svojstva. Nemagnetični sastojci su: karbonati, rutil, cirkon, disten, apatit, coisit i odlomci stena.
- Sfen (titanit), leukoksen, hlorit i andaluzit su samo konstatovani u pojedinim probama.
- U ispitivanim teškim frakcijama nisu konstatovani sulfidi, bilo sveži bilo oksidisani, što je veoma važno istaći jer su oni glavni nosioci Pb, Zn, Cu, Cd, Hg, As.
- Asocijacija minerala koju čine granat – amfibol – epidot – coisit – disten ukazuje na poreklo materijala sa metamorfita.
- U uzorcima sedimenata na svim ispitanim lokalitetima utvrđen je ujednačen sadržaj makroelemenata.
- Prema trokomponentnom dijagramu jasno je uočljivo pomeranje ispitivanih uzoraka ka roglju halkofilnih elemenata. Time se naglašava i ističe povišenje sadržaja ovih mikroelemenata u odnosu na referentne uzorke iz bušotina za koje se sa sigurnošću zna da su bez ikakvih antropogenih uticaja.

3. Sastav i poreklo organske supstance savremenih sedimenata reke Tise

3.1. Uvod

3.1.1. Organska supstanca savremenih sedimenata

Organska supstanca geosfere je svojevrsni zapis o poreklu sedimenata, vrsti života u doba njihovog formiranja, uslovima taloženja i potonjim promenama koje su se dešavale u toku dugog geološkog vremena. Sedimentna organska supstanca potiče od žive organske supstance i njenih metaboličkih proizvoda (Vitorović & Jovančičević, 2005). Od oslobađanja organskih molekula u životnu sredinu pa do njihove ugradnje u sediment, odvijaju se brojni fizički, hemijski i biološki procesi koji utiču na strukturu, količinu i prostornu raspodelu organske supstance u sedimentima (Tissot & Welte, 1984). Najznačajniji oblici organske supstance geosfere jesu fulvo i huminske kiseline, humin, kerogen, bitumen, nafta, gas i grafit.

U ranim stupnjevima transformacije organska supstanca geosfere u znatnoj meri odražava sastav prekursorskog materijala biosfere iz koga je nastala. Dalje promene podrazumevaju defunkcionalizacije, hidrogenizacije, krakovanja, aromatizacije, izomerizacije u termodinamički stabilnije oblike, zbog čega organski materijali postali u kasnijim fazama geološke evolucije u manjoj meri odražavaju sastav i osobine prekursorskih molekula.

Organsku supstancu u recentnim sedimentima čine nespecifične organske materije (ugljeni hidrati, aminokiseline, oligo i polipeptidi, lipidna jedinjenja, purinska, pirimidinska i pirolna azotna jedinjenja, karotenoidi, biološki aktivne materije fermenti i vitamini i različiti metaboliti), specifične organske materije – huminske supstance (fulvokiseline, himatolmelanske kiseline, huminske kiseline i humin) i kerogen. Pored navedenih supstanci u savremenim sedimentima, u kojima se još uvek odvijaju dijagenetske promene, prisutan je i bitumen. U organsko-geohemijskoj literaturi

bitumen se definiše kao organska supstanca geosfere rastvorna u organskim rastvaračima.

Bitumen predstavlja svega nekoliko procenata od ukupne sedimentne organske supstance. Međutim, kako zbog činjenice da može biti direktan prekursor nafte, tako i zbog toga što sadrži jedinjenja koja nose genetske informacije, proučavanje sastava bitumena i njegovih promena u toku geološke istorije od izuzetnog je značaja.

Bitumen se sastoji od velikog broja različitih jedinjenja. Da bi se njegov sastav pouzdanije ispitaio, razdvaja se u nekoliko frakcija različitih tipova hemijskih jedinjenja. Prva frakcija se sastoji uglavnom od zasićenih ugljovodonika (*n*-alkana, račvastih, cikličnih i policikličnih ugljovodonika), druga frakcija od aromatičnih i sumpornih jedinjenja male molekularne mase, treća frakcija sadrži heteroatome, azot, sumpor i kiseonik pa se naziva NSO frakcijom i četvrta predstavlja asfaltensku frakciju koja se sastoji od vrlo velikih molekula izrazito aromatične prirode (Vitorović & Jovančićević, 2005).

Sastav bitumena je veoma važan jer su u njemu prisutna jedinjenja koja su po strukturi identična ili vrlo bliska jedinjenjima za koja se zna da postoje u biosferi. U organskoj geohemiji takva jedinjenja se nazivaju biološkim markerima i služe za procenu porekla sedimentne organske supstance i njene geološke istorije. Drugim rečima, za neki bitumen na osnovu prisustva, obilnosti i raspodele pojedinih bioloških markera može se proceniti tip prekursorske biomase, sredina taloženja, stepen termičke maturisanosti, dužina migracionog puta, stepen biodegradacije. Upotreba bioloških markera kao izvornih parametara zasniva se na činjenici da su u toku dijagenetskih i katagenetskih promena sačuvali osnovni ugljovodonični skelet kakav su imali u biosferi. Sa druge strane, upotreba bioloških markera kao maturacionih parametara zasnovana je na činjenici da u toku geološke evolucije ova jedinjenja trpe određene strukturne i stereohemijske promene koje vode ka stvaranju termodinamički stabilnijih geo-izomera. Odnos nastalih termodinamički stabilnijih izomera i manje stabilnih prekursora proporcionalan je stepenu maturisanosti (Vitorović & Jovančićević, 2005).

Biološki markeri su identifikovani u svim frakcijama bitumena i nafte (zasićenoj, aromatičnoj i NSO). Međutim, najviše se upotrebljavaju biomarkeri zasićene frakcije, verovatno zahvaljujući činjenici da je to najdetaljnije proučena frakcija bitumena i nafte

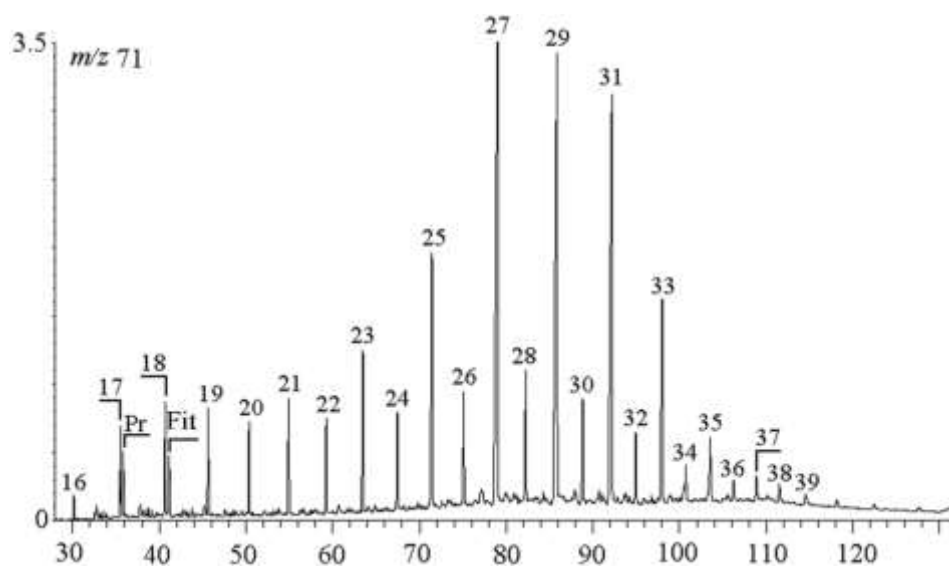
pa je samim time u njoj pronađen i najveći broj biomarkera, čije su poreklo i geološka istorija u potpunosti rasvetljeni (Tissot & Welte, 1978).

Pošto se bitumeni starih sedimenata i nafte znatno razlikuju po svom ukupnom sastavu od bitumena recentnih sedimenata, razumljivo je da će i raspodele bioloških markera u navedenim supstratima biti različite (Vitorović & Jovančičević, 2005). Naime, količina native organske supstance bitumenskog tipa u recentnim sedimentima nije definisana. Teorijski, ona može biti u vrlo širokom opsegu od 0% do 80%. Zbog toga, sve ono što po hemijskom sastavu predstavlja osobenost nafte, kao maturisanog oblika organske supstance geosfere, može biti od koristi pri procenjivanju da li je izolovana organska supstanca iz životne sredine native ili je pak antropogena organska supstanca naftnog porekla. U tu svrhu najviše se upotrebljavaju *n*-alkani, izoprenoidni alifatični alkani i policiklični alkani.

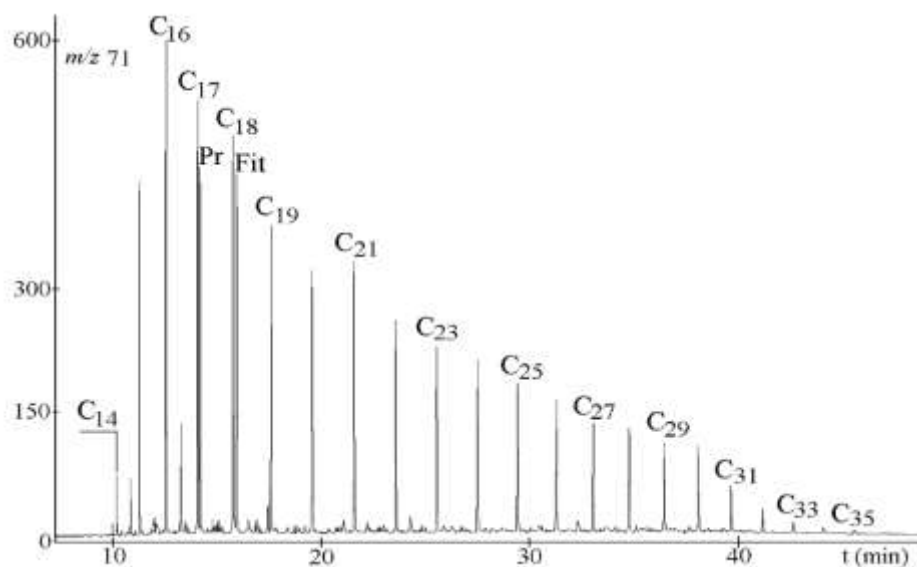
3.1.2. *n*-Alkani

U geohemijskim ispitivanjima porekla, sredine i uslova taloženja, kao i stepena maturisanosti organske supstance značajno mesto imaju *n*-alkani. Takođe su značajni i u ekogeohemijskim ispitivanjima organske supstance sedimenta, odnosno pri utvrđivanju eventualnog prisustva organske supstance antropogenog porekla. Organsko-geohemijska analiza uglavnom obuhvata analizu frakcije samo viših članova *n*-alkana ($< n\text{-C}_{15}$). U recentnim sedimentima količina *n*-alkana je mala, a raspodela je veoma slična raspodeli *n*-alkana živih organizama. U njima *n*-alkani su ili direktno nasleđeni od bioloških prekursora ili pak ulaze u sastav bitumena indirektno, tako što postaju od kiselina, aldehida, ketona ili olefina gubitkom funkcionalnih grupa i/ili stabilizacijom molekula procesom hidrogenizacije (Bray & Evans, 1961; Kvenvolden, 1970). Recentne sedimente terestrijalnog porekla karakteriše dominacija *n*-alkana sa neparnim brojem C atoma u opsegu $n\text{-C}_{25}$ – $n\text{-C}_{35}$ i najobilnijim alkanima $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$ i $n\text{-C}_{31}$ (slika 3.1). Tokom geološke istorije dolazi do promena u raspodeli i obilnosti *n*-alkana. Promene u raspodeli *n*-alkana mogu se pratiti promenom najobilnijeg *n*-alkana i promenom odnosa *n*-alkana sa neparnim i parnim brojem C atoma. Tako u nafti, maturisanom obliku organske supstance, *n*-alkani imaju ujednačenu raspodelu neparnih i parnih homologa, najčešće u opsegu C_{15} – C_{35} i sa najobilnijim članom na C_{17} – C_{19} ako

je marinskog porekla (slika 3.2) ili C_{27} – C_{31} ako je u formiranju nafte učestvovala terestrijalna prekursorska biomasa. Kvalitativno i kvantitativno n -alkani se određuju gasnohromatografskom (GC) i gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom (GC-MS) analizom (na osnovu fragmentograma jona $m/z=71$, 85 i 99; najčešće 71) zasićene frakcije.



Slika 3.1. Raspodela n -alkana u bitumenu recentnog sedimenta terestrijalnog porekla.



Slika 3.2. Raspodela n -alkana u nafti marinskog porekla.

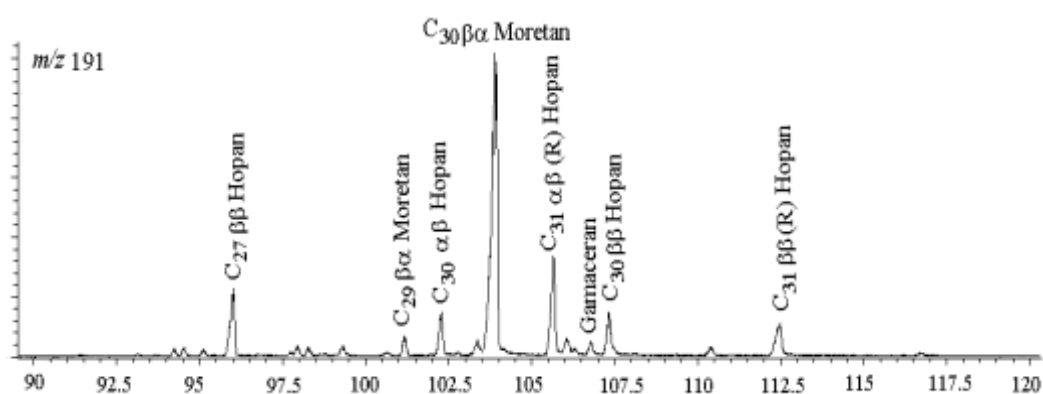
3.1.3. Izoprenoidni alifatični alkani

Izoprenoidni alifatični alkani se zbog svoje specifične strukture, relativno velike zastupljenosti u biolipidnim prekursorima, kako u recentnim tako i u starim sedimentima, primenjuju kao pouzdani indikatori porekla, sredine taloženja i stepena promenjenosti organske supstance. Najvažnije izoprenoide u naftama i bitumenima sedimenata, ugljeva i bituminoznih škriljaca predstavljaju pristan (Pr) sa 19 C atoma i fitan (Fit) sa 20 C atoma. Kao indikator uslova taloženja najčešće se koristi relativni odnos pristana i fitana, pri čemu se polazi od pretpostavke da pristan postaje od fitola reakcijama oksidacije i dekarboksilacije, a fitan hidrogenizacijom i dehidratacijom fitola, pri čemu prethodi hidroliza hlorofila (Philp, 1985). Druga važna primena odnosa koncentracija pristana i fitana jeste pri određivanju stepena maturisanosti, jer je uočeno da tokom maturacije pristan nastaje nešto brže od fitana (Radke *et al.*, 1980), što znači da u sedimentima nataloženim pri istim oksido-redukcionim uslovima vrednost Pr/Fit raste sa stepenom maturisanosti. Izoprenoidni ugljovodonici se kvalitativno i kvantitativno određuju GC ili GC-MS analizom (fragmentogram jona $m/z=183$ ili, radi poređenja sa n -alkanima, $m/z=71$) frakcije zasićenih ugljovodonika.

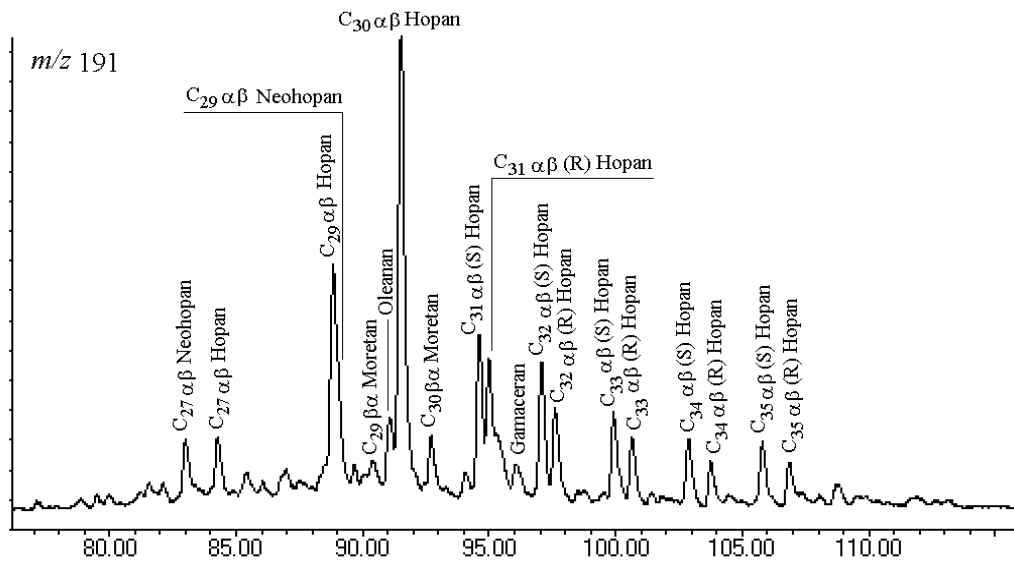
3.1.4. Policiklični alkani tipa terpana i sterana

Slično n -alkanima i policiklični alkani tipa terpana i sterana (C_{19} – C_{27} triciklični diterpani, C_{27} – C_{35} pentaciklični triterpani i C_{27} – C_{29} diasterani i sterani) predstavljaju veoma važne biomarkere. Sa aspekta zaštite životne sredine veoma su značajni jer u nafti njihove raspodele su prepoznatljive i primetno drugačije od onih kakve se mogu naći u bitumenima recentnih sedimenata, tako da se na osnovu njihove raspodele može govoriti o prisustvu nafte u recentnim sedimentima. Međutim, nafte se međusobno razlikuju. Svaka nafta ima svoju karakterističnu raspodelu ovih biomarkera i za nju ona predstavlja svojevrsan „otisak prsta”. Ova osobina nafte može biti od velike koristi u hemiji životne sredine prilikom utvrđivanja izvora zagađenja. Za razliku od n -alkana i izoprenoidnih alkana, koji u alkanskoj frakciji većine bitumena recentnih i starih sedimenata predstavljaju dominantna jedinjenja, policiklični alkani se u njoj nalaze u vrlo malim koncentracijama.

U alkanskim frakcijama recentnih sedimenata triciklični terpani nalaze se u tragovima ili ih uopšte nema. Najveća količina ovih ugljovodonika ugrađena je u kerogen ili je u obliku polarnih frakcija bitumena, smola i asfaltena, iz kojih se oslobađa u toku termičke degradacije sedimenata. Zbog toga su tek u alkanskim frakcijama mnogih maturisanih sedimenata i nafti nađeni triciklični terpani u opsegu od $C_{19}H_{34}$ do $C_{45}H_{86}$. U bitumenima većeg broja sedimentnih stena različitog porekla i starosti i u naftama identifikovani su i tetraciklični terpani u opsegu C_{24} – C_{27} . Najzastupljeniji terpani u alkanskim frakcijama geoloških uzoraka jesu pentaciklični triterpani. Najveći broj ovih geolipidnih jedinjenja pripada seriji hopana. U geološkim uzorcima identifikovani su tri diastereoizomera hopana. U recentnim sedimentima identifikovani su $17\beta(H),21\beta(H)$ 22R hopani i $17\beta(H),21\alpha(H)$ -moretani i $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopani sa R ili S konfiguracijama na C_{22} (ukoliko imaju više od 30 C atoma) (slika 3.3), a u maturisanim sedimentima i naftama prisutni su $17\alpha(H),21\beta(H)$ 22R+22S hopani i $17\beta(H),21\alpha(H)$ 22R+22S moretani (slika 3.4). U skoro svim bitumenima i naftama mogu se identifikovati terpanski izomeri C_{27} - $17\alpha(H)$ trisnorhopan (Tm) i C_{27} - $18\alpha(H)$ trisnornehopan (Ts) (Vitorović & Jovančičević, 2005). Terpani se kvalitativno i kvantitativno određuju GC-MS analizom (fragmentogram jona $m/z=191$) frakcije zasićenih ugljovodonika.

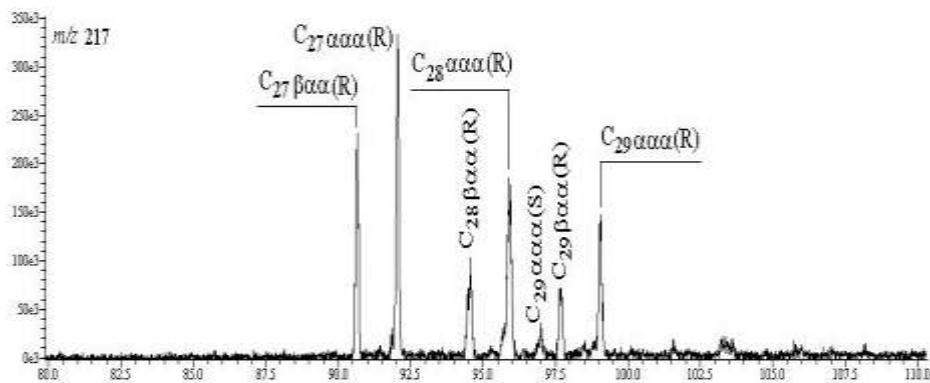


Slika 3.3. Terpanska raspodela u bitumenu recentnog sedimenta.

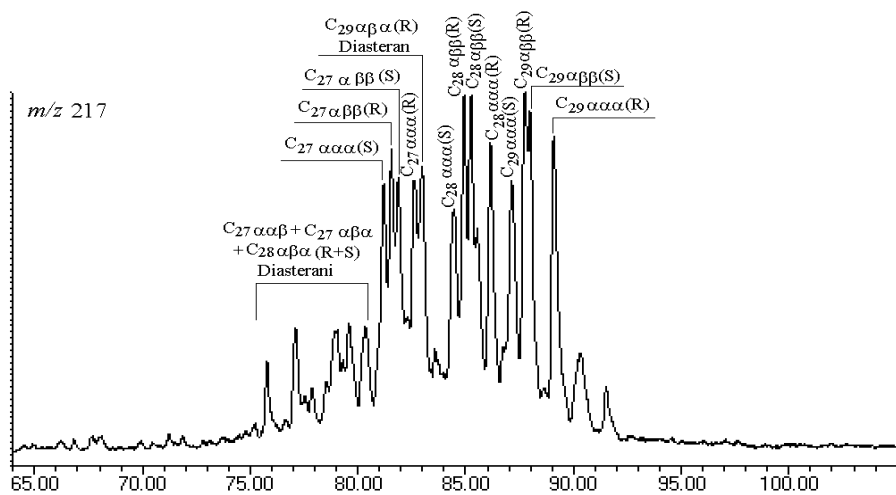


Slika 3.4. Terpanska raspodela u nafti.

Biološki prekursori sterana su pretežno steroidi izumrlih organizama (posebno životinja i viših biljaka) koji se u toku rane dijageneze mikrobiološkom razgradnjom na malim dubinama i niskim temperaturama i pritiscima, raznim procesima defunkcionalizacije pretvaraju u sterene. U toku kasne dijageneze hidrogenizacijom i izomerizacijom od njih postaju sterani i diastereni. Najzad na većim dubinama i na višoj temperaturi od diasterena postaju diasterani (Vitorović & Jovančićević, 2005). Pošto tokom dijagenetskih i katagenetskih transformacija ne dolazi do promena broja C atoma u ugljovodoničnom skeletu u odnosu na prekursorske steroide u bitumenima su identifikovani C₂₇–C₃₀ sterani. Navedeni sterani se upravo i najčešće primenjuju u organsko-geohemijskim istraživanjima zato što su najzastupljeniji u bitumenima različitog porekla, sredine taloženja i stepena zrelosti. Raspodele steranskih biomarkera u bitumenima recentnih sedimenata i nafte znatno se razlikuju. U nezrelim uzorcima, u dijagenetskoj fazi identifikovani su sterani, monoaromatični sterani i sterani sa biološkom 5 α (H),14 α (H),17 α (H)20R konfiguracijom (slika 3.5). Sa druge strane, steranske raspodele u bitumenima i naftama karakterišu se prisustvom sterana sa biološkim (5 α (H),14 α (H),17 α (H)20R) i termodinamički stabilnijim konfiguracijama (5 α (H),14 α (H),17 α (H)20S; 5 α (H),14 β (H),17 β (H)20R; 5 α (H),14 β (H),17 β (H)20S), kao i tipičnih geozomera diasterana (slika 3.6). Sterani se kvalitativno i kvantitativno određuju GC-MS analizom (fragmentogram jona $m/z=217$) frakcije zasićenih ugljovodonika.



Slika 3.5. Steranska raspodela u bitumenu recentnog sedimenta.



Slika 3.6. Steranska raspodela u nafti.

3.1.5. Ispitivanje porekla i geološke istorije organske supstance

Da bi se procenilo poreklo organske supstance i rasvetlila njena geološka istorija, određuju se različiti organsko-geohemijski parametri. Prema tome, da li su ovi parametri izvedeni iz opštih karakteristika organske supstance, odnosno iz hemijskog sastava na nivou grupa jedinjenja, ili pak iz sastava organske supstance na molekulskom nivou, razlikuju se opšti ili grupni, i specifični, odnosno molekulski organsko-geohemijski parametri.

Grupni korelacioni parametri daju opštu sliku o ispitivanim uzorcima i u najvećem broju slučajeva vrednosti ovih parametara zavise od svih ili od gotovo svih činilaca koji

određuju sastav organske supstance. Specifični parametri su znatno osjetljiviji i njihova vrednost zavisi od manjeg broja činilaca.

Najpoznatiji grupni geohemijski parametri su: API-gustina, sadržaj asfaltena, maltena i lako isparljivih sastojaka, grupni sastav (sadržaj zasićenih i aromatičnih ugljovodonika i frakcije NSO jedinjenja), sadržaj sumpora i izotopski sastav ugljenika ($\delta^{13}\text{CPDB}$). Specifični korelacioni parametri određuju se na osnovu raspodele i obilnosti pojedinačnih jedinjenja. U tom smislu najčešće se upotrebljavaju biomarkeri (*n*-alkani, izoprenoidni alifatični alkani, policiklični alkani tipa sterana i terpana, mono i triaromatični sterani) i aromatični ugljovodonici, u prvom redu metil-derivati naftalena, fenantrena i dibenzotiofena.

Od grupnih geohemijskih parametara u ovom radu korišćen je grupni sastava organske supstance. Grupni sastav organske supstance predstavlja sadržaj zasićenih, aromatičnih ugljovodonika i jedinjenja azota, sumpora i kiseonika (NSO jedinjenja).

Od najznačajnijih specifičnih korelacionih parametara u ovom radu primenjen je Carbon Preference Index (CPI), odnos Pristan/Fitan, izvorni i maturacioni terpani i steranski parametri.

U organsko-geohemijskim ispitivanjima najčešće se koriste raspodela *n*-alkana, *n*-alkanski maksimum i odnos *n*-alkana sa neparnim i parnim brojem C atoma, označen kao CPI. Navedeni *n*-alkanski parametri se primenjuju za procenu porekla bitumena i stepena termičke maturisanosti. U ovom istraživanju CPI je računat za ceo *n*-alkanski opseg $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{35}$, kao i za opsege $n\text{-C}_{16}\text{--}n\text{-C}_{22}$, $n\text{-C}_{23}\text{--}n\text{-C}_{35}$:

$$\text{CPI} (\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{35}) = 1/2 [\Sigma_{\text{neparan}}(n\text{-C}_{17}\text{--}n\text{-C}_{35})/\Sigma_{\text{paran}}(n\text{-C}_{16}\text{--}n\text{-C}_{34}) + \Sigma_{\text{neparan}}(n\text{-C}_{17}\text{--}n\text{-C}_{35})/\Sigma_{\text{paran}}(n\text{-C}_{18}\text{--}n\text{-C}_{36})]$$

$$\text{CPI} (\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{22}) = 1/2 [\Sigma_{\text{neparan}}(n\text{-C}_{17}\text{--}n\text{-C}_{21})/\Sigma_{\text{paran}}(n\text{-C}_{16}\text{--}n\text{-C}_{20}) + \Sigma_{\text{neparan}}(n\text{-C}_{17}\text{--}n\text{-C}_{21})/\Sigma_{\text{paran}}(n\text{-C}_{18}\text{--}n\text{-C}_{22})]$$

$$\text{CPI} (\text{C}_{23}\text{--}\text{C}_{35}) = 1/2 [\Sigma_{\text{neparan}}(n\text{-C}_{23}\text{--}n\text{-C}_{35})/\Sigma_{\text{paran}}(n\text{-C}_{22}\text{--}n\text{-C}_{34}) + \Sigma_{\text{neparan}}(n\text{-C}_{23}\text{--}n\text{-C}_{35})/\Sigma_{\text{paran}}(n\text{-C}_{24}\text{--}n\text{-C}_{36})]$$

U tabeli 3.1 dati su CPI i *n*-alkanski maksimumi najvažnijih biolipidnih frakcija (a), geolipidnih frakcija recentnih sedimenata (b) i geolipidnih frakcija starih sedimenata (c).

Tabeli 3.1. CPI i *n*-alkanski maksimumi najvažnijih biolipidnih frakcija (a), geolipidnih frakcija recentnih sedimenata (b) i geolipidnih frakcija starih sedimenata (c) (Vitorović & Jovančević, 2005)

		CPI	Maksimum
a	Više kopnene biljke	>10	C ₂₅ –C ₂₉
	Neke morske alge	~1	C ₁₇ , C ₂₉
	Mnogi morski organizmi	~1	C ₁₇
	Planktoni, bakterije	~1	C ₁₇
b	Kopneni recentni sedimenti	1,5–2	C ₂₅
	Marinski recentni sedimenti	~1	C ₁₇ , C ₂₂
c	Kopneni stari sedimenti	1–1,5	C ₁₇ –C ₂₂
	Marinski stari sedimenti	~1	C ₁₇

Relativni odnos koncentracije pristana (Pr) i fitana (Fit) jedan je od najpoznatijih parametara u organsko-geohemijskim ispitivanjima. Najčešće se koristi kao indikator uslova taloženja. Veća zastupljenost pristana ukazuje da se organska supstanca taložila u oksidacionim uslovima, dok veća količina fitana govori o pretežno redukcionim uslovima taloženja. U organsko-geohemijskim ispitivanjima vrlo često se primenjuje i odnos Pr/*n*-C₁₇ i Fit/*n*-C₁₈ za procenu stepena biodegradacije, kao i stepena maturisanosti organske supstance (Tissot & Welte, 1984). Tokom biodegradacije *n*-alkani se brže razgrađuju od izoprenoida, pa vrednosti parametara Pr/*n*-C₁₇ i Fit/*n*-C₁₈ rastu. U toku maturacije količina *n*-C₁₇ i *n*-C₁₈ raste brže od količine pristana i fitana, te se vrednosti parametara Pr/*n*-C₁₇ i Fit/*n*-C₁₈ smanjuju. U ovom radu određivan je odnos koncentracije pristana (Pr) i fitana (Fit), kao i parametri Pr/*n*-C₁₇ i Fit/*n*-C₁₈.

Od izvornih i maturacionih parametri koji se izračunavaju iz raspodele i obilnosti tricikličnih i pentacikličnih terpana u ovom radu primenjeni su sledeći:

$$\text{OI} - \text{Oleananski indeks} = \text{Oleanan} \times 100 / (\text{Oleanan} + \text{C}_{30}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-Hopan})$$

$$\text{GI} - \text{Gamaceranski indeks} = \text{Gamaceran} \times 100 / (\text{Gamaceran} + \text{C}_{30}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-Hopan})$$

$$C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta = C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)-30\text{-Norhopan}/C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-Hopan}$$

$$C_{31}\alpha\beta(S)/C_{31}\alpha\beta(S+R) = C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(S)\text{-Homohopan}/C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(S+R)\text{-Homohopani}$$

$$C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta = C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-Moretan}/C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-Hopan}$$

$$C_{29}Ts/C_{29}\alpha\beta = C_{29}18\alpha(H)\text{-30-Norneohopan}/C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-30-Norhopan}$$

$$Ts/(Ts+Tm) = C_{27}18\alpha(H)\text{-22,29,30-Trisnorneohopan}/(C_{27}18\alpha(H)\text{-22,29,30-Trisnorneohopan} + C_{27}17\alpha(H)\text{-22,29,30-Trisnorhopan})$$

Na osnovu obilnosti pojedinih steranskih stereoizomera može se odrediti stepen maturisanosti i poreklo organske supstance ispitivanog uzorka. Odnosi termodinamički stabilnijih geolipidnih izomera i njihovih manje stabilnih prekursora proporcionalni su maturisanosti celokupne ispitivane organske supstance. Na osnovu raspodele C_{27} – C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ 20R sterana može se proceniti tip prekursorske biomase. $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ 20R sterani dominiraju u marinskoj, $C_{28}\alpha\alpha\alpha$ 20R u jezerskoj, a $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20R u suvozemnoj sredini taloženja. U ovom radu primenjeni su sledeći izvorni i maturacioni steranski parametri:

$$\%C_{27} = 100 \times C_{27}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-Steran}/\Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-Sterani}$$

$$\%C_{28} = 100 \times C_{28}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-Steran}/\Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-Sterani}$$

$$\%C_{29} = 100 \times C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-Steran}/\Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-Sterani}$$

$$C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(S+R) = C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)\text{-Steran}/C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(S+R)\text{-Sterani}$$

$$C_{29}\beta\beta(R)/C_{29}(\beta\beta(R)+\alpha\alpha(R)) = C_{29}14\beta(H)17\beta(H)20(R)\text{-Steran}/(C_{29}14\beta(H)17\beta(H)20(R) + C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R))\text{-Sterani}$$

$$\frac{C_{27}\beta\alpha(S)}{C_{27}(\alpha\beta(S)+\alpha\alpha(R))} = \frac{C_{27}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)\text{-Diasteran}}{(C_{27}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)\text{-Diasteran} + C_{27}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-Steran})}$$

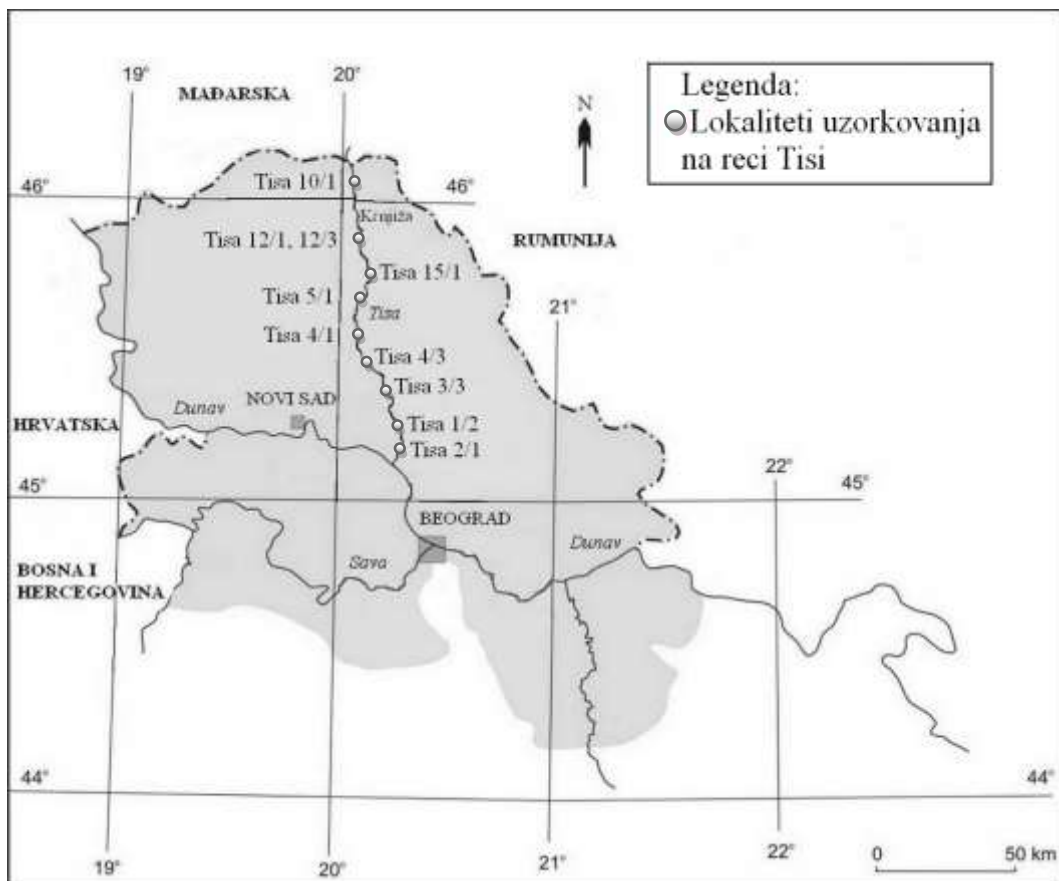
U poslednje vreme biološki markeri se sve više koriste u hemiji životne sredine za utvrđivanje prisustva naftnih polutanata u zemljištu, recentnim sedimentima, podzemnim i površinskim vodama.

U ovom radu ispitivani su površinski sedimenti reke Tise u delu toka od mesta Kanjiža do ušća u reku Dunav. Imajući u vidu plovni karakter Tise i na taj način njenu izloženost antropogenim organskim supstancama, proučavanje tipa i porekla organske supstance u njenim sedimentnim formacijama na osnovu obilnosti i raspodele bioloških markera u ovom radu definisano je kao ekohemijski istraživački zadatak. Cilj je definisanje sastava organske supstance savremenih sedimenata reke Tise i njenog porekla, kako u smislu biološkog izvora, tako i u smislu njene autohtonosti odnosno alohtonosti.

3.2. Materijal i metode ispitivanja sastava i porekla organske supstance savremenih sedimenata reke Tise

3.2.1. Proučavano područje

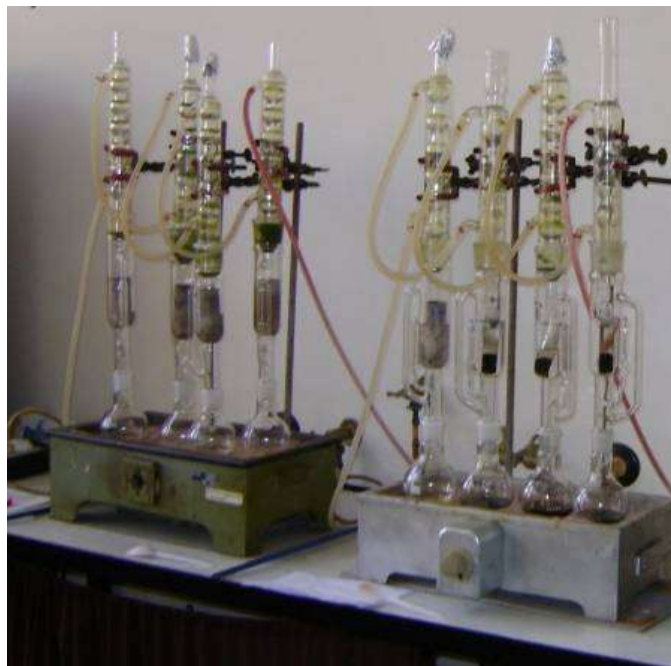
Za definisanje sastava organske supstance savremenih sedimenata reke Tise i njenog porekla, kako u smislu biološkog izvora, tako i u smislu njene autohtonosti odnosno alohtonosti analizirano je ukupno 10 uzoraka sedimenata. Ispitivani su sedimenti iz reke Tise u delu toka od mesta Kanjiža do ušća u reku Dunav. Deo toka sa koga su uzeti uzorci i lokacije ispitivanih sedimenata prikazane su na slici 3.7. Površinski sedimenti (dubina 0–5 cm) prikupljani su špatulom, a dubinski (dubina 6–30 cm) uzorkivačem. Sa svakog lokaliteta uzeto je od 3 do 5 kg sedimenta kako bi se obezbedilo dovoljno materijala frakcije manje od 63 μm.



Slika 3.7. Deo toka reke Tise sa koga su uzeti uzorci i lokacije 10 ispitivanih uzoraka sedimenata.

3.2.2. Priprema uzoraka za analizu

Izolovanje i određivanje sadržaja rastvorene organske supstance vršeno je tako što je u prethodno odmašćene čaure za ekstrakciju izrađene od celuloze odmereno oko $30 \pm 0,01$ g uzorka. Postavljena je aparatura za ekstrakciju po Soxhletu (slika 3.8), a kao rastvarač korišćena je azeotropna smeša metilen-hlorida i metanola. Ekstrakcija je trajala 36 sati. Nakon završene ekstrakcije rastvarač je većim delom udaljavan na rotacionom vakuum-iskparivaču, a zaostala organska supstanca je kvantitativno prenetu iz balona u vegeglase poznate mase pomoću Pasterove pipete. Vegeglasi sa ekstraktima su ostavljeni otvoreni, ali zaštićeni od upadanja prašine da bi ostatak rastvarača ispario u struji vazduha. Nakon ustaljivanja mase vegeglasa, izračunate su mase ekstrahovane organske supstance, a zatim i procenat u odnosu na polaznu masu uzorka.



Slika 3.8. Ekstrakcija po Soxhletu.

Za razdvajanje pojedinih frakcija organske supstance korišćena je metoda hromatografije na stubu (slika 3.9). Hromatografski stub napravljen je od silikagela (Merck 60Å 70–230 mesha). Silikagel je unošćen u kolonu u obliku suspenzije u *n*-heksanu. Na formiranu kolonu nanošen je bitumen adsorbovan na silikagelu. Pojedine frakcije izolovane su eluiranjem odgovarajućim rastvaračima. Prva frakcija, zasićeni ugljovodonici, eluirana je sa 8 ml *n*-heksana. Druga frakcija, aromatična jedinjenja, eluirana je sa 10 ml smeše *n*-heksana i dihlormetana (4:1, v:v). Treća frakcija NSO jedinjenja eluirana je sa 10 ml smeše dihlormetana i metanola (1:1; v:v). Nakon eluiranja svake od frakcija rastvarač je većim delom udaljen pomoću rotacionog vakuum-isparivača, a ostatak iz balona je prenesen u penicilinke poznate mase iz kojih je rastvarač ispario u struji vazduha, a nakon ustaljivanja mase izračunate su mase svake od frakcija. Na osnovu mase frakcija određen je grupni sastav ekstrahovane organske supstance.



Slika 3.9. Razdvajanje frakcija organske supstance metodom hromatografije na stubu.

Nakon primene klasične metode ekstrakcije i frakcionisanja organske supstance uzoraka frakcije zasićenih i aromatičnih ugljovodonika analizirane su primenom gasnohromatografske-masenospektrometrijske metode (GS-MS) (slika 3.10).



Slika 3.10. Gasni hromatograf sa masenim detektorom.

U zasićenoj frakciji gasnohromatografsko-masenospektroskopijom (GC-MS), primenom Single Ion Monitoring (SIM) metode analizirani su: *n*-alkani, izoprenoidni alkani, policiklični alkani tipa sterena i triterpana. *n*-Alkani su identifikovani na osnovu

masenog hromatograma jona $m/z=71$, izoprenoidni alkani na osnovu jona $m/z=183$, triterpani na osnovu jona $m/z=191$, a sterani i diasterani na osnovu masenog hromatograma jona $m/z=217$. Identifikacija pojedinih jedinjenja u masenim hromatogramima izvršena je na osnovu masenih spektara i poređenjem retencionih vremena pojedinih pikova sa podacima iz literature (Philp, 1985; Peters & Moldowan, 1993; Wang *et al.*, 1999). Korišćeni GC-MS sistem sastoji se od gasnog hromatografa Hewlett-Packard HP 5890 (30 x 0,25 mm, 0,25 μm film, stacionarna faza HP-5MS, noseći gas: helijum protoka 1 cm^3/min), povezanog sa Hewlett-Packard 5972 maseno-selektivnim detektorom (energija jonizacije e⁻: 70 eV). Za analizu ubrizgavano je 0,1 μL uzorka rastvorenog u *n*-heksanu u odnosu 1 mg:10.

3.3. Rezultati i diskusija ispitivanja sastava i porekla organske supstance savremenih sedimenata reke Tise

3.3.1. Grupni organsko-geohemijski parametri

Sadržaj ukupnog organskog ugljenika (C_{org}) i bitumena (rastvorni oblik organske supstance) u površinskim sedimentima reke Tise od najuzvodnije ispitivane lokacije kod Kanjiže, pa do njenog ušća u Dunav (ukupno 10 uzoraka sedimenata) dat je u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Vrednosti grupnih organsko-geohemijskih parametara

Uzorak	$C_{\text{org}}^{\text{a}}/\%$, db ^b	N/%, db	S/%, db	Bitumen/ %	Zasićeni HC ^c /%	Aromatični HC/%	NSO ^d / %
Tisa 10/1	1,23	0,10	<0,10	0,08	5,86	5,08	89,06
Tisa 12/2	0,85	0,07	<0,10	0,07	5,33	2,67	92,00
Tisa 12/3	0,96	0,07	<0,10	0,14	6,56	7,66	85,78
Tisa 15/1	1,19	0,10	0,10	0,09	3,99	2,90	93,12
Tisa 5/1	1,30	0,11	<0,10	0,11	6,93	1,73	91,34
Tisa 4/1	1,18	0,09	<0,10	0,11	6,13	3,34	90,53
Tisa 4/3	1,13	0,08	<0,10	0,07	6,52	6,21	87,27
Tisa 3/3	1,29	0,10	<0,10	0,11	6,86	3,43	89,71
Tisa 1/2	1,66	0,13	<0,10	0,08	3,31	3,72	92,98
Tisa 2/1	1,36	0,09	<0,10	0,09	3,61	4,59	91,80

^a C_{org} – Sadržaj organskog ugljenika; ^bdb – Suva masa; ^cHC – Ugljovodonici; ^dNSO – Polarna jedinjenja koja sadrže azot, sumpor i kiseonik.

Rezultati pokazuju da u relativno dugačkom delu toka reke (153 km) površinski sedimenti sadrže približno istu količinu ukupne organske supstance (C_{org} 0,85–1,66%) i bitumena (0,07–0,14%).

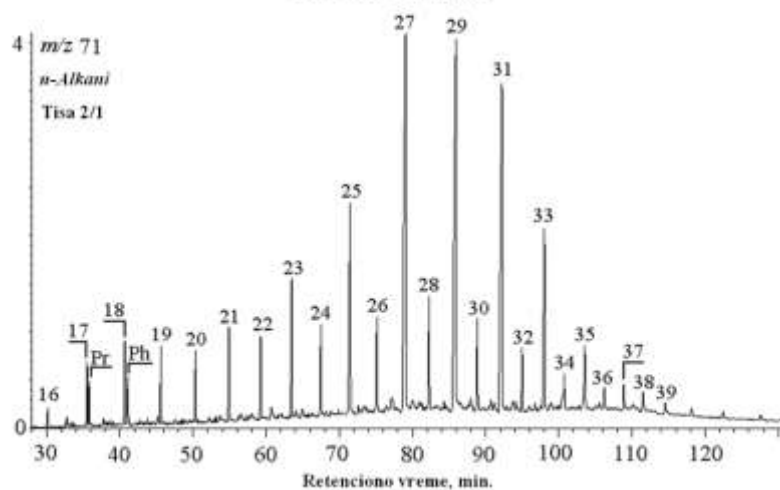
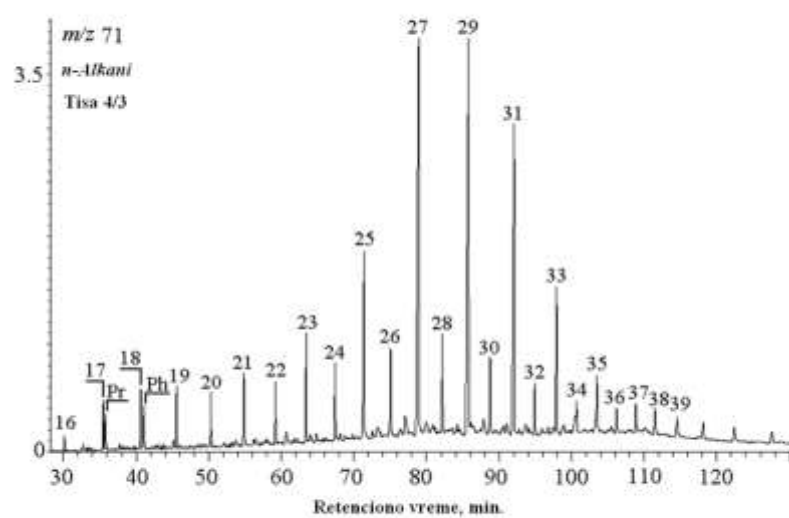
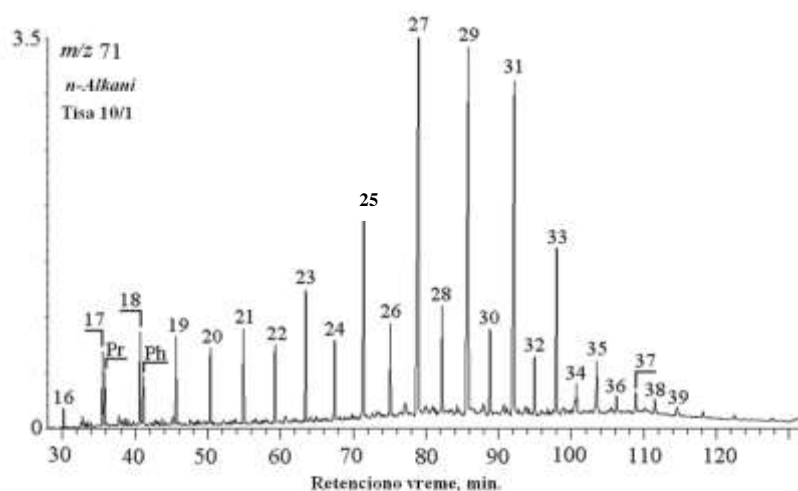
Na osnovu ovih podataka ne može se reći da li se radi o nativnoj organskoj supstanci ili pak o zagađujućim supstancama antropogenog porekla. Rastvorni oblik organske supstance (bitumen) uglavnom čine NSO jedinjenja (87,27–93,12%). Relativni sadržaji zasićenih i aromatičnih ugljovodonika su niski (tabela 3.2).

Sadržaj N i S takođe je relativno ujednačen. S obzirom na to da sadržaj S ne prelazi 0,1%, zagađenje sumpornim jedinjenjima može biti isključeno (tabela 3.2).

3.3.2. Molekularni sastav organske supstance

Raspodele *n*-alkana analiziranih uzoraka odlikuju se dominacijom viših neparnih *n*-alkanskih homologa sa maksimumom na *n*-C₂₇ i *n*-C₂₉. Raspodele bioloških markera, *n*-alkana i izoprenoidnih alifatičnih alkana pristana (Pr, C₁₉) i fitana (Fit, C₂₀) u alkanskim frakcijama organske supstance sedimenata ($m/z=71$) za najuzvodniji uzorak (Tisa 10/1), za uzorak iz središnjeg dela ispitivanog toka (Tisa 4/3) i dela koji je blizak ušću u Dunav (Tisa 2/1) prikazane su na slici 3.11.

Vrednosti parametara koji se najčešće izračunavaju iz raspodele *n*-alkana i izoprenoida (Carbon Preference Index, CPI, najoblniji *n*-alkan, Pr/Fit, Pr/*n*-C₁₇ i Fit/*n*-C₁₈) za svih 10 uzoraka date su tabeli 3.3.



Slika 3.11. Raspodele *n*-alkana i izoprenoidnih alifatičnih alkana pristana i fitana u alkanskim frakcijama organske supstance sedimenata ($m/z=71$) za najuzvodniji uzorak Tisa 10/1, za uzorak iz središnjeg dela ispitivanog toka – Tisa 4/3 i dela koji je najbliži ušću u Dunav – Tisa 2/1.

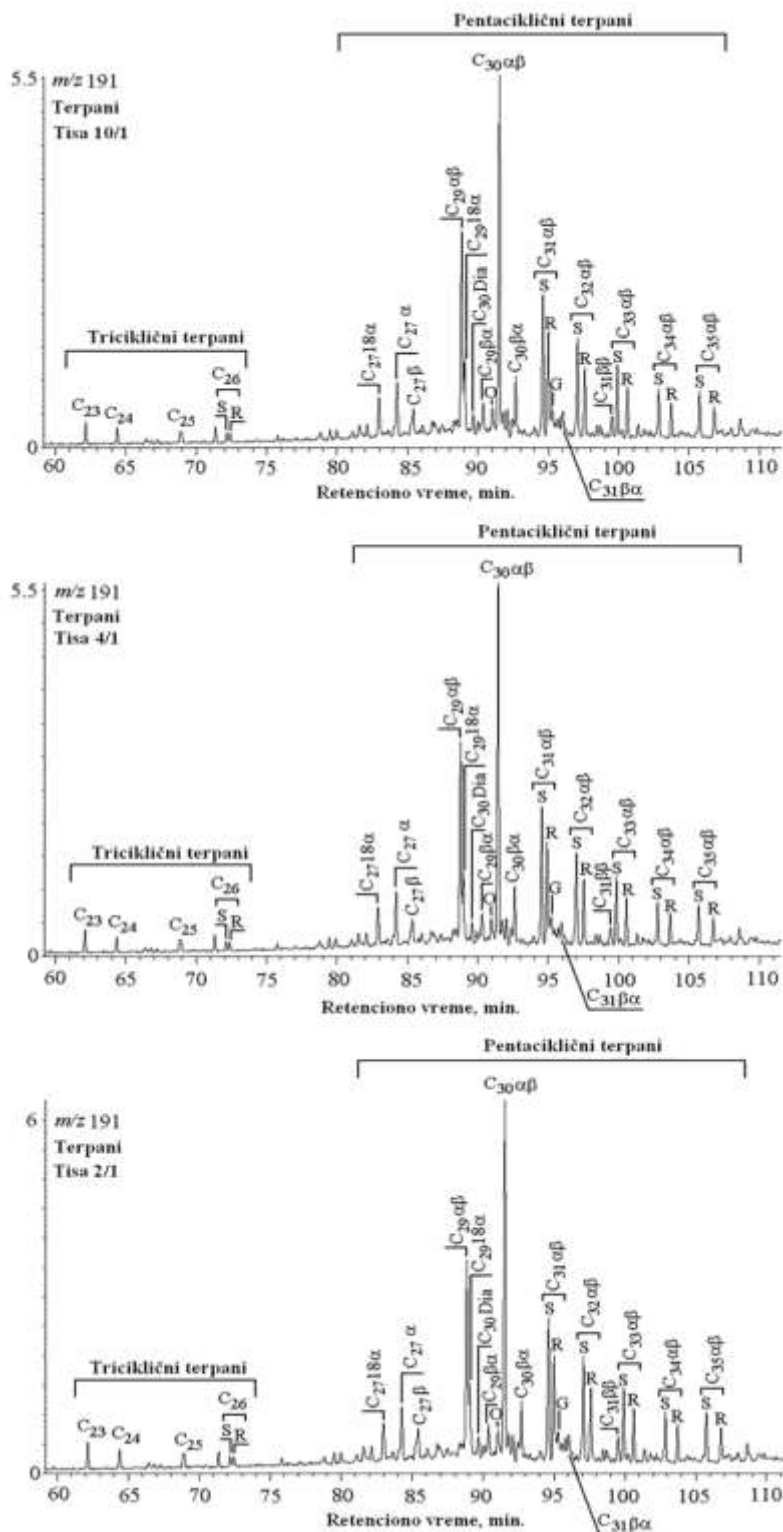
Tabela 3.3. Vrednosti parametara izračunatih iz raspodele i obilnosti *n*-alkana i izoprenoidnih alkana

Uzorak	<i>n</i> -Alkanski opseg	<i>n</i> -Alkani maksimum	CPI (C ₁₆ -C ₃₅) ^a	CPI (C ₁₆ -C ₂₂) ^b	CPI (C ₂₃ -C ₃₅) ^c	Pr/Fit ^d	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Fit/ <i>n</i> -C ₁₈
Tisa 10/1	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	3,40	1,25	5,64	0,95	0,90	0,71
Tisa 12/2	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	4,00	1,26	5,10	0,83	0,70	0,64
Tisa 12/3	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	3,98	1,32	5,14	0,88	0,63	0,69
Tisa 15/1	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	4,77	1,36	6,18	1,12	0,81	0,78
Tisa 5/1	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	5,07	1,27	6,01	0,75	0,78	0,70
Tisa 4/1	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	5,17	1,32	6,24	0,90	0,97	0,83
Tisa 4/3	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	4,39	1,26	5,24	0,76	1,00	0,94
Tisa 3/3	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	5,50	1,32	6,66	0,89	0,96	0,89
Tisa 1/2	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	4,68	1,13	5,28	0,54	0,65	0,50
Tisa 2/1	C ₁₆ -C ₃₅	C ₂₇ ; C ₂₉	4,39	1,3	5,38	0,82	0,93	0,77

^a CPI – Carbon Preference Index određen za celu raspodelu *n*-alkana C₁₆–C₃₅ (maseni hromatogram *m/z* 71), $CPI (C_{16}-C_{35}) = 1/2 [\sum (n-C_{17} - n-C_{35})/\sum (n-C_{16} - n-C_{34}) + \sum (n-C_{17} - n-C_{35})/\sum (n-C_{18} - n-C_{36})]$; ^b Carbon Preference Index određen za raspodelu *n*-alkana C₁₆–C₂₂ (maseni hromatogram *m/z* 71), $CPI (C_{16}-C_{22}) = 1/2 [\sum (n-C_{17} - n-C_{21})/\sum (n-C_{16} - n-C_{20}) + \sum (n-C_{17} - n-C_{21})/\sum (n-C_{18} - n-C_{22})]$; ^c Carbon Preference Index određen za raspodelu *n*-alkana C₂₃–C₃₅ (maseni hromatogram *m/z* 71), $CPI (C_{23}-C_{35}) = 1/2 [\sum (n-C_{23} - n-C_{35})/\sum (n-C_{22} - n-C_{34}) + \sum (n-C_{23} - n-C_{35})/\sum (n-C_{24} - n-C_{36})]$; ^d Pr/Fit = Pristan/Fitan.

Sve ispitivane uzorke karakterišu slične raspodele bioloških markera (slika 3.11, tabela 3.3). Kod *n*-alkana se mogu definisati dva dela. U opsegu C₁₆–C₂₂ neparni i parni homolozi ravnomerno su raspoređeni, dok u opsegu C₂₃–C₃₅ dominiraju neparni homolozi, što je i rezultiralo visokim vrednostima CPI za ceo *n*-alkanski opseg. Najobilniji *n*-alkan je C₂₇, odnosno C₂₉. Odnos pristana i fitana je u opsegu od 0,54 do 1,12. Na osnovu ovih rezultata ne može se doneti eksplicitan zaključak o poreklu organske supstance u ispitivanim sedimentima. Naime, na osnovu raspodele *n*-alkana u opsegu C₂₃–C₃₅, gde dominiraju neparni homolozi, može se pretpostaviti da je u površinskim sedimentima reke Tise prisutna nativna organska supstanca (terestrijalno poreklo). Međutim, njihove ujednačene raspodele u prvim delovima hromatograma alkanskih frakcija (C₁₆–C₂₂) u svih 10 uzoraka, mogu biti indikator prisustva organske supstance naftnog porekla.

Raspodele bioloških markera tricikličnih diterpana i pentacikličnih triterpana (hopana) u alkanskim frakcijama organske supstance sedimenata (*m/z*=191) za najuzvodniji uzorak (Tisa 10/1), za uzorak iz središnjeg dela ispitivanog toka (Tisa 4/3) i dela koji je blizak ušću u Dunav (Tisa 2/1), prikazane su na slici 3.12. Vrednosti specifičnih organsko-geohemijskih parametara koji se najčešće izračunavaju iz raspodele ovih biomarkera za svih 10 uzoraka date su u tabelama 3.4 i 3.5.



Slika 3.12. Raspodele terpana u alkanskim frakcijama organske supstance sedimenata ($m/z=191$) za najuzvodniji uzorak Tisa 10/1, za uzorak iz središnjeg dela ispitivanog toka – Tisa 4/3 i dela koji je najbliži ušću u Dunav – Tisa 2/1.

Tabela 3.4. Vrednosti izvornih parametara izračunatih iz raspodele i obilnosti tricikličnih i pentacikličnih terpana

Uzorak	OI ^a	GI ^b	C ₂₆ triciklični terpan / C ₂₅ triciklični terpan	C ₂₉ αβ/C ₃₀ αβ ^c
Tisa 10/1	12,73	10,36	0,88	0,59
Tisa 12/2	13,91	9,68	0,97	0,60
Tisa 12/3	12,15	10,48	0,89	0,59
Tisa 15/1	12,56	9,07	0,95	0,60
Tisa 5/1	12,07	10,20	0,95	0,61
Tisa 4/1	11,63	10,99	0,88	0,60
Tisa 4/3	12,34	10,82	0,95	0,60
Tisa 3/3	13,45	10,29	0,99	0,60
Tisa 1/2	13,15	11,24	0,94	0,61
Tisa 2/1	13,66	10,41	0,85	0,60
Rusanda sirova nafta	12,59	9,68	0,85	0,51
Elemir sirova nafta	12,39	10,34	0,74	0,47

^a OI – Oleananski indeks = Oleanan x 100/(Oleanan + C₃₀17α(H)21β(H)-Hopan);

^b GI – Gamaceranski indeks = Gamaceran x 100/(Gamaceran + C₃₀17α(H)21β(H)-Hopan);

^c C₂₉αβ/C₃₀αβ = C₂₉17α(H)21β(H)-30-Norhopan/C₃₀17α(H)21β(H)-Hopan.

Tabela 3.5. Vrednosti maturacionih parametara izračunatih iz raspodele i obilnosti pentacikličnih terpana

Uzorak	C ₃₁ αβ(S)/C ₃₁ αβ(S+R) ^a	C ₃₀ βα/C ₃₀ αβ ^b	C ₂₉ Ts/C ₂₉ αβ ^c	Ts/(Ts+Tm) ^d
Tisa 10/1	0,57	0,16	0,35	0,44
Tisa 12/2	0,56	0,17	0,34	0,40
Tisa 12/3	0,57	0,15	0,35	0,43
Tisa 15/1	0,56	0,16	0,34	0,44
Tisa 5/1	0,56	0,16	0,33	0,40
Tisa 4/1	0,57	0,16	0,34	0,41
Tisa 4/3	0,57	0,16	0,35	0,45
Tisa 3/3	0,56	0,16	0,35	0,41
Tisa 1/2	0,56	0,16	0,34	0,42
Tisa 2/1	0,56	0,16	0,39	0,46
Rusanda sirova nafta	0,60	0,11	0,27	0,44
Elemir sirova nafta	0,56	0,11	0,33	0,42

^a C₃₁αβ(S)/C₃₁αβ(S+R) = C₃₁17α(H)21β(H)22(S)-Hopan/C₃₁17α(H)21β(H)22(S+R)-Hopani;

^b C₃₀βα/C₃₀αβ = C₃₀17β(H)21α(H)-Hopan/C₃₀17α(H)21β(H)-Hopan;

^c C₂₉Ts/C₂₉αβ = C₂₉18α(H)-30-Norneohopan/C₂₉17α(H)21β(H)-30-Norhopan;

^d Ts/(Ts+Tm) = C₂₇18α(H)-22,29,30-Trisnorneohopan/(C₂₇18α(H)-22,29,30-Trisnorneohopan + C₂₇17α(H)-22,29,30-Trisnorhopan.

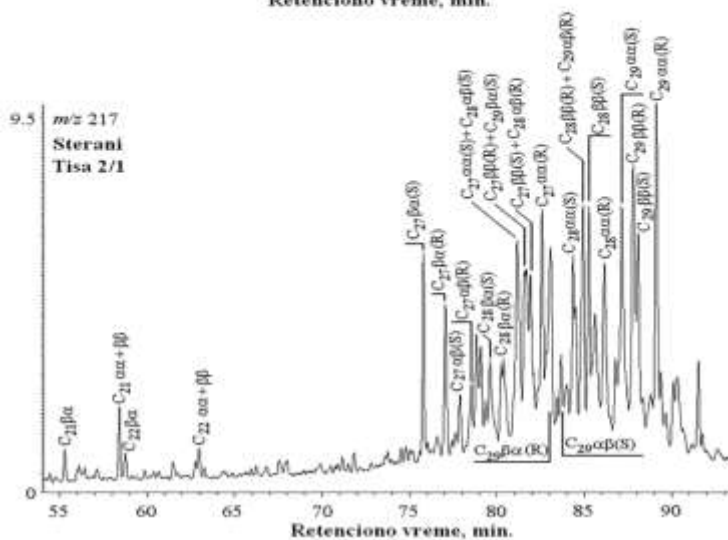
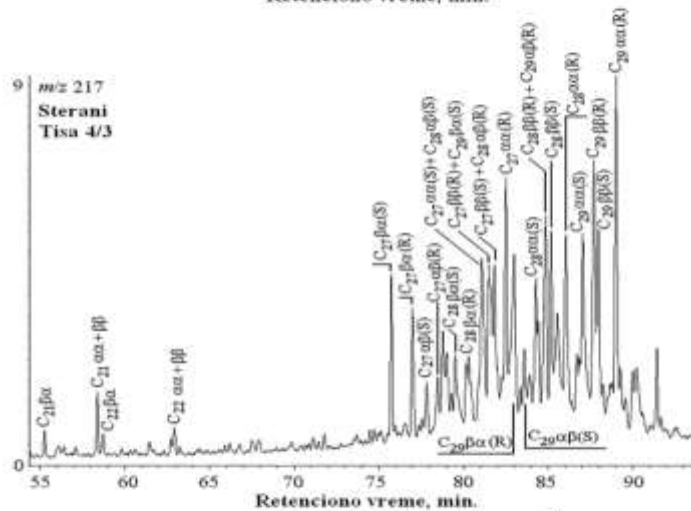
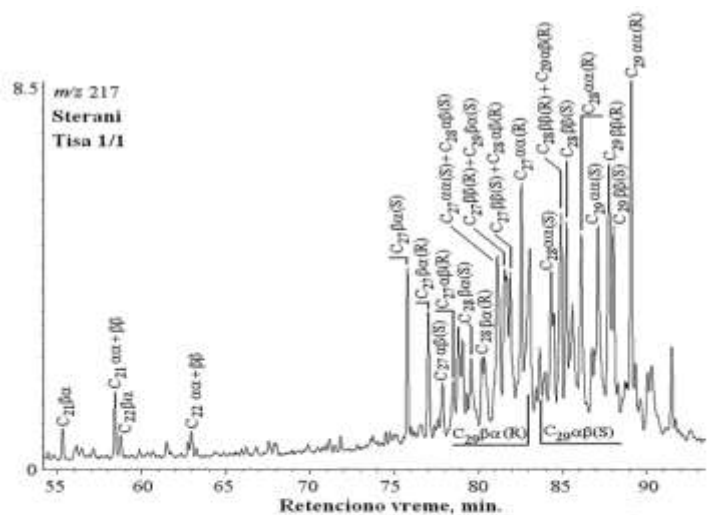
Svi ispitani uzorci imaju skoro identične raspodele tricikličnih i pentacikličnih terpana (slika 3.12). Vrednosti terpanskih parametara ukazuju na isto poreklo organske supstance u sedimentima Tise (tabela 3.4). Raspodele terpana u svim uzorcima sedimenata odgovaraju raspodeli koja je tipična za sirovu naftu. Odlikuje je dominacija termodinamički stabilnijih izomera sa $17\alpha(H)21\beta(H)$ i $22(S)$ konfiguracijama, kao i prisustvo tipičnog geoizomera $18\alpha(H)$ -neohopana (slika 3.6). Ova jedinjenja nisu identifikovana u biosferi i recentnoj nativnoj organskoj materiji. Međutim, prisustvo nativne nezrele organske materije u sedimentima potvrđeno je identifikacijom izomera sa biogenom $17\beta(H)21\beta(H)$ konfiguracijom u svim uzorcima (slika 3.6). Vrednosti terpanskih maturacionih parametara (tabela 3.5) u opsegu su tipičnom za sirovu naftu.

Na osnovu raspodele terpana u zasićenoj frakciji sedimenata i vrednosti odgovarajućih maturacionih parametara može se zaključiti da, pored nativne organske supstance, analizirani uzorci sadrže i organsku supstancu naftnog tipa. Identične raspodele ovih bioloških markera u svim uzorcima predstavljaju jake dokaze da je u sedimentima Tise od Kanjiže do ušća u Dunav prisutna organska materija istog naftnog porekla.

Steranski biomarkeri u svim uzorcima imaju skoro identične raspodele (slika 3.13). Uniformne raspodele $C_{27}-C_{29}$ $14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ (tabela 3.6) u svim uzorcima potvrđuje isti tip organske materije u sedimentu.

Raspodele sterana i diasterana u svim uzorcima tipične su za naftu, što je u saglasnosti sa utvrđenim prisustvom organske materije naftnog tipa u sedimentu Tise.

Pored sterana sa biogenom $14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ - konfiguracijom, kratkim lancem, $C_{21}-C_{22}$ i $C_{27}-C_{29}$ izomera sa termodinamički više stabilnim $14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -, $14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ - i $14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ - konfiguracijama, tipični geoizomeri $13\beta(H)17\alpha(H)$ - i $13\alpha(H)17\beta(H)$ - diasterani takođe su prisutni (slika 3.13).



Slika 3.13. Raspodele sterana i diasterana u alkanskim frakcijama organske supstance sedimentata ($m/z=217$) za najuzvodniji uzorak Tisa 10/1, za uzorak iz središnjeg dela ispitivanog toka – Tisa 4/3 i dela koji je najbliži ušću u Dunav – Tisa 2/1.

Tabela 3.6. Vrednosti izvornih i maturacionih parametara izračunatih iz raspodele i obilnosti sterana i diasterana

Uzorak	% C ₂₇ ^a	% C ₂₈ ^b	% C ₂₉ ^c	$\frac{C_{29}\alpha\alpha(S)}{C_{29}\alpha\alpha(S+R)}$ ^d	$\frac{C_{29}\beta\beta(R)}{C_{29}(\beta\beta(R)+\alpha\alpha(R))}$ ^e	$\frac{C_{27}\beta\alpha(S)}{C_{27}(\beta\alpha(S)+\alpha\alpha(R))}$ ^f
Tisa 10/1	33,17	29,46	37,36	0,49	0,49	0,30
Tisa 12/2	27,42	32,74	39,83	0,48	0,46	0,31
Tisa 12/3	31,81	30,93	37,26	0,49	0,50	0,29
Tisa 15/1	29,27	32,36	38,36	0,48	0,47	0,31
Tisa 5/1	32,22	31,02	36,76	0,52	0,49	0,28
Tisa 4/1	33,07	30,70	36,23	0,51	0,51	0,29
Tisa 4/3	28,64	31,62	39,74	0,48	0,48	0,34
Tisa 3/3	29,29	31,45	39,26	0,48	0,49	0,34
Tisa 1/2	27,51	33,01	39,48	0,51	0,48	0,32
Tisa 2/1	27,57	35,40	37,04	0,55	0,52	0,37
Rusanda sirova nafta	28,08	35,57	36,35	0,62	0,64	0,32
Elemir sirova nafta	27,00	36,78	36,22	0,57	0,59	0,22

^a % C₂₇ = 100x C₂₇14α(H)17α(H)20(R)-Steran / Σ(C₂₇-C₂₉)14α(H)17α(H)20(R)-Sterani;

^b % C₂₈ = 100x C₂₈14α(H)17α(H)20(R)-Steran / Σ(C₂₇-C₂₉)14α(H)17α(H)20(R)-Sterani;

^c % C₂₉ = 100x C₂₉14α(H)17α(H)20(R)-Steran / Σ(C₂₇-C₂₉)14α(H)17α(H)20(R)-Sterani;

^d $\frac{C_{29}\alpha\alpha(S)}{C_{29}\alpha\alpha(S+R)} = \frac{C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)-Steran}{C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(S+R)-Sterani}$;

^e $\frac{C_{29}\beta\beta(R)}{C_{29}(\beta\beta(R)+\alpha\alpha(R))} = \frac{C_{29}14\beta(H)17\beta(H)20(R)-Steran}{C_{29}14\beta(H)17\beta(H)20(R) + C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)-Sterani}$;

^f $\frac{C_{27}\beta\alpha(S)}{C_{27}(\beta\alpha(S)+\alpha\alpha(R))} = \frac{C_{27}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)-Diasteran}{C_{27}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)-Diasteran + C_{27}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)-Steran}$.

Vrednosti maturacionih parametara za sterane u opsegu su tipičnom za sirovu naftu (tabela 3.6).

Neznatno niže vrednosti u sedimentu nego u sirovoj nafti mogu se objasniti uticajem nezrele native organske materije terestrijalnog porekla (izražene kroz povišenu koncentraciju C₂₉14α(H)17α(H)20(R)-sterana), čije prisustvo je potvrđeno raspodelom dugačkih lanaca *n*-alkalnog homologa i identifikacijom pentacikličnih hopana sa biogenom 17β(H)21β(H) konfiguracijom.

Dakle, raspodele sterana jasno dokazuju da pored native nezrele organske supstance terestrijalnog porekla, analizirani uzorci sadrže organsku supstancu naftnog porekla.

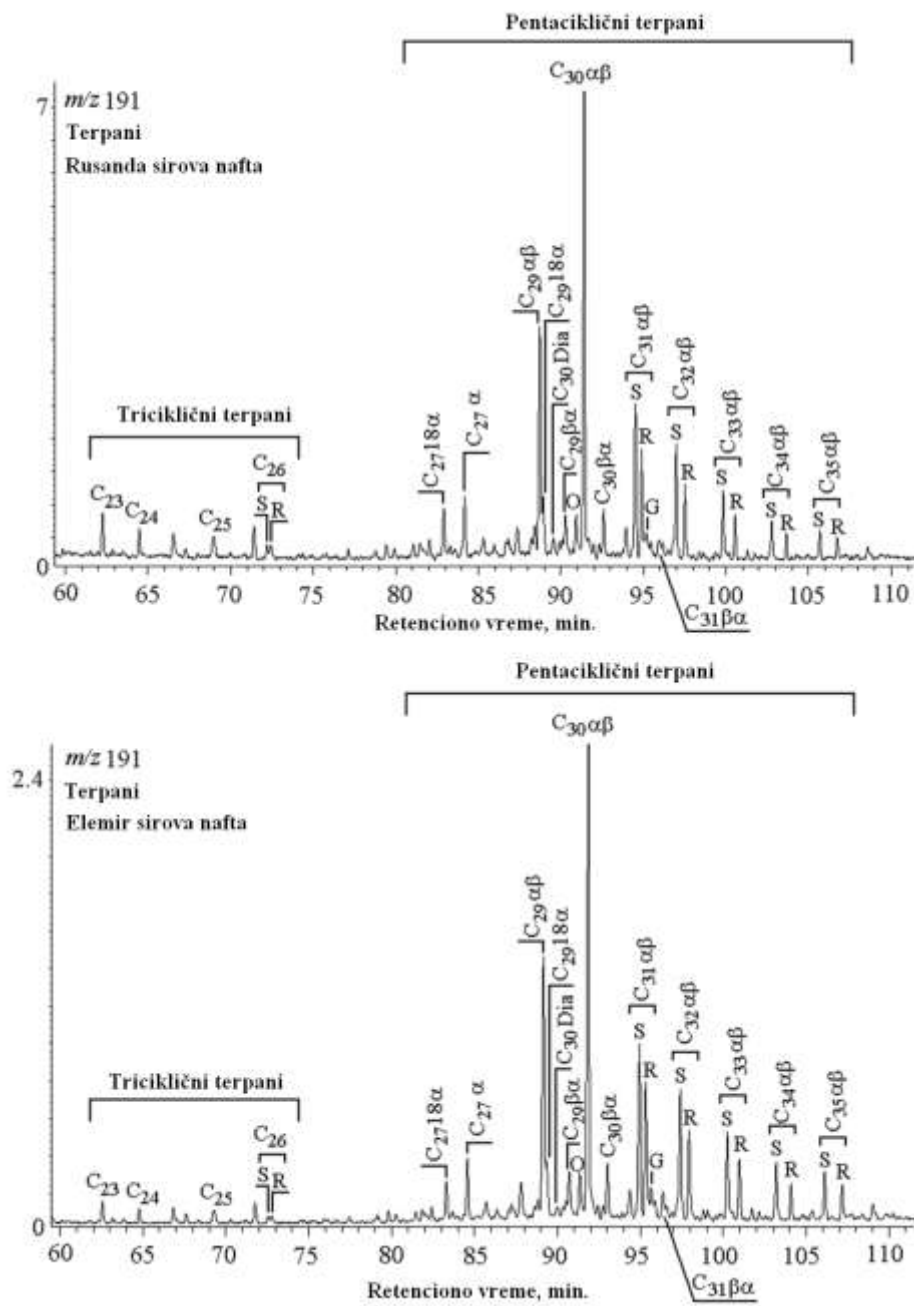
3.3.3. Raspodele bioloških markera u recentnim sedimentima reke Tise i uzorcima nafte iz Rusande i Elemira

Kako je u prethodnoj diskusiji utvrđeno, sedimenti Tise pored native nezrele supstance terestrijalnog porekla sadrže i organsku supstancu naftnog porekla. Sirova nafta predstavlja zrelu organsku materiju koju karakterišu specifične raspodele sterana i terpana sa dominacijom termodinamički stabilnijih izomera, koji nisu pronađeni u biosferi i recentnoj nativnoj organskoj materiji.

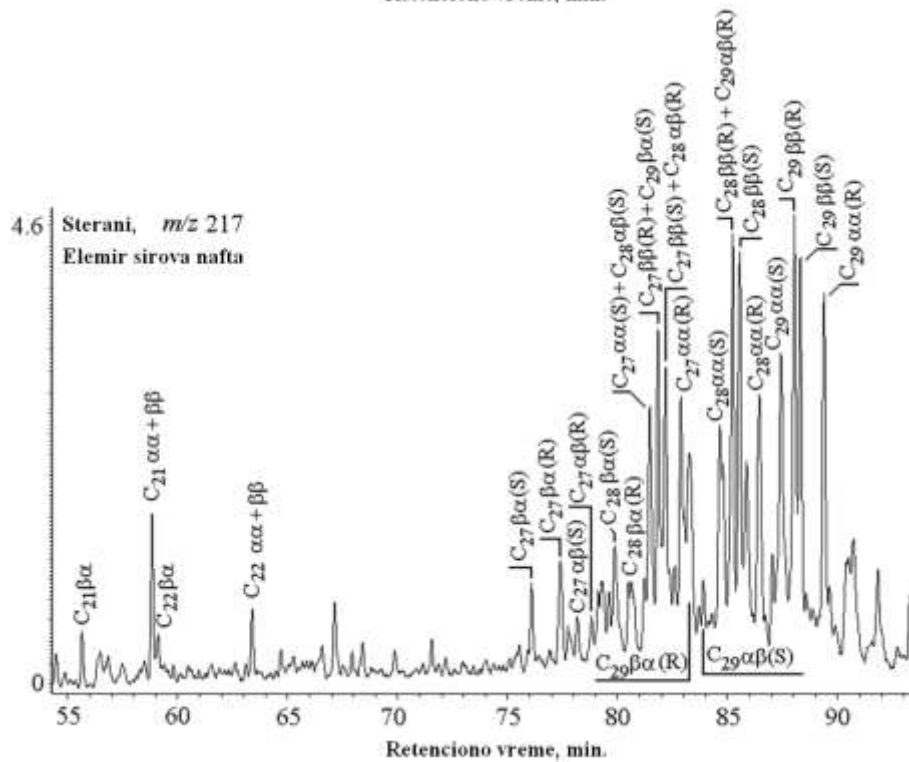
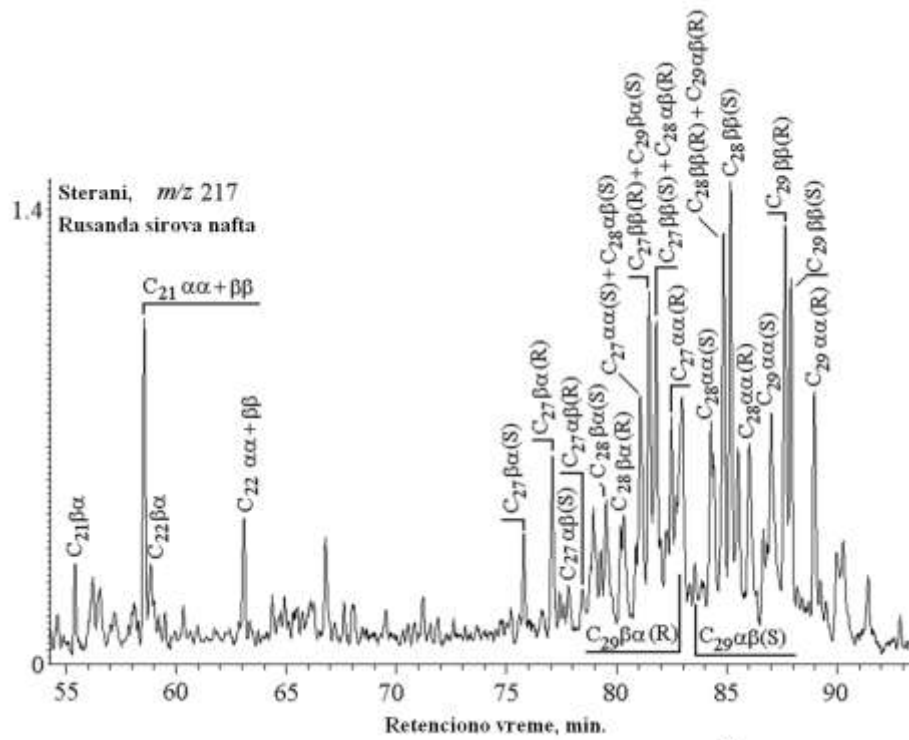
Svaki uzorak sirove nafte ima karakterističnu raspodelu biomarkera, kao neku vrstu „otiska prsta”, koja pored zrelosti, zavisi i od porekla, depozicije, starosti, dužine migracije i mineralnog sastava stena. Sirova nafta može se znatno razlikovati u vrednostima izvornih parametara, kao što je raspodela C_{27} - C_{29} $14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ sterana, gamaceranskog i oleananskog indeksa, odnosa C_{26} i C_{25} tricikličnih terpana i $C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)$ i $C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)$ hopana.

S obzirom na činjenicu da je proučavano područje u blizini naftnih polja Rusanda i Elemir, raspodele terpana i sterana i vrednosti izvornih i maturacionih parametara u sedimentima Tise poređene su sa raspodelom terpana (slika 3.14) i sterana (slika 3.15) i vrednostima odgovarajućih parametara sirove nafte Rusande (bušotina 5; dubina 2665–2675 m) i Elemira (bušotina 19; dubina 1640–1644 m) (tabele 3.4–3.6). Dobijeni rezultati ukazuju na to da sirova nafta koja je prisutna u sedimentima Tise verovatno može biti u vezi sa sirovom naftom Rusande i Elemira.

Prema geološkoj konfiguraciji terena, ne postoji mogućnost prirodne migracije nafte do površinskog sedimenta reke Tise, stoga se može pretpostaviti da je sirova nafta koja je prisutna u sedimentima reke Tise antropogenog porekla.



Slika 3.14. Raspodele terpana u alkanskim frakcijama organske supstance sirove nafte iz Rusande i Elemira ($m/z=191$).



Slika 3.15. Raspodele sterana u alkanskim frakcijama organske supstance sirove nafte iz Rusande i Elemira ($m/z=191$).

3.4. Zaključak ispitivanja sastava i porekla organske supstance savremenih sedimenata reke Tise

Definisanje sastava organske supstance savremenih sedimenata reke Tise i njenog porekla, kako u smislu biološkog izvora, tako i u smislu njene autohtonosti odnosno alohtonosti izvršeno je na osnovu sastava i raspodele biomarkera. Na osnovu čega je zaključeno sledeće:

- sadržaji ukupne i rastvorne organske supstance uniformni su u svim uzorcima;
- svi uzorci imaju skoro identičnu raspodelu *n*-alkana, sterana, tricikličnih i pentacikličnih terpana, što ukazuje na isto poreklo organske supstance;
- poreklo i tip organske supstance nije bilo moguće precizno odrediti na osnovu raspodele *n*-alkana;
- maksimum *n*-alkana na *n*-C₂₇ ili na *n*-C₂₉ sa dominacijom neparnih članova u opsegu *n*-C₂₃ - *n*-C₃₅ ukazuje na prisustvo nezrele native organske materije terestrijalnog porekla;
- na osnovu prisustva terpana i sterana u alkanskim frakcijama sedimenata sa raspodelama biolipidnih i geolipidnih stabilnijih izomera kakve se mogu naći u nafti, može se zaključiti da je u ispitivanim uzorcima prisutna i organska supstanca naftnog tipa;
- dobijeni rezultati ukazuju na to da sirova nafta koja je prisutna u sedimentima Tise verovatno može biti u vezi sa sirovom naftom Rusande i Elemira.

4. Koncentracije metala u četiri ekosistemski različite vrste riba iz reke Tise

4.1. Uvod

Praćenje stanja kvaliteta životne sredine, a posebno akvatičnih ekosistema, zahteva integraciju fizičkih, hemijskih i bioloških metoda. Procena statusa voda u dugogodišnjoj praksi bazirala se isključivo na ispitivanju koncentracija opštih i specifičnih hemijskih parametara kvaliteta u vodenom stubu, pri čemu se skoro sasvim izgubilo iz vida da sediment predstavlja integralni deo svih hidroekosistema, repozitorijum i izvor organskih i neorganskih materija u njima (Teodorović, 2001). Budući da sedimenti čine integralnu komponentu akvatičnih ekosistema, povećan antropogeni uticaj na njih direktno se odražava i na živi svet reke.

Da bi se adekvatno odredilo stanje kvaliteta akvatičnih ekosistema, veoma je važno primeniti i tzv. biološki monitoring, odnosno meriti koncentracije potencijalno štetnih supstanci u tkivima akvatičnih organizama (Teodorović, 2001). Procena opterećenja i stepena ugroženosti akvatičnih ekosistema toksičnim supstancama može biti uspešnije izvedena praćenjem njihovih koncentracija u tkivima riba (Teodorović, 2001). Riba zbog svojih ekoloških karakteristika (dužine života, načina ishrane), optimalne veličine za analizu i lakog uzorkovanja predstavlja dobar indikator povećanih koncentracija metala.

Određivanje sadržaja metala u ribama, pored ekoloških razloga, važno je s obzirom na njihovu upotrebu u ljudskoj ishrani. Interesovanje za određivanje koncentracije metala u ribama počinje da raste od šezdesetih godina prošlog veka nakon nekoliko uzastopnih incidentnih trovanja metil-živom iz ostriga.

Prilikom korišćenja riba kao bioindikatorskih organizama od velike važnosti je odabir reprezentativnih organa i vrsta riba za analizu. Veliki broj istraživanja je pokazao da se prava slika o unosu metalopolutanata i opterećenju pojedinih ekosistema može

dati samo analizom ciljnih organa akumulacije vrsta koje pripadaju različitim trofičkim kategorijama.

Stoga je u okviru ovog dela istraživanja glavni zadatak ispitivanje koncentracije metala u tkivima različitih organa četiri ekosistemski različite vrste riba – kečigi, deverici, šaranu i štuki.

Kečiga je reofilna, bentička vrsta sa dve morfološke forme, kratkonosom i dugonosom (Simonović, 2001), čiji odrasli primerci naseljavaju duboke depresije korita ravničarskih reka, bez velikih migratornih kretanja van perioda mresta, dok se mlad uglavnom sreće u peskovitim plićacima. Hrani se bentivorno, uglavnom larvama insekata (Trichoptera, Chironomidae, Ephemeroptera, Plecoptera i Simuliidae), malim mekušcima, člankovitim crvima (Oligochaeta) i drugim beskičmenjacima (Birstein & Bemis, 1997).

Deverika živi u jatima u sporotekućim i stajaćim vodama, obično pri dnu, peskovitom ili muljevitom. Kao odrasla hrani se crvima, mekušcima, larvama insekata i račićima (Simonović, 2001).

Šaran je uglavnom stanovnik dna, ali se može sresti i u srednjim i gornjim slojevima (Hepher & Pruginin, 1981) u nizijskim sporotekućim i stajaćim vodama, u mirnijim delovima obraslim vegetacijom (Simonović, 2001). Spada u omnivore, hrani se faunom dna, biljnim materijalom, a odrasli i sitnom ribom.

Štuka je pretežno dnevni, vizuelni predator, koji živi u mirnijim, sporotekućim i stajaćim vodama u priobalju obraslom gustom vegetacijom. Povremeno se hrani i žabama, rakovima i sitnijim vodenim pticama.

U Srbiji do sada je ispitivanje koncentracije metala u ribi radio veći broj autora (Vujanović *et al.*, 2001; Teodorović, 2001; Višnjic-Jeftić *et al.*, 2010; Jarić *et al.*, 2011; Skorić *et al.*, 2012). Ispitivane su koncentracije metala u različitim organima:

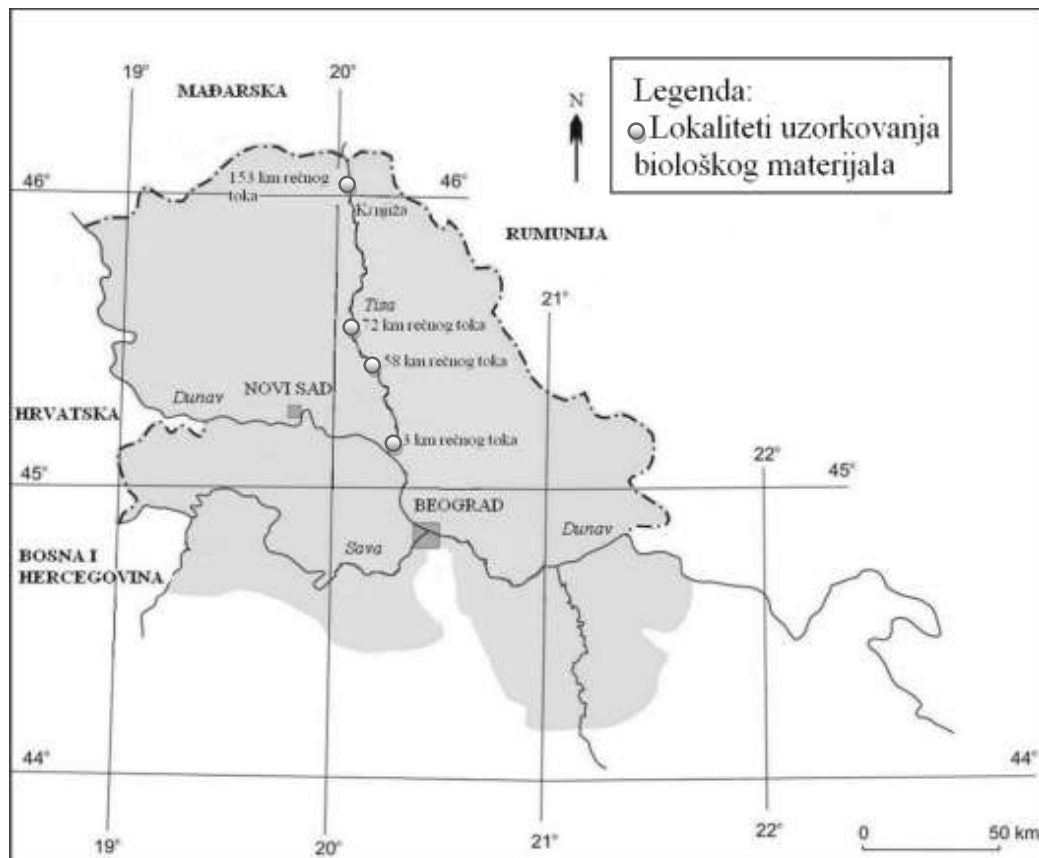
- *Cyprinus carpio* iz Tise (Vujanović *et al.*, 2001);
- amura (*Ctenopharyngodon idella*) sa lokaliteta Karađorđevo, smuđa (*Stizostedion lucioperca*), srebrnog karaša (*Carassius auratus gibelio*) i belog tolstolobika (*Hypophthalmichthys molitrix*) sa lokaliteta Jegrička (Teodorović, 2001);
- crnomorske haringe *Alosa immaculata* iz Dunava (Jarić *et al.*, 2011);
- kečige *Acipenser ruthenus* iz Dunava (Višnjic-Jeftić *et al.*, 2010) i

- *Cyprinus carpio* i *Carassius gibelio* kao plenu velikog kormorana (*Phalacrocorax carbo*) na ribnjaku Ečka (Skoric *et al.*, 2012).

4.2. Materijal i metode ispitivanja koncentracije metala u četiri ekosistemski različite vrste riba iz reke Tise

4.2.1. Proučavano područje

Istraživanje je sprovedeno na četiri lokaliteta duž celog toka reke Tise na teritoriji Srbije: na ulazu reke u Republiku Srbiju kod Kanjiže (153. km rečnog toka), pre (58. km) i posle (72. km) brane kod Novog Bečeja i na ušću Tise u Dunav (3. km rečnog toka) (slika 4.1). Celokupni rečni tok, od ušća u reku Dunav (nulti kilometar rečnog toka) do granice sa Mađarskom (164. km), obuhvaćen je zbog mogućih razlika u koncentracijama metala.



Slika 4.1. Ispitivano područje i lokaliteti uzorkovanja biološkog materijala.

4.2.2. Priprema uzoraka za analizu

Ukupno 160 jedinki sakupljeno je tokom oktobra 2010. godine od lokalnih ribara. Uhvaćeni primerci fiksirani su smrzavanjem zasebno u plastičnim kesama sa malo vode do mesta trajnijeg čuvanja i dalje obrade. Nakon determinacije, svakoj jedinki pre disekcije određena je totalna dužina, standardna dužina, dužina do sredine zadnje ivice repnog peraja, visina tela, masa, pol i starost.

Da bi se izbegla kontaminacija uzoraka, disekcija je rađena na polipropilenskim podlogama, hirurškim makazama, skalpelima i pincetama od nerđajućeg čelika. Izolovani organi odlagani su u plastične vrećice, obeleženi i zamrznuti do analize. Isti organi istih vrsta riba sa istog lokaliteta objedinjavani su u kompozitni uzorak od 10 individua. Na ovaj način dobijeno je 60 uzoraka.

Uzorci su pripremani mikrotalasnom digestijom. Jedan gram homogenizovanog materijala digestovan je sa 8 ml 65% HNO_3 i 1 ml 30% H_2O_2 (p.a. čistoće, Carlo Erba, Italy) (slika 4.2).



Slika 4.2. Odmeravanje homogenizovanog materijala.

Slepa proba pripremana je na isti način, samo bez uzorka. Uzorci su zagrevani na 200°C 15 minuta, digestovani na 200°C 20 minuta i hlađeni 10 minuta u ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System (MILESTONE, Italy) (slika 4.3), a potom kvantitativno prenešeni u normalne sudove od 25 ml, koji su dopunjeni destilovanom vodom. Posuđe korišćeno u eksperimentalnom radu prano je HNO_3 u odnosu 1:1.



Slika 4.3. Mikrotalsani digestor, ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System (MILESTONE, Italy).

Određivanje sadržaja metala rađeno je indukovanom kuplovanom plazmom sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo instrument, Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK) (slika 4.4).



Slika 4.4. ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo instrument, Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK.

Snimanje je vršeno na sledećim emisionim talasnim dužinama: Al 167,079 nm; As 189,042 nm; B 208,893 nm; Cd 228,802 nm; Co 237,862 nm; Cr 267,716 nm; Cu 224,700 nm; Fe 240,488 nm; Hg 184,930 nm; Mn 257,610 nm; Ni 231,604 nm; Pb 220,353 nm; Se 206,279 nm; Sr 421,552 nm; Zn 202,548 nm.

4.2.3. Statistička analiza podataka

U cilju utvrđivanja statistički značajnih razlika između uzoraka sprovedena je analiza varijanse (ANOVA).

Naknadna analiza za višestruka poređenja razlika aritmetičkih sredina vršena je Games-Howellovim *post hoc* testom u slučaju kada je Levinov test za ispitivanje homogenosti varijansi bio značajan. Svi podaci obrađeni su u softverskom statističkom paketu SPSS verzija 19 (SPSS Inc, Chicago, USA).

4.3. Rezultati i diskusija ispitivanja koncentracije metala u četiri ekosistemski različite vrste riba iz reke Tise

U tabeli 4.1. date su minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti, kao i standardna devijacija za težinu, totalnu dužinu, dužinu do sredine zadnje ivice repnog peraja, standardnu dužinu, visinu i starost ribe.

Koncentracije metala izmerene u tkivima različitih organa različitih vrsta riba na različitim lokalitetima ispitivanog ekosistema u $\mu\text{g/g}$ date su u tabelama od 4.2. do 4.5.

Tabela 4.1. Prosečne vrednosti i standardne devijacije, minimalne i maksimalne vrednosti za težinu, totalnu dužinu, dužinu do sredine zadnje ivice repnog peraja, standardnu dužinu, visinu i starost ribe

Vrsta	Težina (g) sr±sd (min–max)	TL (mm) sr±sd (min–max)	FL (mm) sr±sd (min–max)	SL (mm) sr±sd (min–max)	H (mm) sr±sd (min–max)	Starost
3. kilometar rečnog toka						
<i>B. brama</i>	331,50±129,40 (186–573)	294,10±33,10 (235–345)	264,40±33,40 (213–318)	242,90±33,10 (194–298)	94,20±12,70 (80–123)	3–5
<i>A. ruthenus</i>	57±21,60 (28–91)	250,90±30,70 (207–297)	210,50±24,50 (175–242)	195,80±24,40 (159–228)	29,60±6,80 (21–42)	–
<i>C. carpio</i>	284±90,50 (153–431)	274,50±30,90 (223–325)	250,40±28,30 (204–303)	224,90±25,60 (181–268)	78,60±5,90 (68–84)	3–4
<i>E. lucius</i>	674,70±202,50 (269–963)	448,80±52,40 (338–510)	428,40±51,80 (320–481)	396,40±48,40 (296–451)	72,80±10,20 (54–86)	2–4
58. kilometar rečnog toka						
<i>B. brama</i>	289,20±94 (152–464)	274,20±29,10 (228–325)	249,70±31,80 (197–294)	231,50±29,10 (184–268)	97,20±10,90 (78–113)	2–3
<i>A. ruthenus</i>	63,90±9 (52–79)	263,70±17,90 (223–290)	228,70±13,50 (205–253)	202,90±12,30 (180–223)	30,90±3,20 (27–38)	–
<i>C. carpio</i>	311,20±142,30 (116–525)	282,90±53,40 (196–364)	256,60±49,30 (183–330)	235,90±45,60 (167–304)	89,70±18,80 (54–124)	3–5
<i>E. lucius</i>	778,50±185,90 (546–1130)	466,70±40,40 (402–520)	437,60±41,30 (380–494)	412,70±39,50 (360–470)	86,10±16,30 (67–124)	2–3
72. kilometar rečnog toka						
<i>B. brama</i>	355,50±301,90 (159–1128)	280,70±63,90 (224–432)	255,10±60,10 (206–400)	245,40±74,40 (188–392)	99,60±24,90 (80–155)	2–4
<i>A. ruthenus</i>	62,40±8,70 (52–76)	259,90±10,80 (240–274)	220,90±8 (205–230)	198,90±12,40 (180–220)	33,50±2,50 (27–35)	–
<i>C. carpio</i>	449,10±155,40 (204–790)	304,10±39,80 (230–370)	282,50±38,40 (210–344)	256,90±34,60 (190–310)	104,70±11,30 (90–132)	3–5
<i>E. lucius</i>	740,80±288,50 (178–1095)	456,90±76,50 (300–552)	435,30±74,40 (280–523)	405±69 (260–488)	73,70±14,10 (50–100)	2–3
153. kilometar rečnog toka						
<i>B. brama</i>	593±117,10 (478–853)	354,70±18,40 (327–392)	323,20±16,10 (300–360)	265,60±58,50 (172–326)	125,80±9,40 (112–140)	3–4
<i>A. ruthenus</i>	69,5±4 (61–74)	266,30±10,60 (247–280)	227,80±8,10 (210–238)	202±7 (190–214)	33,70±3,20 (30–40)	–
<i>C. carpio</i>	313,70±100 (193–539)	278,50±30,40 (250–358)	256,40±31,80 (223–332)	235,80±30,50 (205–308)	91,10±9,60 (78–110)	2–4
<i>E. lucius</i>	970,60±184,60 (676–1294)	499,90±25,30 (465–545)	476,60±29 (447–530)	446,20±29,30 (412–500)	157,50±218,60 (50–770)	2–3

Napomena: TL – totalna dužina; FL – dužina do sredine zadnje ivice repnog peraja; SL – standardna dužina; H – visina; sr – srednja vrednost; sd – standardna devijacija; min – minimalna vrednost; max – maksimalna vrednost.

Tabela 4.2. Koncentracije metala u različitim organim različitim vrsta riba na 153. kilometru rečnog toka ($\mu\text{g/g}$)

Vrsta	Organ	Al	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
<i>C. carpio</i>	jetra	6,47	0,30	0,05	0,73	0,07	0,110	11,43	193,66	0,01	2,17	0,03	*	0,35	0,30	181,67
	škrge	116,73	0,13	0,25	0,03	*	0,340	2,05	154,94	*	5,32	0,10	0,53	n.d.	15,10	168,44
	mozak	0,18	0,06	0,23	0,01	0,02	0,240	1,02	35,19	*	0,33	0,02	0,20	0,29	1,38	19,37
<i>E. lucius</i>	jetra	0,15	0,01	0,48	0,02	0,02	0,090	9,11	139,59	0,030	1,64	*	*	0,80	0,13	28,22
	škrge	59,38	0,04	*	0,01	*	0,190	1,86	73,19	0,06	2,36	0,06	0,23	n.d.	0,80	154,62
	mozak	0,29	0,08	*	*	0,03	0,230	*	20,17	*	0,34	0,01	0,230	0,31	3,71	17,99
	gonade _M	0,23	*	*	0,01	0,01	0,250	16,43	5,39	*	1,35	0,00	0,30	0,10	0,10	17,63
	gonade _ž	0,20	*	*	0,02	0,04	0,129	2,12	72,67	*	17,82	*	0,75	0,79	0,50	77,98
<i>B. brama</i>	jetra	0,47	0,06	*	0,15	0,05	0,100	20,91	59,40	0,01	1,61	0,01	0,34	1,41	0,27	28,53
	škrge	40,48	*	*	0,03	*	0,250	0,50	91,52	*	6,10	0,07	0,16	0,41	14,70	12,96
	mozak	1,15	0,11	*	*	0,05	0,160	0,20	18,97	0,19	0,36	0,03	0,16	0,46	0,46	11,03
	gonade _M	0,52	0,08	*	0,02	0,02	0,139	5,00	9,53	*	0,42	0,01	0,08	0,59	0,09	20,64
	gonade _ž	0,47	0,03	*	0,01	0,02	0,125	3,07	12,61	*	11,64	*	0,65	1,09	0,18	44,19
<i>A. ruthenus</i>	jetra	16,25	0,99	*	0,79	0,10	0,250	10,89	71,76	0,08	2,18	0,14	0,55	1,48	0,30	31,26
	škrge	87,52	0,62	*	0,12	*	0,880	0,90	112,56	0,04	3,45	0,35	0,63	0,61	0,90	20,20

Napomena: * – ispod granice detekcije.

Tabela 4.3. Koncentracije metala u različitim organim različitim vrsta riba na 72. kilometru rečnog toka ($\mu\text{g/g}$)

Vrsta	Organ	Al	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
<i>C. carpio</i>	jetra	5,26	0,09	*	0,38	0,02	0,10	10,56	76,00	0,01	1,89	0,01	*	0,58	0,17	114,21
	škrge	189,21	0,10	0,28	0,03	*	0,54	1,33	212,25	*	9,19	0,21	0,59	*	13,03	113,22
	mozak	0,22	0,04	*	0,01	0,01	0,20	0,77	39,44	*	0,28	0,01	*	0,44	3,32	12,68
<i>E. lucius</i>	jetra	0,14	0,01	*	0,02	0,02	0,08	6,13	109,90	0,09	1,36	*	*	0,66	0,13	33,22
	škrge	64,59	0,01	*	0,01	*	0,18	2,48	74,11	0,03	2,67	0,05	0,04	*	1,27	140,59
	mozak	0,35	*	*	0,01	*	0,20	0,97	34,05	0,01	0,65	*	*	0,15	0,85	24,31
	gonade _M	0,09	*	*	0,01	*	0,23	4,75	5,51	*	1,41	0,01	0,21	0,37	0,14	19,15
	gonade _ž	0,31	0,01	0,23	0,01	0,02	0,10	3,19	62,60	*	12,50	0,02	0,23	0,70	0,36	67,20
<i>B. brama</i>	jetra	81,82	0,03	*	0,02	*	0,31	1,29	114,64	*	5,35	0,10	0,03	0,62	11,26	14,23
	škrge	0,68	0,18	*	0,12	0,04	0,08	16,91	77,95	0,03	1,43	0,01	*	1,35	0,40	22,54
	mozak	0,66	0,09	*	0,00	0,03	0,24	1,14	27,71	0,09	0,31	0,02	*	0,60	0,44	13,70
	gonade _M	0,30	0,34	*	0,02	0,01	0,08	14,10	15,00	*	2,54	0,01	*	0,37	0,29	44,20
	gonade _ž	0,36	0,03	*	0,01	0,01	0,13	4,93	16,42	*	7,67	*	0,15	0,95	1,16	56,19
<i>A. ruthenus</i>	jetra	66,19	0,29	*	0,07	*	0,34	*	85,66	0,01	2,74	0,12	0,18	0,76	0,57	16,50
	škrge	5,95	0,37	*	0,71	0,08	0,06	4,87	55,58	0,02	0,68	0,08	*	1,26	0,09	20,29

Napomena: * – ispod granice detekcije.

Tabela 4.4. Prosečne vrednosti metala u različitim organim različitim vrsta riba na 58 km rečnog toka (µg/g)

Vrste	Organ	Al	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
<i>C. carpio</i>	jetra	12,70	0,04	*	0,75	0,03	0,12	30,12	130,28	*	1,53	0,02	1,11	0,03	0,19	150,49
	škrge	62,50	0,04	*	0,04	*	0,35	6,84	132,09	*	6,15	0,07	0,49	*	17,43	135,61
	mozak	0,27	*	*	0,02	0,02	0,15	8,90	137,30	0,05	1,44	*	0,32	0,72	0,11	26,19
<i>E. lucius</i>	jetra	0,20	0,04	*	0,01	0,01	0,12	2,57	31,70	*	0,24	0,01	0,23	0,21	2,26	13,77
	škrge	63,37	0,03	*	0,02	*	0,23	8,88	83,42	*	3,54	0,08	0,85	*	2,45	170,03
	mozak	0,17	*	*	0,01	0,02	0,16	2,70	20,86	*	0,57	*	0,19	0,27	1,66	25,69
	gonade _M	0,41	0,04	*	*	*	0,03	*	12,21	*	0,37	*	*	0,15	0,03	2,19
	gonade _ž	0,14	0,02	0,12	0,01	0,04	0,11	4,29	60,39	*	11,26	*	0,20	0,62	0,43	66,01
<i>B. brama</i>	jetra	0,75	0,07	0,62	0,18	0,04	0,10	24,11	47,31	*	1,55	0,02	0,29	1,54	0,15	25,04
	škrge	57,53	0,05	0,06	0,03	*	0,34	15,81	101,55	*	8,04	0,12	0,80	0,29	21,99	16,16
	mozak	0,39	0,17	1,09	0,01	0,04	0,22	1,51	24,15	0,03	0,38	0,04	0,61	0,36	16,14	14,86
	gonade _M	1,41	0,11	*	0,02	0,02	0,26	0,65	10,81	*	0,44	0,01	0,40	0,66	0,24	63,10
	gonade _ž	0,25	0,10	0,12	0,01	*	0,10	8,02	15,97	*	3,23	0,01	0,44	0,43	0,24	49,34
<i>A. ruthenus</i>	jetra	1,52	0,33	*	0,44	*	*	*	*	*	*	0,04	0,03	0,99	*	11,07
	škrge	42,96	0,17	*	0,03	*	*	*	*	*	*	0,06	0,23	0,45	*	*

Napomena: * – ispod granice detekcije.

Tabela 4.5. Koncentracije metala u različitim organim različitim vrsta riba na 3. kilometru rečnog toka (µg/g)

Vrste	Organ	Al	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
<i>C. carpio</i>	jetra	45,56	0,12	*	1,25	0,03	0,22	11,20	179,56	*	2,23	0,08	0,90	0,22	0,32	173,68
	škrge	97,84	0,1	0,41	0,04	*	0,41	3,12	150,87	*	4,40	0,13	1,36	*	10,76	126,37
	mozak	0,27	0,03	0,04	0,02	0,02	0,17	2,35	33,91	*	0,29	0,02	*	0,14	2,84	18,05
<i>E. lucius</i>	jetra	0,48	*	0,23	0,02	0,02	0,09	6,87	162,38	0,030	1,15	*	0,11	0,89	0,14	30,06
	škrge	46,39	*	*	0,01	*	0,23	2,30	69,30	*	1,96	0,06	0,23	*	0,83	113,48
	mozak	6,45	*	0,24	0,02	*	0,22	3,81	48,37	*	0,98	0,04	1,06	0,35	13,94	26,84
	gonade _M	0,26	*	*	0,01	0,01	0,23	0,62	5,07	*	1,26	*	0,09	0,20	0,13	15,25
	gonade _ž	0,12	*	*	0,01	0,04	0,13	22,99	70,51	*	13,76	*	0,26	0,75	0,45	73,29
<i>B. brama</i>	jetra	4,07	0,09	*	0,07	0,03	0,09	8,99	53,91	*	1,56	0,02	0,12	1,20	0,24	20,11
	škrge	27,47	*	*	0,02	0,01	0,23	2,30	69,54	*	3,92	0,05	0,39	0,36	15,47	14,47
	mozak	0,36	0,06	*	0,01	0,01	0,21	2,51	23,92	*	0,39	0,03	0,02	0,44	0,38	13,90
	gonade _M	0,61	0,68	*	0,02	0,01	0,04	1,34	8,36	*	0,14	*	0,15	0,61	0,08	7,44
	gonade _ž	0,27	0,12	0,05	0,01	0,02	0,11	3,37	17,03	*	3,60	*	0,49	0,96	0,30	45,03
<i>A. ruthenus</i>	jetra	43,47	0,94	*	0,58	0,02	0,26	8,29	70,13	0,09	1,64	0,17	1,89	1,37	0,31	30,23
	škrge	42,55	0,47	*	0,12	*	0,72	1,19	67,06	0,01	2,00	0,11	0,21	0,83	0,89	21,39

Napomena: * – ispod granice detekcije.

4.3.1. Koncentracije metala u različitim organima riba

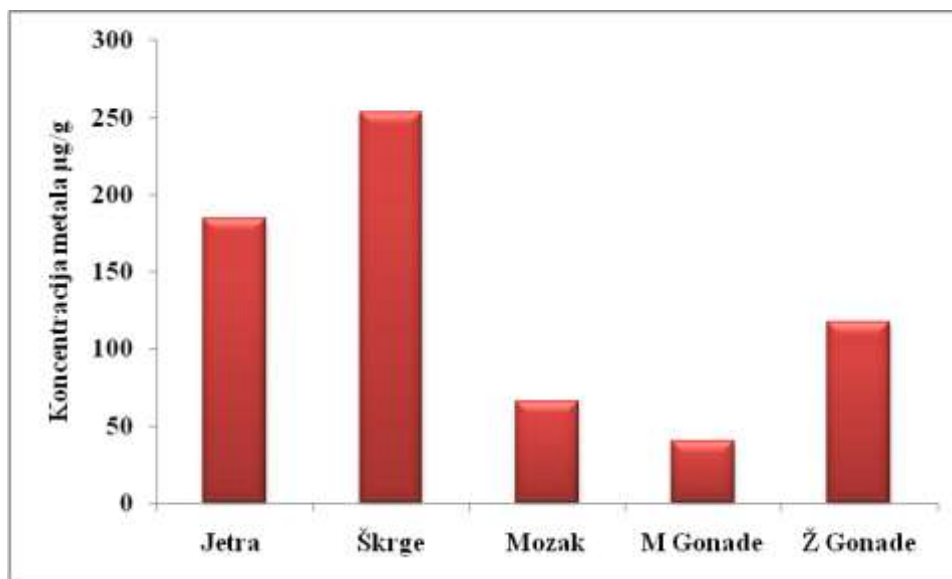
Rezultati dobijeni u ovom radu u saglasnosti su sa većim brojem dosadašnjih istraživanja koja su pokazala da jetra i škrge predstavljaju organe riba u kojima su koncentracije metala najviše (Vinodhini & Narayanan, 2008; Khaled, 2009; Jarić *et al.*, 2011).

Sprovedenom analizom varijanse utvrđeno je postojanje statistički značajne razlike između $F_{(4, 59)}=10,05$, $P<0,0001$ (tabela 4.6) različitih organa ribe u pogledu prosečne vrednosti koncentracije metala (slika 4.5). Analiza pomoću Games-Howell *post hoc* testa pokazala je da je prosečna vrednost koncentracije metala statistički značajno veća u škragama i jetri riba nego u ostalim ispitanim organima.

Tabela 4.6. Rezultati ANOVA-e – Ispitivanje prosečne vrednosti koncentracije metala u različitim organima riba

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	1687,94	4	421,99	10,05	0,0001
Unutar grupa	2308,81	55	41,97		
Ukupno	3996,75	59			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost



Slika 4.5. Prosečna vrednost koncentracije metala u različitim organima ribe (µg/g).

Prosečna koncentracija Al najviša je u škragama, As, Cd, Cu i Se u jetri, Fe u jetri i škragama, Mn u ženskim gonadama, a Sr u škragama i Zn u škragama, jetri i ženskim gonadama. Prosečna vrednost koncentracije ostalih ispitanih metala (B, Co, Cr, Hg, Ni, Pb) približno je ujednačene u svim organima riba (tabele od 4.2. do 4.5).

Povećana koncentracija Cu u jetri, Al i Sr u škragama, Fe u jetri i škragama i Zn u jetri i ženskim gonadama u odnosu na druge organe očekivana je (Schiffman, 1961; Handy & Eddy, 1989; Carpene *et al.*, 1994; Vapa & Vapa, 1997; Višnjic-Jeftić *et al.*, 2010). Prema Poleksiću *et al.*, (2010) koncentracije Cu i Fe u jetri kečige veće su 35 do 40 puta nego u drugim organima, a prema Khaledu (2009) najveće koncentracije Cd, Cu, Fe i Zn utvrđene su u jetri osam vrsta riba iz Mediteranskog mora. Škrge su glavno mesto apsorpcije Al i Sr iz vode (Handy & Eddy, 1989; Storelli & Marcotrigiano, 2004), a ženske gonade najviše usvajaju Zn jer predstavlja neophodan element koji ima važnu ulogu u embrionalnom razvoju (Carpene *et al.*, 1994).

Tkivo jetre je veoma aktivno u usvajanju i skladištenju metala (Dural *et al.*, 2006, 2007). Sposobnost jetre da akumulira metale rezultat je aktivnosti metalotioneina, proteina koji vezuje metale i na taj način smanjuje njihovu toksičnost (Ekpo *et al.*, 2008; Višnjic-Jeftić *et al.*, 2010). Ranija istraživanja su pokazala da jetra predstavlja dobar indikator hronične izloženosti metalima. Na taj način glavni je pokazatelj stanja jednog akvatičnog ekosistema zato što su koncentracije metala u jetri često proporcionalne onima u životnoj sredini (Dural *et al.*, 2007).

Nasuprot jetri, škrge predstavljaju primarni organ kojim se usvajaju metali iz vode pa samim tim reflektuju koncentracije metala u vodi u kojoj ribe žive (Heath, 1987). U njima koncentracije metala naročito su veće na početku izlaganja, pre nego što metali dospeju u druge delove organizma.

Varijacije u koncentracijama metala u različitim organima riba uslovljene su velikim brojem faktora kao što su izvor svakog pojedinačnog metala, udaljenost organizama od izvora kontaminacije, prisustvo drugih anjona (Giesy & Weiner, 1977; Ogbeibu & Ezeunara, 2002), dostupnost hrane (Chen & Folt, 2000), temperatura, stopa metaboličke aktivnosti riba (Deb & Fukushima, 1999; Oguzie, 2003), uzrast i veličina ribe, vreme izloženosti (Idodo Umeh, 2002), kao i funkcije organa (Nussey *et al.*, 2000).

4.3.2. Koncentracije metala u različitim vrstama riba

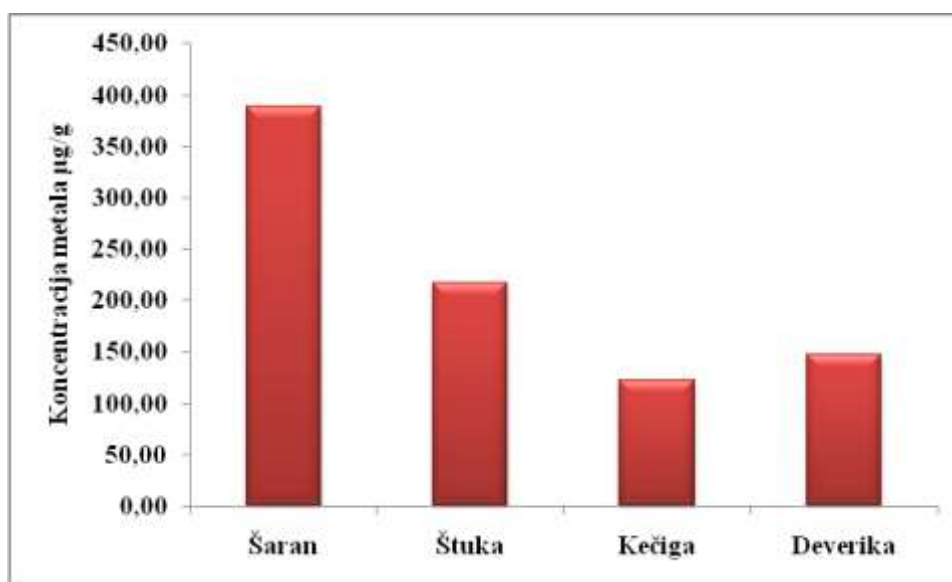
Rezultati dobijeni u ovom radu su u saglasnosti sa ranijim istraživanjima. Prethodna istraživanja su pokazala da koncentracije metala u pojedinim organima zavise od vrste ribe, odnosno od trofičkog nivoa kojem one pripadaju.

Analizom varijanse potvrđena je statistički značajna razlika $F_{(3, 59)}=9,41$, $P<0,0001$ (tabela 4.7) između prosečne vrednosti koncentracije metala u organima kod različitih vrsta riba (slika 4.6), a Games-Howell *post hoc* test pokazao je da je kod šarana prosečna vrednost statistički značajno viša nego kod deverike, kečiga i štuke, dok su razlike između ostale tri vrste ispod nivoa statističke značajnosti.

Tabela 4.7. Rezultati ANOVA-e – Ispitivanje prosečne vrednosti koncentracije metala kod različitih vrsta riba

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	1339,52	3	446,51	9,41	0,0001
Unutar grupa	2657,23	56	47,45		
Ukupno	3996,75	59			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost.



Slika 4.6. Prosečna vrednost koncentracije metala u različitim vrstama riba (µg/g).

Izraženo u ukupnim prosečnim vrednostima, Al, Fe, Mn, Sr i Zn najviše se akumuliraju u šaranu, Cd, Cr i Pb u šaranu i kečigi, As i Se u kečigi i Cu u deverici. Prosečna vrednost koncentracije B, Co, Hg i Ni približno je ujednačena u svim ispitanim vrstama (tabele od 4.2. do 4.5).

Veoma je teško porediti koncentracije metala između istih tkiva dve različite vrste. Razlike u koncentracijama metala kod različitih vrsta javljaju se kao rezultat razlika u načinu ishrane, tipu staništa, pokretljivosti riba i drugih karakteristika koje su u vezi sa ponašanjem (Lakshmanan *et al.*, 2009; Linde *et al.*, 1998; Canli & Atli, 2003).

Razlike u koncentraciji metala između četiri ispitane vrste riba mogu se objasniti razlikama u tipu hrane koju koriste u svojoj ishrani. Štuka je piscivorna, deverika i kečiga bentivorne, dok je šaran omnivorna vrsta. Kidwell *et al.* (1995) i Voigt (2004) primetili su da predatorske vrste, u koje spada štuka, više akumuliraju Hg. Povećane koncentracije Hg u njima mogu se objasniti time da je to jedini metal koji pokazuje izvestan stepen biomagnifikacije te se njene koncentracije povećavaju idući od nižih ka višim trofičkim nivoima lanaca ishrane. U ishrani bentivornih vrsta riba, u koje spadaju deverika i kečiga, dominiraju larve insekata (Trichoptera, Chironomidae, Ephemeroptera, Plecoptera i Simuliidae), mali mekušci, člankoviti crvi (Oligochaeta), račići i drugi beskičmenjaci. Razlikuju se dostupni podaci koji se odnose na koncentracije metala u fauni dna kao glavnoj komponenti ishrane bentivornih vrsta. Povećane koncentracije metala u vodi i sedimentu poklapaju se sa povećanjem njihovih koncentracija i u vodenim insektima (Burrows & Whitton, 1983; Arnekleiv & Størset, 1995; Smith *et al.*, 1996). Međutim, kako različite vrste usvajaju različite koncentracije, precizan odnos između metala u životnoj sredini i njihovog prisustva u telu insekata može biti visoko varijabilan između taksona i metala (Clements, 1991; Beltman *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2000; Folt *et al.*, 2002). Podaci do kojih su došli Woelfl *et al.* (2006) ukazuju na nizak faktor bioakumulacije metala kod larvi Chironomida koje žive u sedimentu ispitivanog područja. Duquesne *et al.* (2000) utvrdili su povećane koncentracije Cu i Cd kod vrste račića *P. walker* iz grupe Amphipoda, kao rezultat povećanja sadržaja ovih metala u prirodnom okruženju. Za razliku od vodenih insekata potvrđeno je da tkivo mekušaca nije dobar bioindikator stanja nekog ekosistema. Veliki broj autora primetio je nekonzistentnost rezultata i zaključio da je teško razaznati opšti trend bioakumulacije metala kod mekušaca (Timmermans *et al.*, 1989; Elder & Collins,

1991; Van Hattum *et al.*, 1991; Gundacker, 2000). Laua *et al.* (1998) potvrdili su da ne postoji jednostavna povezanost između koncentracija metala u tkivima ili ljušturi mekušaca i ukupnih ambijentalnih koncentracija.

Za razliku od štuke koja je piscivorna vrsta i deverike i kečige koje su bentivorne, šaran spada u omnivore. U ishrani omnivornih vrsta, pored faune dna, dominira i biljni materijal. Ispitujući ishranu šarana D. Janković (1983) utvrdila je da se pri starosti od 2+ pa naviše šaran počinje hraniti i makrofitskom vegetacijom.

Za razliku od faune dna kod koje ne postoji opšti trend bioakumulacije metala, vodene biljke u svom tkivu mogu da akumuliraju znatne količine metala koje mogu ići i do 10^6 puta više u odnosu na njihove koncentracije u vodenom okruženju (Kovacs *et al.*, 1984; Albers & Camardese, 1993). Upravo utvrđene statistički značajne razlike u koncentraciji metala kod šarana u odnosu na štuku, kečigu i deveriku mogu se objasniti time da se šaran hrani akvatičnom vegetacijom koja akumulira znatne količine metala u odnosu na ostale komponente ishrane drugih vrsta riba. Treba istaći da su sve jedinke šarana bile starosti od 2+ do 4+, što znači da u njihovoj ishrani pored faune dna dominira i makrofitska vegetacija.

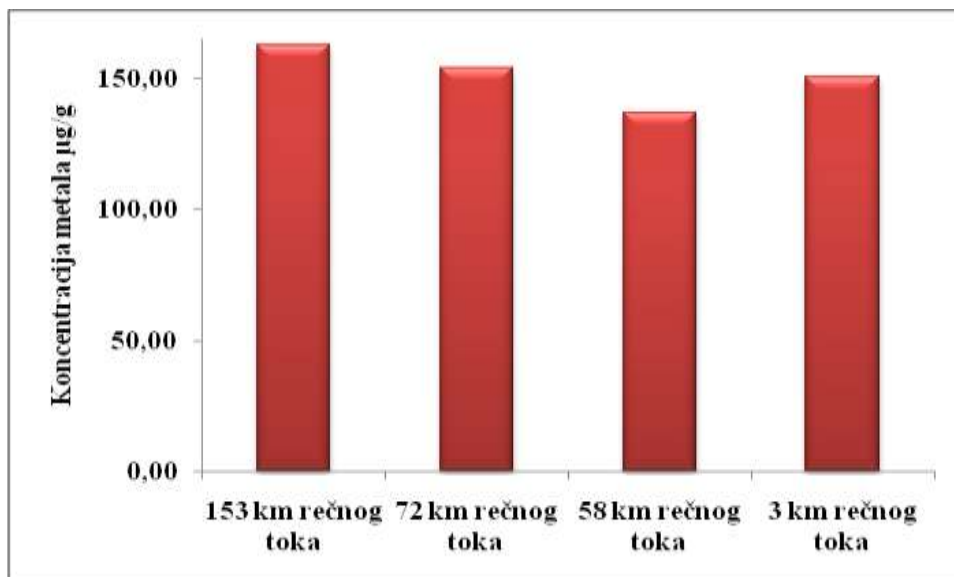
4.3.3. Koncentracije metala u ribi sa različitih lokaliteta na reci Tisi

Dobijeni rezultati pokazuju da ne postoji statistički značajna razlika $F(3, 59)=0,11$, $P>0,1$ (tabela 4.8) u prosečnoj vrednosti koncentracije metala u organima ribe sa različitih lokaliteta na reci Tisi (slika 4.7).

Tabela 4.8. Rezultati ANOVA-e – Ispitivanje prosečne vrednosti koncentracije metala u ribi na različitim lokalitetima

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	22,44	3	7,48	0,11	0,96
Unutar grupa	3974,30	56	70,97		
Ukupno	3996,75	59			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost.



Slika 4.6. Prosečna vrednost koncentracije metala u ribi na različitim lokalitetima (µg/g).

Kako je ovo istraživanje obuhvatilo vrste iz jednog vodotoka, a ispitivane vrste su mobilne, sasvim je razumljivo nepostojanje razlika u prosečnoj vrednosti koncentracije metala u ribi na različitim lokalitetima ispitivanog ekosistema.

4.3.4. Stanje kvaliteta ekosistema reke Tise

Praćenje stanja ihtiofaune od velikog je značaja, ako se ima u vidu da je čovek svojim aktivnostima u mnogim, a posebno razvijenim i gusto naseljenim područjima, doveo do brojnih promena u životnoj sredini.

Ribe su dvojako značajne u proceni stanja kvaliteta akvatičnih ekosistema, one gotovo trenutno reaguju na incidentna zagađenja i najočigledniji su znak da je do ovakvih promena došlo. Takođe, mogu poslužiti za praćenje koncentracija onih zagađujućih materija koje se akumuliraju s vremenom (Simonović, 2001).

Pošto je utvrđeno da koncentracije metala u ribi variraju od organa do organa i od vrste ribe do vrste ribe, da bi smo procenili stanje kvaliteta datog ekosistema ispitivanja su morala da obuhvate sve prethodno navedene analize.

U slučaju njihovog izostanka mogao bi se doneti pogrešan zaključak da ekosistem ni na koji način nije ugrožen metalima. Da bi se dobili adekvatni rezultati o stanju kvaliteta ekosistema reke Tise, poređenje dobijenih rezultata vršeno je sa podacima za vrste na

istom trofičkom nivou i sa lokaliteta koji su približnih ekosistemskih kakarakteristika kao Tisa.

U tabelama od 4.9.a do 4.9.d poređene su koncentracije metala:

- u jetri i škrigama kečige iz Dunava sa koncentracijama metala u jetri i škrigama kečige iz Tise;
- u jetri i škrigama šarana iz ribnjaka Ečka sa koncentracijama metala u jetri i škrigama šarana iz Tise;
- u jetri i škrigama smuđa iz Jegričke sa koncentracijama metala u jetri i škrigama štuke iz Tise i
- u jetri i škrigama srebrnog karaša iz Jegričke sa koncentracijama metala u jetri i škrigama deverike iz Tise.

Tabela 4.9.a. Koncentracije metala u jetri i škrigama *A. ruthenus* iz Dunava (Višnjić-Jeftić *et al.*, 2010) i Tise ($\mu\text{g/g}$)

<i>A. ruthenus</i> – kečiga				
Organ Metal	Jetra		Škrge	
	Dunav	Tisa	Dunav	Tisa
Al	6,21 ± 6,69	31,86 ± 28,74	85,79 ± 73,20	44,75 ± 33,38
As	0,52 ± 0,82	0,64 ± 0,38	0,04 ± 0,15	0,41 ± 0,19
B	1,37 ± 1,01	*	1,09 ± 0,49	*
Cd	2,83 ± 3,39	0,47 ± 0,30	0,15 ± 0,13	0,25 ± 0,31
Co	•	0,03 ± 0,04	•	0,02 ± 0,04
Cr	•	0,21 ± 0,15	•	0,43 ± 0,45
Cu	104,02 ± 58,55	4,80 ± 5,64	2,05 ± 0,38	1,74 ± 2,15
Fe	380,32 ± 255,56	56,89 ± 38,56	379,44 ± 123,09	58,80 ± 46,28
Hg	•	0,05 ± 0,05	•	0,02 ± 0,02
Mn	•	1,64 ± 1,18	•	1,53 ± 1,52
Ni	0,03 ± 0,09	0,12 ± 0,06	0,48	0,15 ± 0,13
Pb	•	0,66 ± 0,85	•	0,27 ± 0,26
Se	4,54 ± 1,92	1,15 ± 0,33	2,06 ± 0,78	0,79 ± 0,35
Sr	0,33 ± 0,12	0,30 ± 0,23	10,57 ± 2,42	0,47 ± 0,49
Zn	123,99 ± 46,43	22,27 ± 10,04	62,39 ± 15,62	15,47 ± 10,33

Napomena: • – nije ispitivan; * – ispod granice detekcije.

Tabela 4.9.b. Koncentracije metala u jetri i škragama *C. carpio* iz ribnjaka Ečka (Skoric *et al.*, 2012) i Tise (µg/g)

<i>C. carpio</i> – šaran				
Organ Metal	Jetra		Škruga	
	Ečka	Tisa	Ečka	Tisa
Al	57,42	17,50 ± 18,99	161,96 ± 62,63	116,57 ± 53,39
As	*	0,16 ± 0,12	*	0,09 ± 0,04
B	•	0,01 ± 0,03	•	0,24 ± 0,17
Cd	•	0,78 ± 0,36	•	0,04 ± 0,01
Co	•	0,04 ± 0,02	•	*
Cr	•	0,14 ± 0,06	•	0,41 ± 0,09
Cu	9,77 ± 12,59	15,83 ± 9,53	*	3,34 ± 2,45
Fe	139,92 ± 83,14	144,88 ± 53,35	284,96 ± 91,91	162,54 ± 34,60
Hg	0,65 ± 0,10	0,01 ± 0,01	0,69 ± 0,09	*
Mn	2,80 ± 0,81	1,96 ± 0,32	10,64 ± 3,35	6,27 ± 2,08
Ni	•	0,04 ± 0,03	•	0,13 ± 0,06
Pb	•	0,50 ± 0,59	•	0,74 ± 0,41
Se	•	0,30 ± 0,23	•	*
Sr	0,34 ± 0,07	0,25 ± 0,07	43,87 ± 7,36	14,08 ± 2,85
Zn	169,52 ± 80,34	155,01 ± 30,25	338,16 ± 109,25	135,91 ± 23,55

Napomena: • – nije ispitivan; * – ispod granice detekcije.

Tabela 4.9.c. Koncentracije metala u jetri i škragama *S. lucioperka* iz Jegričke (Teodorović, 2001) i *E. lucius* iz Tise (µg/g)

Organ Metal	<i>S. lucioperka</i> – smuđ	<i>E. lucius</i> – štuka	<i>S. lucioperka</i> – smuđ	<i>E. lucius</i> – štuka
	Jetra		Škruga	
	Jegrička	Tisa	Jegrička	Tisa
Al	15,12 ± 6,34	0,24 ± 0,16	11,34 ± 3,45	58,43 ± 8,33
As	•	0,02 ± 0,02	•	0,02 ± 0,02
B	•	0,18 ± 0,23	•	*
Cd	0,26 ± 0,06	0,02 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,01 ± 0,01
Co	*	0,02 ± 0,01	*	*
Cr	0,75 ± 0,07	0,10 ± 0,02	1,53 ± 0,33	0,21 ± 0,03
Cu	1,32 ± 0,41	6,17 ± 2,71	1,44 ± 0,25	3,88 ± 3,34
Fe	•	110,89 ± 56,99	•	75,01 ± 5,98
Hg	•	0,04 ± 0,02	•	0,02 ± 0,02
Mn	1,05 ± 0,45	1,10 ± 0,61	4,66 ± 0,86	2,63 ± 0,67
Ni	0,36 ± 0,20	*	0,23 ± 0,07	0,06 ± 0,01
Pb	4,02 ± 2,57	0,09 ± 0,11	1,05 ± 0,50	0,34 ± 0,35
Se	•	0,64 ± 0,30	•	*
Sr	0,20 ± 0,03	0,67 ± 1,06	12,33 ± 2,56	1,34 ± 0,77
Zn	21,39 ± 9,06	26,32 ± 8,62	24,28 ± 3,39	144,68 ± 24,02

Napomena: • – nije ispitivan; * – ispod granice detekcije.

Tabela 4.9.d. Koncentracije metala u jetri i škrigama *C. auratus gibelio* iz Jegričke (Teodorović, 2001) i *B. brama* iz Tise ($\mu\text{g/g}$)

		<i>C. auratus gibelio</i> – srebrni karaš	<i>B. brama</i> – deverika	<i>C. auratus gibelio</i> – srebrni karaš	<i>B. brama</i> – deverika
Organ Metal	Jetra		Škriga		
	Jegrička	Tisa	Jegrička	Tisa	
Al	84,90 ± 12,2	21,78 ± 40,06	31,88 ± 15,80	31,54 ± 23,97	
As	•	0,06 ± 0,02	•	0,06 ± 0,08	
B	•	0,16 ± 0,31	•	0,02 ± 0,03	
Cd	trag	0,11 ± 0,07	*	0,05 ± 0,05	
Co	trag	0,03 ± 0,02	*	0,01 ± 0,01	
Cr	*	0,15 ± 0,11	*	0,23 ± 0,11	
Cu	2,11 ± 1,35	13,83 ± 10,59	1,31 ± 0,49	8,88 ± 8,67	
Fe	•	68,82 ± 30,95	•	85,14 ± 14,20	
Hg	•	*	•	*	
Mn	2,15 ± 0,24	2,52 ± 1,89	6,98 ± 2,88	4,87 ± 2,85	
Ni	0,11 ± 0,05	0,04 ± 0,04	0,21 ± 0,04	0,06 ± 0,04	
Pb	2,74 ± 1,73	0,19 ± 0,15	0,79 ± 0,32	0,34 ± 0,34	
Se	•	1,19 ± 0,41	•	0,59 ± 0,47	
Sr	35,80 ± 6,16	2,98 ± 5,52	36,46 ± 4,73	13,14 ± 9,10	
Zn	46,90 ± 26,10	21,98 ± 6,21	83,40 ± 33,70	16,53 ± 4,21	

Napomena: • – nije ispitivan; * – ispod granice detekcije.

Koncentracije metala u jetri i škrigama ribe iz Tise uglavnom su izjednačene s koncentracijama u odgovarajućim vrstama na drugim lokalitetima (Dunav, Ečka i Jegrička) ili su nešto niže. Izvesna odstupanja u tom pogledu uočavaju se kod koncentracija Al, Ni, As, Cu, Cr, Sr i Zn, čije su vrednosti nešto veće u ribama u Tisi. Naime, uočavaju se povećane vrednosti:

- Al i Ni u jetri, a As u škrigama kečige;
- As i Cu u jetri i škrigama šarana;
- Cu i Sr u jetri i Al, Cu i Zn u škrigama štuke;
- Cr i Cu u jetri i škrigama deverike (tabela od 4.9.a do 4.9.d).

4.4. Zaključak ispitivanja koncentracije metala u četiri ekosistemski različite vrste riba iz reke Tise

Na osnovu rezultata u okviru ovog dela istraživanja može se izvesti nekoliko zaključaka.

- U različitim organima ribe iz reke Tise postoje razlike u prosečnoj vrednosti koncentracije metala. Najviše su u jetri i škrigama, kao ciljnim organima akumulacije metala.
- Razlike u pogledu koncentracije metala javljaju se i kod ekosistemski različitih vrsta. One su više u šaranu nego u deverici, kečigi i štuki, što se može objasniti njihovim načinom ishrane. Šaran je omnivorna, deverika i kečiga bentivorne, a štuka je piscivorna vrsta.
- Kako je ovo istraživanje obuhvatilo vrste iz jednog vodotoka, a ispitivane vrste su mobilne, sasvim je razumljivo nepostojanje razlika u koncentraciji metala u ribi između pojedinih lokaliteta istog ekosistema.
- Poređenjem sa vrstama istog trofičkog nivoa i sa lokaliteta koji su po ekosistemskim karakteristikama slični Tisi konstatovane su povišene vrednosti Al i Ni u jetri, a As u škrigama kečige, As i Cu u jetri i škrigama šarana, Cu i Sr u jetri odnosno Al, Cu i Zn u škrigama štuke, te Cr i Cu u jetri i škrigama deverike.

5. Koncentracije metala u biljnoj vrsti *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. 1841

5.1. Uvod

Vodene makrofite predstavljaju strukturne činioce akvatičnih ekosistema, koje obezbeđuju stanište, utočište i hranu za širok spektar organizama. Upravo zbog ovih osobina vodene biljke tesno su umrežene u ekosistem i mogu poslužiti kao indikatori stanja kvaliteta vodenih ekosistema.

Indikatorska funkcija makrofita se sve više potencira u ekološkim istraživanjima, jer je sadržaj nekog elementa u biljnom tkivu pokazatelj njegovog prisustva u vodenoj sredini. Submerzne vrste imaju naročito izraženu sposobnost akumulacije hemijskih elemenata iz vodenog okruženja, tako da koncentracija pojedinih elemenata u njihovom tkivu može biti 10, 100 ili nekoliko hiljada puta veća od njihove koncentracije u spoljašnjoj sredini (Kovács *et al.*, 1984; Pajević *et al.*, 2002). Zbog toga je uloga makrofita u kruženju teških metala u akvatičnim ekosistemima nezamenljiva. Ovo kruženje odvija se na dva načina: direktno – bioakumulacijom metala, i indirektno – usporavanjem toka struje vode, što dovodi do brže sedimentacije dispergovanih čestica sa jonima metala (St-Cyr *et al.*, 1994).

Akvatične makrofite nemaju regulatorne mehanizme u pogledu usvajanja nutrijenata i teških metala, te se stoga njihov uticaj na spoljašnju sredinu ispoljava kroz procese biokoncentracije hemijskih elemenata, a povećana akumulacija nutrijenata i metala u njihovom tkivu najčešće je posledica njihove povećane koncentracije u vodenoj sredini (Yurukova & Kochev, 1996; Stanković *et al.*, 2000). Efekte zagađenja moguće je utvrditi na osnovu stepena akumulacije pojedinih nutrijenata i teških metala u biljnom tkivu uz prethodnu korektnu procenu neophodne količine istih elemenata za metabolizam biljaka. Tada bi se povećana akumulacija u tkivu biljke mogla objasniti njihovom povećanom koncentracijom u vodenoj sredini, odnosno zagađenjem (Gerloff & Krombholz, 1966; Yurukova & Kochev, 1996).

U akvatičnim ekosistemima posebna vrednost makrofita kao bioindikatora ogleda se u tome što se uvek nalaze na jednom mestu, obično su abudantne, njihovo uzorkovanje je jednostavno, a taksonomska pripadnost se veoma lako određuje (Olivares-Rieunont *et al.*, 2007).

Izbor biljne vrste koja će se koristiti kao bioindikator stanja kvaliteta životne sredine zavisi od lokalnih uslova, kao i od dostupnosti akvatičnih makrofita (Bonanno & Giudice, 2010).

Za ovo istraživanje odabrana je vrsta *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. 1841. Trska je visoka višegodišnja semiakvatična biljka koja ima samo donje delove tela u vodi. Pripada porodici Poaceae i jedina je vrsta u okviru roda *Phragmites*.

Zahvaljujući horizontalnom rizomu, čija je dužina od tri do desetak metara, veoma brzo se vegetativno razmnožava. Stablo je uspravno, golo, debljine od 1,5 do 2,5 cm. Listovi su sa obe ili samo sa donje strane sivozeleni, kruti, dugi od 40 do 50 cm i široki od 2 do 2,5 cm, rukavci su skoro glatki, ligule nema, a umesto nje postoji venac kratkih, krutih, beličastih dlačica raspoređenih u više redova.

Metlica je velika, mnogocvetna, donekle jednostrana, duga od 20 do 50 cm. Grane metlice su spiralno raspoređene, tanke, malo rapave, pri osnovi sa mekim, belim, svilenkastim dlakama. Klasići su dugi od 0,6 do 0,9 cm, uzano lancetasti, tamnomrki, ljubičasti ili žućkasti sa 3 do 7 cvetova. Pleve su znatno kraće od donje plevice i lancetaste. Donja plevica je izvučena u dug vrh. Žigovi su perasti i jedan od drugog odvojeni. Plod je mali sa porubom od dlaka.

Sezona cvetanja je kasno leto. Raste na obalama kanala, reka, bara i jezera, na sitnopeskovitoj podlozi sa prosečnom veličinom čestica od 0,002 do 0,5 mm, na mestima promenljive vlažnosti, čija je podloga slabo kisela, mada se može sresti i na neutralnoj ili slabo baznoj podlozi, pH 4,5–7,3. Biljka se najčešće razvija u polusenci, srednje je termofilna, dobro podnosi izvesnu zaslanjenost.

Kosmopolitski je florni element, široko rasprostranjena na čitavoj Zemlji, izuzev Arktika. Na mestima javljanja stvara tršćake koji predstavljaju mikrostaništa za mnoge ptice i sisare. Može da preživi u ekstremnim uslovima sredine, uključujući i prisustvo toksičnih kontaminanata, kao što su teški metali.

U akvatičnim ekosistemima ukorenjene makrofite kao što je *P. australis* pod većim su uticajem metala iz sedimenta nego onih iz vode, shodno tome i bioakumulacija je

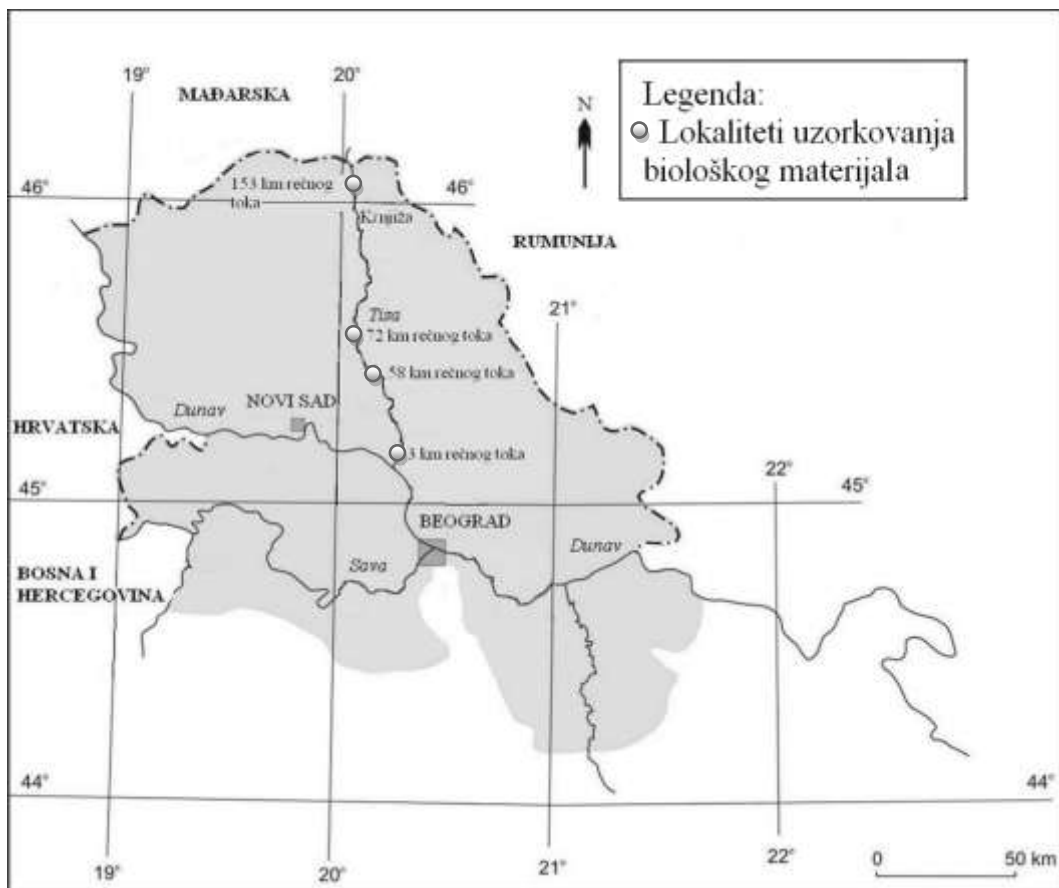
veća ukoliko su u sedimentu prisutne veće koncentracije metala (Zwolsman *et al.*, 1993).

Veliki broj istraživanja je ukazao na pozitivnu korelaciju između sadržaja metala u sedimentu i različitim organima trske (Pevery *et al.*, 1995; Bonano & Lo Giudice, 2010; Bonano, 2011). Proučavajući koncentracije mikroelemenata u rizomu, stablu i listovima *P. australis* u Italiji, Bonano (2011) je ustanovio jaku pozitivnu korelaciju između sadržaja elemenata u biljci i sedimentu, kao i to da se metali uglavnom zadržavaju u rizomu trske. Pevery *et al.* (1995) ističu da rizom trske igra ulogu filtera štiteći na taj način nadzemne organe od povećanih koncentracija metala. Wang *et al.* (1997) takođe su ustanovili da se teški metali uglavnom akumuliraju u rizomu sa malom mobilnošću ka nadzemnim organima. Kao dobar bioakumulator hemijskih elemenata u sistemima mokrih polja (Duman *et al.*, 2007; Bragato *et al.*, 2009) trska je našla veoma široku primenu u tretmanu komunalnih i industrijskih otpadnih voda opterećenih metalima (Bragato *et al.*, 2009; Lesage *et al.*, 2007; Vymazal *et al.*, 2007).

5.2. Materijal i metode ispitivanja koncentracije metala u biljnoj vrsti *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. 1841

5.2.1. Proučavano područje

Istraživanje je obuhvatilo analizu metala u rizomu, stablu i listu trske duž celog toka reke Tise. Uzorkovanje je sprovedeno na istim lokalitetima kao i uzorkovanje riba: na ulazu same reke u Republiku Srbiju kod Kanjiže (153. km rečnog toka), pre (58. km) i posle (72. km) brane kod Novog Bečeja i na ušću reke Tise u Dunav (3. km rečnog toka) (slika 5.1). Celokupni rečni tok, od ušća u reku Dunav (nulti kilometar rečnog toka) do granice sa Mađarskom (164. km), obuhvaćen je zbog mogućih razlika u koncentracijama metala.



Slika 5.1. Ispitivano područje i lokaliteti uzorkovanja biljnog materijala.

5.2.2. Priprema uzoraka za analizu

Cele biljke, sa rizomom, stablom i listom uzorkovane su po slučajnom blok sistemu. Sa svakog lokaliteta sakupljeno je po 30 jedinki trske na kvadratu od 5 x 2 m², na mestima sa najvećom gustinom i pokrovnošću (Bonano, 2011). Uzorkovanje biljnog materijala sprovedeno je duž delova reke koji su povremeno plavljeni. Sve biljke bile su približne visine od 2 m. Sa biljaka su odstranjene mehaničke nečistoće ispiranjem u rezidencijalnoj, a potom u dejonizovanoj vodi. Nakon prikupljanja biljni materijal je odlagan u plastične vreće kako bi se izbegla spoljašnja kontaminacija. Do mesta obrade transportovan je u najkraćem vremenskom periodu. U laboratoriji biljni materijal je klasifikovan. Uzorci su sakupljeni u toku jednog dana, pri istim klimatskim uslovima da bi se izbegli mogući vremenski uticaji.

Nakon sušenja biljkama su separirani organi rizom, stablo i listovi. Separirani organi jedinki sa istih lokaliteta homogenizovani su i odloženi u plastične vreće do analize. Uzorci su pripremani tako što je oko 0,5 g homogenizovanog materijala preneto u kivete za mikrotalasnu digestiju. Mikrotalasna digestija se sastojala iz dva programa. U prvom programu u svaku kivetu dodati su reagensi 7 ml 65% HNO_3 i 1 ml 30% H_2O_2 (p.a. čistoće, Carlo Erba, Italy), a u drugom 1 ml H_3PO_4 i 0,5 ml HF. Slepna proba je pripremana na isti način, samo bez uzorka. Digestija je rađena u mikrotalasnom digestoru ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, MILESTONE, Italy (slika 5.2).



Slika 5.2. Mikrotalasni digestor, ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System (MILESTONE, Italy).

Nakon digestije rastvor je kvantitativno prenesen u normalne sudove od 25 ml, koji su dopunjavani destilovanom vodom. Na ovaj način pripremljeni uzorci preneseni su u čiste obeležene plastične bočice. Da bi se sprečila kontaminacija uzorka, posuđe koje je korišćeno u eksperimentalnom radu prano je HNO_3 u odnosu 1:1. Određivanje sadržaja metala rađeno je na ICP/OES (Thermo Scientific iCAP 6500 Duo instrument Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK) (slika 5.3).



Slika 5.3. ICP/OES, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo instrument,
Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK.

Snimanja su vršena na sledećim emisionim talasnim dužinama: Al 167,08 nm; As 189,04 nm; B 208,89 nm; Cd 228,80 nm; Co 237,86 nm; Cr 267,72 nm; Cu 224,70 nm; Fe 240,49 nm; Hg 184,93 nm; Mn 257,61 nm; Ni 231,60 nm; Pb 220,35 nm; Se 206,28 nm; Sr 421,55 nm; Zn 202,55 nm.

5.2.3. Analiza podataka

U cilju utvrđivanja statistički značajnih razlika između uzoraka sprovedena je analiza varijanse (ANOVA).

Naknadna analiza za višestruka poređenja razlika aritmetičkih sredina vršena je Tukey HSD *post hoc* testom. Svi podaci obrađeni su u softverskom statističkom paketu SPSS verzija 19 (SPSS Inc, Chicago, USA).

Sposobnost biljke da usvoji metale iz sredine i da ih translocira unutar organa ispitana je translokacijskim faktorom (TF):

$$TF = C_i/C_{ii}$$

gde je: C_i – koncentracija metala u stablu ili listovima, a C_{ii} – koncentracija metala u stablu ili rizomu izražena u $\mu\text{g/g}$. Pri tome, $TF > 1$ ukazuje da biljke efikasno translociraju metale između različitih organa.

5.3. Rezultati i diskusija ispitivanja koncentracije metala u biljnoj vrsti *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. 1841

Biljke mogu usvajati metale preko različitih organa, te je iz tog razloga njihovo akumuliranje u tkivima i kompartmentima ćelije različito (Welsh & Denny, 1980; Ward, 1987; Bishop & DeWaters, 1988; Levine *et al.*, 1990). Višegodišnjim istraživanjima utvrđen je trend bioakumulacije metala u biljnim organima, prema kome koncentracije metala opadaju sledećim redosledom: rizom > list > stablo (Vymazal *et al.*, 2007; Bonanno & Lo Giudice, 2010).

Da bi se što bolje procenilo stanje kvaliteta reke Tise, u ovom radu koncentracije Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sr i Zn određivane su u rizomu, stablu i listovima trske. Koncentracije metala u različitim organima trske sa različitih lokaliteta ispitivanog ekosistema date su u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Koncentracije metala u rizomu, stablu i listu *P. australis* na različitim lokalitetima ($\mu\text{g/g}$)

Lokalitet	Al	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
3. kilometar rečnog toka															
Rizom	688,68	3,27	*	0,54	0,00	8,68	4,74	519,17	0,11	69,75	3,42	6,34	1,44	2,86	22,05
Stablo	32,32	1,78	*	0,31	0,97	2,15	1,93	32,38	0,09	10,12	1,06	3,03	1,31	2,72	9,10
List	115,22	0,98	0,21	0,35	0,89	2,81	4,34	99,21	0,09	60,31	1,17	15,69	1,61	28,12	14,38
58. kilometar rečnog toka															
Rizom	427,66	1,52	*	0,59	0,49	11,94	3,65	380,02	0,09	35,68	4,59	8,27	1,20	2,66	20,28
Stablo	37,79	1,37	*	0,51	1,66	2,77	1,71	34,67	0,06	5,65	1,42	2,56	1,91	2,79	13,77
List	69,60	0,61	0,17	0,34	1,09	3,29	4,42	90,12	0,10	71,63	1,43	10,89	1,32	42,61	16,66
72. kilometar rečnog toka															
Rizom	593,55	0,53	*	0,57	0,30	18,27	5,26	522,50	0,08	26,01	7,57	3,56	0,98	2,91	27,93
Stablo	60,56	0,23	*	0,31	0,86	3,08	2,54	53,64	0,08	6,49	1,47	3,58	0,86	5,36	21,02
List	107,33	*	0,39	0,38	1,09	6,49	4,83	123,09	0,11	19,52	2,02	12,33	1,09	31,94	20,08
153. kilometar rečnog toka															
Rizom	833,99	6,56	0,16	0,86	1,42	10,66	4,18	1480,62	0,12	167,69	4,31	5,28	0,89	6,54	17,28
Stablo	38,03	0,53	0,13	0,34	1,16	2,48	1,70	57,56	0,10	37,88	1,42	2,80	0,92	8,01	17,98
List	83,70	0,38	0,25	0,36	1,10	3,73	3,66	134,54	0,09	109,02	1,50	6,18	1,04	26,29	20,45

Napomena: * – ispod granice detekcije.

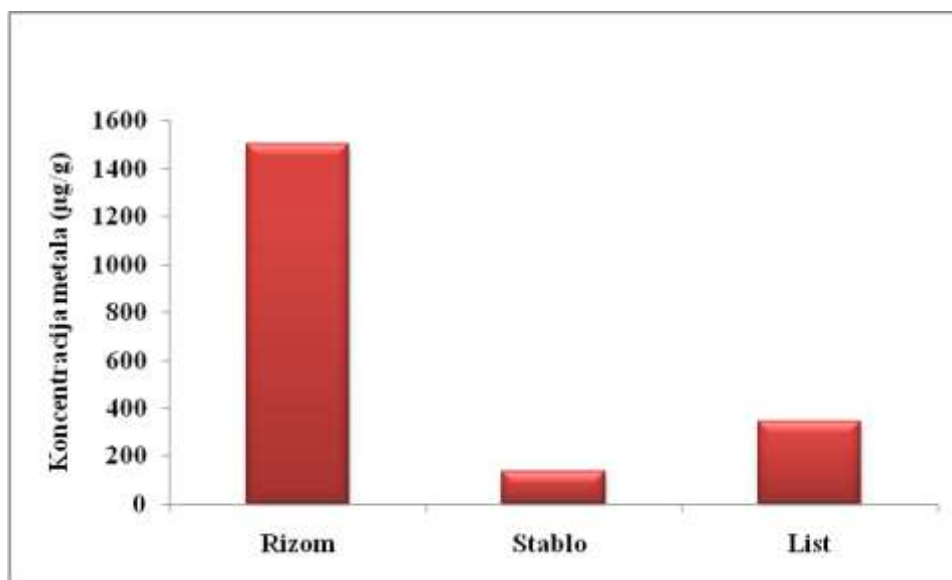
Nezavisno od lokaliteta uzorkovanja Al, As, Cd, Cr, Fe i Ni akumuliraju se najviše u rizomu, Cu i Mn u rizomu i listovima, B, Pb i Sr u listovima, a Hg, Se i Zn u sva tri organa trske podjednako.

Trend opadanja koncentracija metala u različitim organima trske sledeći je:

- u rizomu: Fe > Al > Mn > Zn > Cr > B > Pb > Ni > Cu > Sr > As > Se > Cd > Co > Hg;
- u stablu: Fe > Al > Mn > Zn > Sr > Pb > Cr > Cu > Ni > Se > Co > As > Cd > B > Hg;
- u listu: Fe > Al > Mn > Sr > Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Se > Co > B > As > Cd > Hg.

Opadajući trend Fe > Al > Mn > Zn zabeležen je u rizomu i stablu, dok je u listu trend opadanja metala Fe > Al > Mn > Sr > Zn (tabela 5.1).

Na osnovu prosečne vrednosti koncentracija metala je najveće u rizomu trske, a najmanje u stablu (slika 5.4).



Slika 5.4. Prosečna vrednost koncentracije metala u različitim organima trske (µg/g).

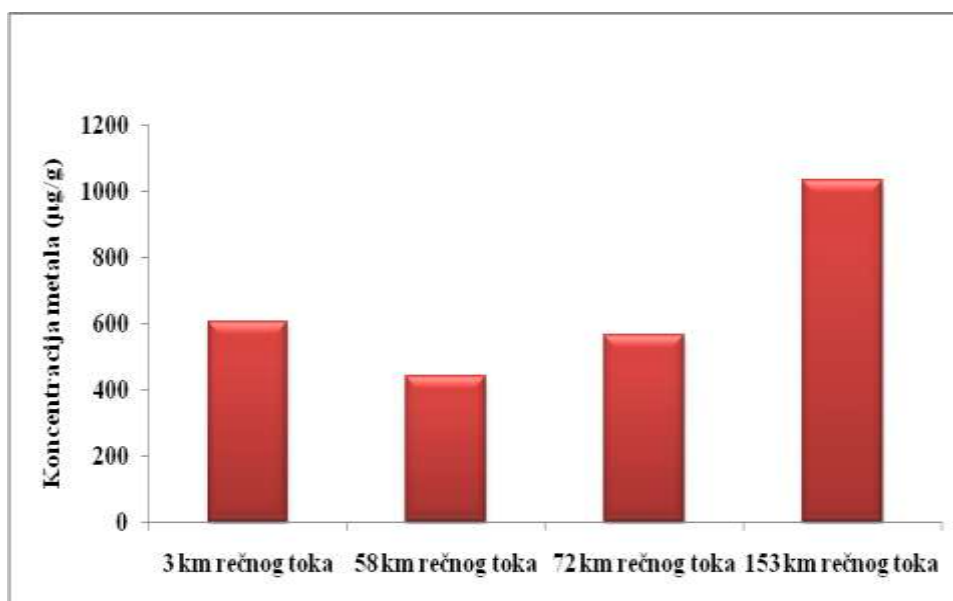
Sprovedenom analizom varijanse statistički je potvrđena razlika između različitih organa trske u pogledu prosečne vrednosti koncentracije metala $F_{(2, 9)}=12,34$, $P=0,003$ (tabela 5.2). Korišćenjem Tukey HSD *post hoc* testa dobijeno je da se rizom trske statistički značajno razlikuje od stabla i listova, u smislu da je u rizomu prosečna vrednost koncentracije metala znatno viša.

Tabela 5.2. Rezultati ANOVA-e – Ispitivanje prosečne vrednosti koncentracije metala u različitim organima trske

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	21880,55	2	10940,28	12,34	0,003
Unutar grupa	7978,94	9	886,55		
Ukupno	29859,49	11			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistik, P < – statistička značajnost.

Ispitujući koncentracije metala u trsci sa četiri različita lokaliteta na Tisi utvrđeno je da je prosečna vrednost koncentracije metala najveća u trsci na 153. km, a najmanja na 58. km rečnog toka (slika 5.5).



Slika 5.5. Prosečna vrednost koncentracije metala u trsci na različitim lokalitetima (µg/g).

Sprovedenom analizom varijanse nije utvrđena statistički značajna razlika u prosečnim vrednostima koncentracije metala u trsci na različitim lokalitetima ($F_{(3,8)}=0,31, P=,82$) (tabela 5.3).

Tabela 5.3. Rezultati ANOVA-e – Ispitivanje prosečne vrednosti koncentracije metala u trsci na različitim lokalitetima

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	3087,74	3	1029,25	0,31	0,82
Unutar grupa	26771,75	8	3346,47		
Ukupno	29859,49	11			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistik, P < – statistička značajnost.

Analizom svakog metala posebno dobijeni su sledeći rezultati.

Koncentracije Al u trsci iz Tise (32,32–833,99 $\mu\text{g/g}$) (tabela 5.1) ispod su praga koncentracija koje su fitotoksične za biljka, a koji iznosi 1000–3000 $\mu\text{g/g}$ (Kabata-Pendias, 2001). Najviše koncentracije utvrđene su u rizomu sa malom mobilnošću ka nadzemnim organima ($TF < 0,2$), što je u skladu sa prethodnim istraživanjima (Bonanno & Lo Giudice, 2010; Bonano, 2011).

Podaci koji se odnose na As u trsci malo su poznati. U rizomu, stablu i listovima koncentracije As u ovom istraživanju kreću se od 0,00 do 6,56 $\mu\text{g/g}$ (tabela 5.1). Najviše su izmerene u rizomu i stablu, a najniže u listovima. Faktor translokacije je najveći između rizoma i stabla trske ($TF=0,33$).

Mehanizam usvajanja B još nije razjašnjen. Usvajanje preko korena u velikoj meri zavisi od temperature, njegove koncentracije u spoljašnjoj sredini, pH vrednosti i dr. Povećanjem temperature i koncentracije u zoni korenovog sistema značajno se povećava njegovo usvajanje, dok se sa povećanjem pH vrednosti usvajanje smanjuje (Kastori, 1990). Biljke mogu da usvajaju B i preko lista. Brzo se usvaja, ali je njegovo premeštanje iz jednog organa u drugi najmanje od svih mikroelemenata (Kastori, 1990). Raspodela u biljkama je specifična. Sadržaj je naročito visok u listovima u odnosu na druge organe. Ako se razmatra raspodela na nivou cele biljke može se zaključiti da je njegov sadržaj u listovima obično znatno veći nego u korenu ili u stablu (Kastori, 1990), a što je potvrđeno i ovim istraživanjem.

Vrednosti Cd u biljci u nezagađenoj sredini iznose od 0,01 do 0,3 $\mu\text{g/g}$ (Allen, 1989). Chaney predlaže vrednosti fitotoksičnog opsega za biljke od 5 do 100 $\mu\text{g/g}$ Cd

(Chaney, 1989). Koncentracije Cd u rizomu, stablu i listovima trske iz Tise iznose od 0,31 do 0,86 $\mu\text{g/g}$ (tabela 5.1) i znatno su niže od onih koje predlaže Chaney, međutim, u odnosu na vrednosti u nezagađenim sredinama one su više. Suzuki *et al.* (1989) registrovali su sadržaj Cd od 1,3 $\mu\text{g/g}$ u rizomu trske, dok su Szymanowska *et al.* (1999) u nadzemnim organima trske izmerili koncentraciju Cd od 1,5 $\mu\text{g/g}$. Kod brojnih biljnih vrsta intenzitet translokacije Cd u nadzemne organe u korelaciji je sa njegovom koncentracijom u podlozi (Kastori, 1995).

Vrednosti Co u rizomu, stablu i listovima trske iz Tise (0,00–1,66 $\mu\text{g/g}$) (tabela 5.1) daleko su niže od fitotoksičnog opsega (15–50 $\mu\text{g/g}$) koji predlaže Kabata-Pendias (2001). Raspored Co u biljkama je specifičan. Više ga ima u stablu i listovima trske, što se sa jedne strane može objasniti visokim faktorom translokacije između stabla i rizoma (TF=2,1) i lista i rizoma (TF=1,89). Usvojen preko rizoma transpiracionim tokom prenosi se u nadzemne organe, gde se nakuplja u rubnom delu i vrhu lista, te se više nagomilava u generativnim nego u vegetativnim organima (Kastori, 1983). Sa druge strane, biljke mogu da usvajaju Co i preko listova.

Za biljke Cr ne spada u grupu neophodnih elemenata i odlikuju se malom sposobnošću njegovog akumuliranja. Smatra se da biljke koje poseduju sposobnost nakupljanja Fe akumuliraju i Cr (Kastori, 1995). Koncentracije Cr u rizomu, stablu i listovima trske iz Tise (2,15–18,27 $\mu\text{g/g}$) (tabela 5.1) više su od onih koje su fitotoksične za biljke (0,5 $\mu\text{g/g}$), prema Allenu (1989). U prirodnom okruženju, Vymazal *et al.* (2007) navode da je koncentracija Cr u rizomu trske sa jezera Mezola u Italiji iznosila 8,2 $\mu\text{g/g}$. Sadržaj Cr u rizomu trske sa veoma zagađenog akvadukta Nju Džersija iznosio je čak 55 $\mu\text{g/g}$ (Windham *et al.*, 2003). U ovom istraživanju najviše koncentracije utvrđene su u rizomu trske, dok su znatno manje u stablu i listovima. Translokacija Cr u nadzemnim organima biljaka veoma je mala, što se objašnjava niskim faktorom translokacije.

Vrednosti Cu u trsci iz Tise (1,70–5,26 $\mu\text{g/g}$) (tabela 5.1) ispod su praga vrednosti koje su fitotoksične za biljke (25–40 $\mu\text{g/g}$), prema Chaneyu (1989). U prirodnom okruženju u rizomu trske u Belgiji i jezeru Hampen izmerene su koncentracije Cu od 13 $\mu\text{g/g}$ (Lesage *et al.*, 2007) do 17,7 $\mu\text{g/g}$ (Schierup & Larsen, 1981), dok je u rizomu trske sa zagađenih područja u Engleskoj utvrđena koncentracija Cu i do 155 $\mu\text{g/g}$ (Begg *et al.*, 2001). Prethodnim istraživanjima utvrđena je tendencija akumuliranja Cu u korenu

sa vrlo malom mobilnošću ka nadzemnim organima, pri čemu se koren pokazao kao filter, jer su koncentracije pronađene u stablu za 70% bile manje od onih utvrđenih u korenu (Siedlecka *et al.*, 2001). U ovom istraživanju koncentracije Cu u listovima i rizomu trske više su u odnosu na koncentracije u stablu (tabela 5.1). Izračunati TF između rizoma i listova približno je 1. Prema Kastoriju (1990), biljke jone Cu mogu da usvajaju i preko lisne površine.

Distribucija Fe u biljkama je specifična. Najviše ga ima u rizomu, dok su u nadzemnim organima koncentracije najviše u listovima, a zatim u stablu (Kastori, 1990). Fe se ubraja u elemente čija je pokretljivost u biljkama osrednja ili čak spora odnosno loša (Kastori, 1990). U ovom istraživanju translokacijski faktor za Fe manji je od 0,2. Utvrđene koncentracije u trsci iz Tise iznose od 32,38 do 1480,62 $\mu\text{g/g}$ (tabela 5.1). Samo vrednosti u rizomu trske na 153. km rečnog toka iznad su praga koncentracija koje su fitotoksične za biljke, a koji se kreće od 1000 do 3000 $\mu\text{g/g}$ (Kabata-Pendias, 2001). U nezagađenom sedimentu zabeležen je sadržaj Fe od 115 $\mu\text{g/g}$, dok je u sedimentima pojedinih vodnih tela njegov sadržaj iznosio 1200-21500 $\mu\text{g/g}$ (Samecka-Cymerman & Kempers, 2001).

Podaci koji se odnose na Hg u trsci malo su poznati. Različita istraživanja su pokazala da rizom različitih vodenih makrofita akumulira više Hg nego drugi biljni organi. Tako na primer, količina Hg akumulirane u korenu *Eichhornia crassipes* veća je 2–3 puta nego u izdancima (Jana, 1988). Koncentracije Hg u rizomu, stablu i listovima trske u ovom istraživanju približnih su vrednosti i kreću se od 0,06 do 0,12 $\mu\text{g/g}$ u zavisnosti od lokaliteta (tabela 5.1). Translokacijski faktor pokazuje visoke vrednosti između rizoma i stabla (TF=0,80) i rizoma i lista (TF=1).

Usvajanje, a s tim u vezi i dinamika nakupljanja Mn u biljkama u toku vegetacije ima svoj karakterističan tok i zavisi od brojnih unutrašnjih i spoljašnjih činilaca. Dobijene vrednosti u trsci iz Tise kreću se od 5,65 do 168,69 $\mu\text{g/g}$ (tabela 5.1). Dok prag toksičnosti za biljke iznosi od 50 do 500 $\mu\text{g/g}$, prema Allenu (1989). Vrednosti Mn utvrđene u rizomu na 3. i 153. km rečnog toka, kao i u listovima na 3, 58. i 153. km iznad su praga od 50 $\mu\text{g/g}$. U korenu trske sa mokrih polja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda Vymazal *et al.* (2007) izmerili su sadržaj Mn od 266 $\mu\text{g/g}$. U nadzemnim organima trske sa jednog jezera u Poljskoj, koje je recipijent netretiranih otpadnih komunalnih voda, izmerena je koncentracija Mn od 551 $\mu\text{g/g}$ (Szymanowska *et al.*,

1999). Mn ima specifičnu raspodelu u biljkama. Premešta se brzo u pravcu meristenskog tkiva i reproduktivnih organa, te su mlađi organi biljaka obično bogatiji ovim elementom od starijih. Listovi su, takođe, bogati njime (Kastori, 1990), što su pokazali i dobijeni rezultati (tabela 5.1). Translokacijski faktor između rizoma i listova je 0,87.

U niskim koncentracijama Ni je esencijalan za više biljke, ali pri višim dokazano je njegovo toksično dejstvo. Samo koncentracije Ni utvrđene u rizomu trske na 72. km rečnog toka (7,57 µg/g) (tabela 5.1) mogu se smatrati opasnim za biljku, jer se prema Allenu (1989), vrednosti iznad 5 µg/g smatraju fitotoksičnim. Koncentracija Ni u biljkama koje rastu na nezagađenom zemljištu kreće se od 0,05 do 5 µg/g (Barker & Pilbeam, 2006).

Vrednosti Pb u trsci iz Tise (2,56–15,69 µg/g) (tabela 5.1) niže su od fitotoksičnog opsega koji se kreće u granicama od 30–300 µg/g (Roos, 1994). Koncentracije u listovima (6,18–15,69 µg/g) u proseku su više od onih u rizomu (3,56–8,27 µg/g) i stablu (2,56–3,58 µg/g) (tabela 5.1), što se može objasniti sa jedne strane činjenicom da listovi akumuliraju Pb i depozicijom iz vazduha, usled čega su nadzemni organi direktno pogođeni, a sa druge strane visokim vrednostima TF. TF između stabla i listova je > 1.

Koncentracije Se u trsci kreću se od 0,86 do 1,91 µg/g (tabela 5.1) i približnih su vrednosti u sva tri ispitana organa. TF za Se između svih organa trske veći je od 1.

Vrednosti Sr u trsci (2,66–42,65 µg/g) (tabela 5.1) ispod su praga fitotoksičnosti 1000 µg/g (Kabata–Pendias, 2001). Visok odnos TF (TF=8,62) između rizoma i listova pokazuje veliku mobilnost ovog elementa te su u sprovedenom istraživanju najveće koncentracije upravo utvrđene u najvišim delovima biljaka (26,29–42,65 µg/g) (tabela 5.1).

Vrednosti Zn u trsci (9,10–27,93 µg/g) (tabela 5.1) ispod su praga koncentracija fitotoksičnosti 500–1500 µg/g, koji predlaže Chaney (1989). U nekim istraživanjima koncentracije Zn u korenu trske dostizale su vrednosti i do 1310 µg/g (Stoltz & Greger, 2002), a u nadzemnim organima čak i do 2177 µg/g (Ye *et al.*, 1998). Do sada objavljeni radovi u vezi sa raspodelom Zn u biljnom tkivu uglavnom nisu istovetni, ponekad su čak i suprotni. Pošto je ovaj element neophodan, nalazi se u svim organima i tkivima biljaka (Kastori, 1990). Na osnovu do sada objavljenih rezultata može se

zaključiti da se u većoj meri nakuplja u korenu i listovima (Kastori, 1990). Prema rezultatima dobijenim u ovom istraživanju koncentracije Zn približne su u sva tri ispitana organa trske (tabela 5.1). Zn spada u grupu elemenata čiji je TF između rizoma i sedimenta nizak (TF=0,06), ali je visok između rizoma i stabla (TF=0,71), kao i između rizoma i listova (TF=0,82), čime se može i objasniti njegova ravnomerna raspodela u svim organima trske.

5.4. Zaključak ispitivanja koncentracije metala u biljnoj vrsti *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. 1841

Na osnovu rezultata u okviru ovog dela istraživanju može se izvesti nekoliko zaključaka.

- Sprovedenom analizom varijanse potvrđena je statistički značajna razlika između različitih organa trske u prosečnoj vrednosti koncentracije metala. Najviša je u rizomu, a najniža u stablu trske.
- Na osnovu prosečne vrednosti koncentracija metala je najviša u trsci na 153. km rečnog toka. Međutim, sprovedenom analizom varijanse nije potvrđena statistički značajna razlika u prosečnoj vrednosti koncentracija metala u trsci na četiri različita lokaliteta.
- Koncentracije Cr u svim organima trske u ovom istraživanju iznad su praga koncentracija koje su fitotoksične za biljke.
- Mn prelazi prag onih koncentracija koje su fitotoksične u rizomu na 3. i 153. km i u listovima na 3. 58. i 153. km rečnog toka.
- Koncentracije Fe prelaze prag koncentracija koje su fitotoksične u rizomu na 153. km, a Ni u rizomu na 72. km rečnog toka.

6. Teški metali u ekosistemu reke Tise

6.1. Uvod

U poglavlju „*Petrološko-geochemijske karakteristike aluvijalnih sedimenata reke Tise*” pokazano je na osnovu trokomponentnog dijagrama (slika 2.18), da su ispitivani uzorci sedimenata iz Tise pomereni ka roglju halkofinih elemenata. Time se ističe povišen sadržaj ovih elemenata u odnosu na uzete referentne uzorke za koje se sa sigurnošću zna da nemaju nikakav antropogeni uticaj. U grupu halkofilnih elemenata spadaju i teški metali: As, Cd, Cu, Pb, Hg i Zn.

Teški metali predstavljaju veliku grupu hemijskih elemenata koja prema živim organizmima i životnoj sredini ispoljava visoku toksičnost. S obzirom na tu činjenicu, u ovom delu poseban akcenat je dat na utvrđivanju intenziteta antropogenog uticaja na ispitivani ekosistem na osnovu sadržaja As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, i Zn u sedimentima Tise.

Termin „teški metali” u literaturi koja se bavi problemom zaštite životne sredine i toksikologije uvek nosi negativnu konotaciju. Njime se prenebregava esencijalnost pojedinih teških metala, dok se u prvi plan ističe potencijalna toksičnost i štetnost elemenata koji se svrstavaju u ovu grupu (Teodorović, 1999).

Reke predstavljaju možda i najsloženije akvatične sisteme, posebno kada je reč o transportu i interakcijama metala. Rečni sedimenti zavisno od pedoloških i geoloških osobina sliva, imaju različit prirodni sastav teških metala prema kome se kroz milenijume formirala autohtona biljna i životinjska zajednica. Primarni izvor teških metala je geosfera, a u akvatične ekosisteme najčešće dospevaju procesima rastvaranja minerala, mehaničkom i hemijskom erozijom (Teodorović, 1999). Mala zastupljenost teških metala u Zemljinoj kori razlog je njihovog niskog sadržaja u prirodnim vodenim ekosistemima. Međutim, nesklad između industrijskog razvoja i odgovarajućih mera zaštite životne sredine rezultirao je, između ostalog, i povećavanjem koncentracije teških metala u rečnim sedimentima.

Da bi se utvrdio intenzitet antropogenog uticaja na savremene sedimente reke Tise, rezultati dobijeni u ovom istraživanju poređeni su sa zvaničnim propisima Republike Srbije o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS”, br. 50/12)

Takođe, da bi se ispitaio antropogeni uticaj određeno je poreklo i distribucija teških metala. U tom smislu izračunavan je faktor obogaćivanja (engl. *Enrichment Factor* (EF)), litogeni odnosno antropogeni udeo teških metala i faktor zagađenja (engl. *Contamination Factor*). Kako faktor zagađenja predstavlja integralni deo indeksa ekološkog rizika (engl. *Ecological Risk Index* (ERI)) (Hakanson, 1979), bilo je neophodno i njegovo izračunavanje.

6.1.1. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS”, br. 50/12)

Ovom uredbom utvrđuju se granične vrednosti zagađujućih supstanci u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu, kao i rokovi za njihovo dostizanje. Prilikom ocene kvaliteta sedimenta granične vrednosti za ispitivani sediment koriguju su prema izmerenom sadržaju organske materije i sadržaju gline. Korigovane granične vrednosti upoređuju su sa izmerenim koncentracijama zagađujućih materija u ispitivanom sedimentu. Za korekciju ovih vrednosti koristi se sledeća korekciona formula:

$$GV_K = GV_{ST} \cdot (A + B \% \text{ gline} + V \cdot \% \text{ OM} / A + B \cdot 25 + V \cdot 10)$$

gde je: GV_K – korigovana granična vrednost za određeni sediment kada se u obzir uzme sadržaj gline i sadržaj organske materije; GV_{ST} – granična vrednost za standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije (vrednosti iz tabele 6.1); % gline – izmereni sadržaj gline (mineralne frakcije $< 2 \mu\text{m}$) u ispitivanom sedimentu izražen u procentima u odnosu na masu suvog sedimenta; % OM – izmereni sadržaj organske materije u ispitivanom sedimentu izražen u procentima u odnosu na masu suvog sedimenta i A, B i V – konstante koje zavise od vrste metala (tabela 6.2) („Sl. glasnik RS”, br. 50/12).

Tabela 6.1. Granične vrednosti za standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije (Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS”, br. 50/12))

Metal	Jedinica mere	Ciljna vrednost	Maksimalno dozvoljena koncentracija	Remedijaciona vrednost
Arsen (As)	mg/kg	29,00	42,00	55,00
Kadmijum (Cd)	mg/kg	0,80	6,40	12,00
Hrom (Cr)	mg/kg	100,00	240,00	380,00
Bakar (Cu)	mg/kg	36,00	110,00	190,00
Živa (Hg)	mg/kg	0,30	1,60	10,00
Olovo (Pb)	mg/kg	85,00	310,00	530,00
Nikl (Ni)	mg/kg	35,00	44,00	210,00
Cink (Zn)	mg/kg	140,00	430,00	72,00

Tabela 6.2. Konstante u zavisnosti od vrste metala (Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS”, br. 50/12))

Metal	Konstanta		
	A	B	V
Arsen (As)	15,00	0,40	0,40
Kadmijum (Cr)	0,40	0,007	0,21
Hrom (Cr)	50,00	2,00	0
Bakar (Cu)	15,00	0,60	0,60
Živa (Hg)	0,20	0,0034	0,0017
Olovo (Pb)	50,00	1,00	1
Nikl (Ni)	10,00	1,00	0
Zink (Zn)	50,00	3,00	1,50

6.1.2. Faktor obogaćivanja (engl. *Enrichment Factor (EF)*)

Da bi se utvrdio intenzitet antropogenog uticaja na savremene sedimente, pored graničnih vrednosti ispituje se poreklo i distribucija teških metala. U tom smislu najčešće se koristi faktor obogaćivanja (engl. *Enrichment Factor (EF)*). Faktor obogaćivanja predstavlja odnos koncentracija hemijskog elementa u savremenim sedimentima i referentnim uzorcima (sa većih dubina) koji nisu pod antropogenim uticajem (poglavlje *Petrološko-geohemijske karakteristike aluvijalnih sedimenata reke Tise*). Izračunava se prema sledećoj formuli (Ergin *et al.*, 1991):

$$EF = (M/Al)_{\text{uzorak}} / (M/Al)_{\text{referentni uzorak}}$$

gde je: M_{uzorak} – koncentracija metala u uzorku; Al_{uzorak} – koncentracija Al u uzorku; $M_{\text{referentni uzorak}}$ – koncentracija metala u referentnom uzorku; $Al_{\text{referentni uzorak}}$ – koncentracija Al u referentnom uzorku. Kao referentni element u literaturi se najčešće koristi Al (Seshan *et al.*, 2010).

Vrednosti faktora obogaćivanja imaju sledeći opseg (Birch, 2003): <1 nema antropogenog uticaja; 1-3 mali antropogeni uticaj; 3-5 umeren antropogeni uticaj; 5-10 umereno povećan antropogeni uticaj; 10-25 povećan antropogeni uticaj; 25-50 jako povećan antropogeni uticaj i >50 ekstremno povećan antropogeni uticaj.

Litogeno odnosno antropogeno poreklo metala izračunava se na sledeći način (Šparica, 2012):

$$M_{\text{litogeni}} = Al_{\text{uzorak}} \times (M/Al)_{\text{referentni uzorak}}$$

$$M_{\text{antropogeni}} = M_{\text{ukupni}} - M_{\text{litogeni}}$$

gde je: M_{litogeni} – koncentracija metala litogenog porekla; Al_{uzorak} – koncentracija Al u uzorku; $M_{\text{referentni uzorak}}$ – koncentracija u referentnom uzorku; $Al_{\text{referentni uzorak}}$ – koncentracija Al u referentnom uzorku; $M_{\text{antropogeni}}$ – koncentracija metala antropogenog porekla; M_{ukupni} – ukupna koncentracija metala.

6.1.3. Indeks ekološkog rizika (engl. *Ecological Risk Index (ERI)*)

Indeks ekološkog rizika razvio je Hakanson 1979. godine i on obuhvata: faktor zagađenja (engl. *Contamination Factor (C_fⁱ)*), faktor rizika (engl. *Risk Factor (E_fⁱ)*) i indeks ekološkog rizika (engl. *Ecological Risk Index (RI)*).

Faktor zagađenja (engl. *Contamination Factor (C_fⁱ)*) primenjuje se za procenu zagađenja sedimenata teškim metalima. Izračunava se prema sledećoj formuli:

$$C_f^i = C_o^i / C_n^i$$

gde je: C_f^i – faktor zagađenja određenog teškog metala; C_o^i – koncentracija metala u ispitivanom sedimentu; a C_n^i – referentna vrednost metala (tabela 6.3). Za referentnu vrednost teških metala odabrane su koncentracije utvrđene u referentnom uzorku B-5/P-1 (Poglavlje: *Petrološko-geohemijske karakteristike aluvijalnih sedimenata reke Tise*).

Tabela 6.3. Vrednosti koncentracija teških metala u referentnom uzorku B-5/P-1 ($\mu\text{g/g}$)

Teški metali	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Koncentracije teških metala u $\mu\text{g/g}$	9,50	0,30	123,20	28,30	0,10	57,00	19,80	84,00

Ovaj faktor odražava karakter zagađenja ispitivanog područja, ali ne može da pokaže njegov ekološki efekat. U tabeli 6.4 prikazana je klasifikacija faktora zagađenja.

Tabela 6.4. Klasifikacija faktora zagađenja

C_f^i	Klasifikacija sedimenta
$C_f^i < 1$	nizak stepen zagađenja
$1 < C_f^i < 3$	umeren stepen zagađenja
$3 < C_f^i < 6$	znatan stepen zagađenja
$C_f^i > 6$	jak stepen zagađenja

Faktor rizika (eng. *Risk Factor* (E_r^i)) izračunava se prema sledećoj formuli:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i$$

gde je: E_r^i – faktor rizika; T_r^i – faktor toksičnog-odgovora za svaki teški metal; a C_f^i je faktor zagađenja. Na osnovu ovog faktora može se proceniti ekološki rizik za svaki pojedinačni teški metal. Hakason (1979) je standardizovao koeficijent toksičnog-odgovora (tabela 6.5). Klasifikacija faktora rizika izgleda ovako: nizak rizik ($E_r^i < 40$), umeren ($40 \leq E_r^i < 80$), znatan ($80 \leq E_r^i < 160$), visok ($160 \leq E_r^i < 320$) i veoma visok ($E_r^i \geq 320$) (Hakanson, 1979).

Tabela 6.5. Faktor toksičnog-odgovora (T_r^i)

Teški metali	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
T_r^i	10	30	2	5	40	5	5	1

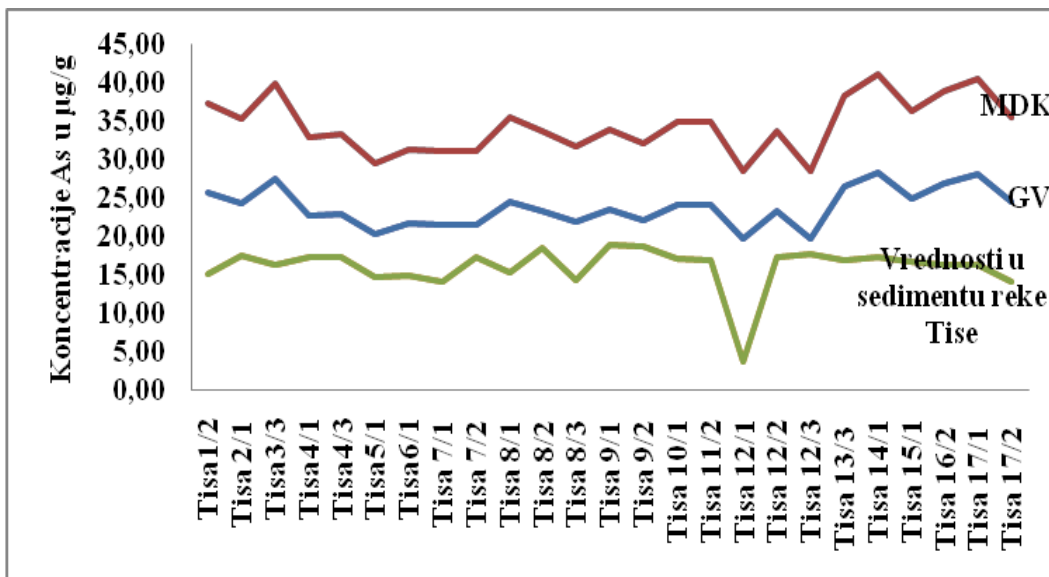
Indeks ekološkog rizika (engl. *Ecological Risk Index* (RI)) izračunava se prema sledećoj formuli:

$$RI = \sum E_r^i$$

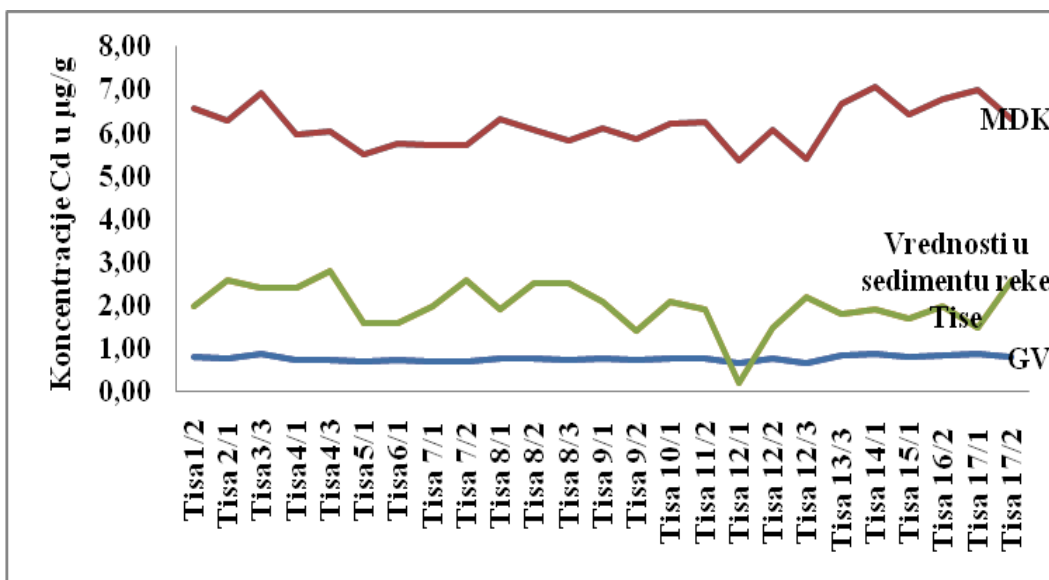
gde je: RI – indeks ekološkog rizika, a E_r^i – faktor rizika. Klasifikuje se na sledeći način: nizak ekološki rizik ($RI < 150$), umeren ($150 \leq RI < 300$), znatan ($300 \leq RI < 600$) i veoma visok ($RI \geq 600$) (Hakanson, 1979).

6.3. Rezultati i diskusija ispitivanja teških metala u ekosistemu reke Tise

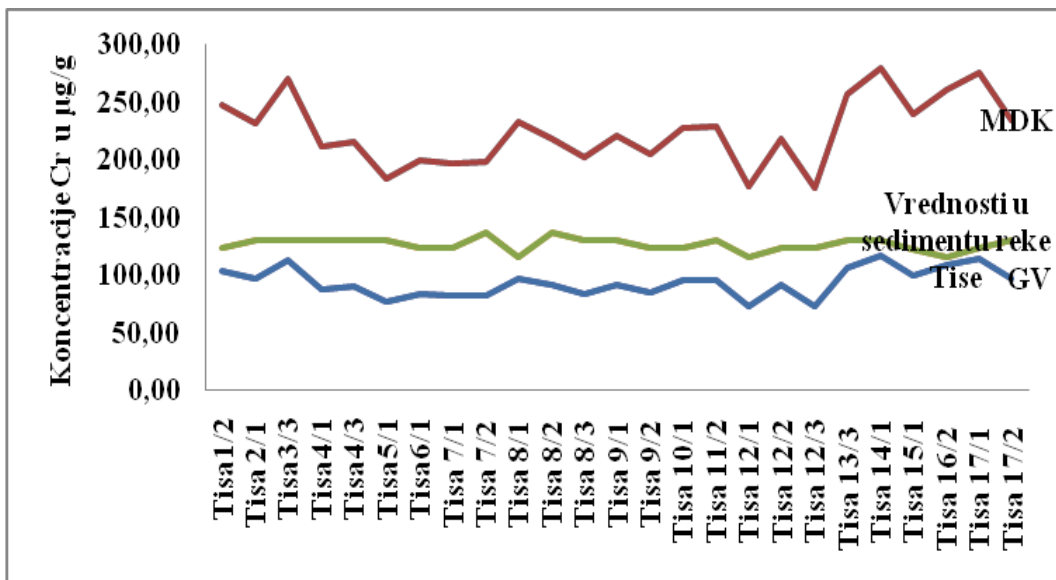
Poredeći dobijene rezultate sa Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (slike od 6.1. do 6.8), uočava se povećanje Ni u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK), osim za uzorke Tisa 3/3, Tisa 14/1, Tisa 17/1, čije su koncentracije ispod MDK. Koncentracije Zn i Cu iznad su graničnih vrednosti (GV), a za neke uzorke i iznad MDK (Cu – Tisa 7/2, Tisa 8/2, Tisa 9/2, Tisa 12/3; Zn – Tisa 4/1, Tisa 5/1, Tisa 7/2, Tisa 8/2, Tisa 12/3). Vrednosti za Cr i Cd u sedimentima Tise iznad su graničnih, a za As, Hg i Pb ispod.



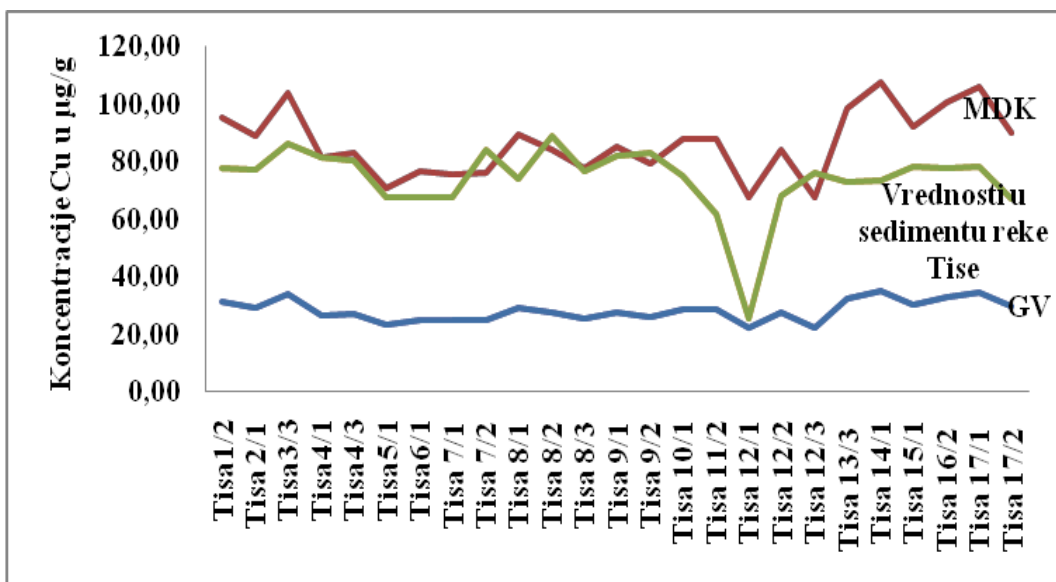
Slika 6.1. Koncentracije As u sedimentima reke Tise i granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija, GV – granična vrednost.



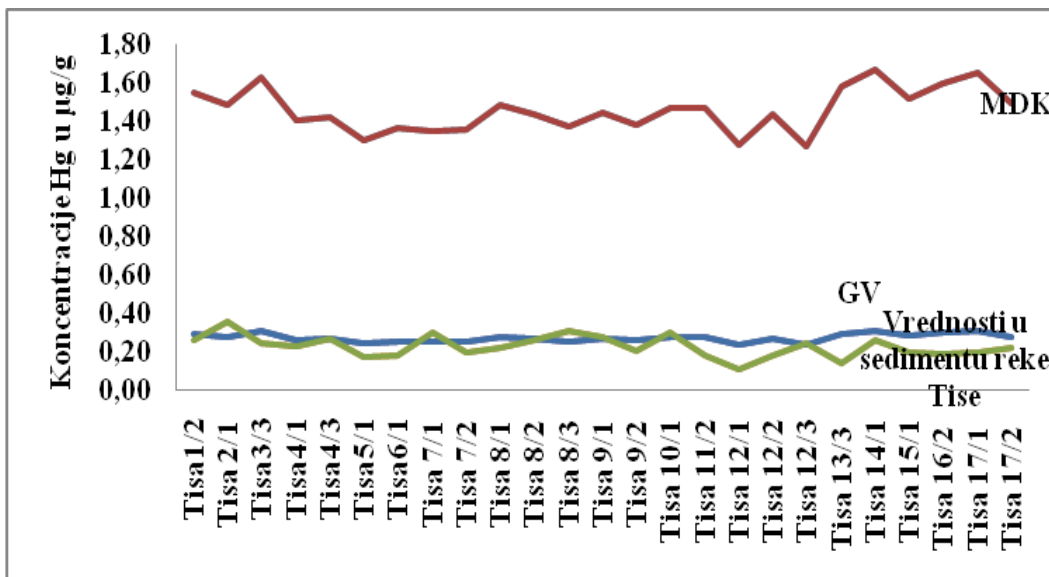
Slika 6.2. Koncentracije Cd u sedimentima reke Tise i granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija, GV – granična vrednost.



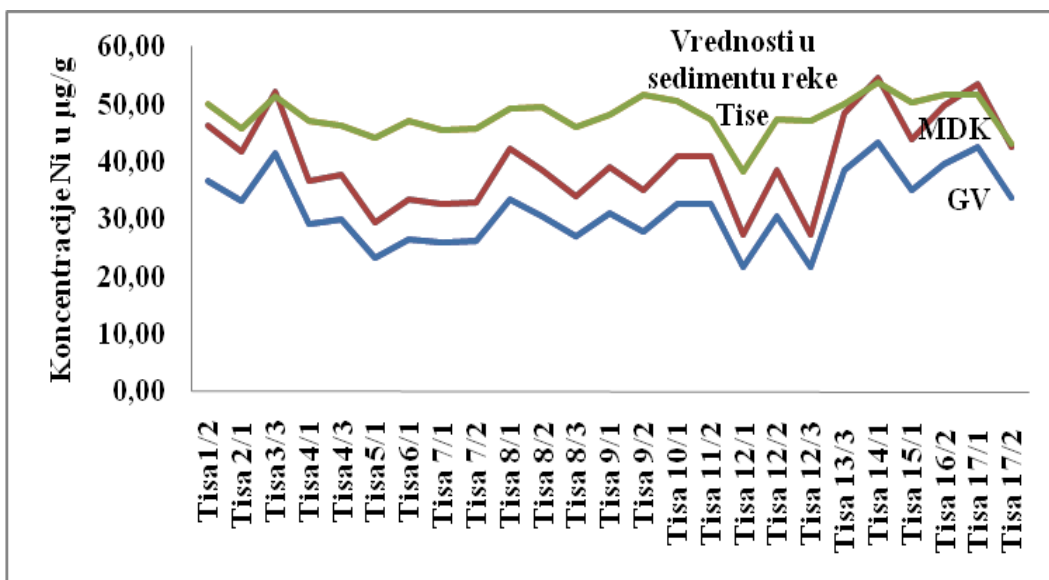
Slika 6.3. Koncentracije Cr u sedimentima reke Tise i granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija, GV – granična vrednost.



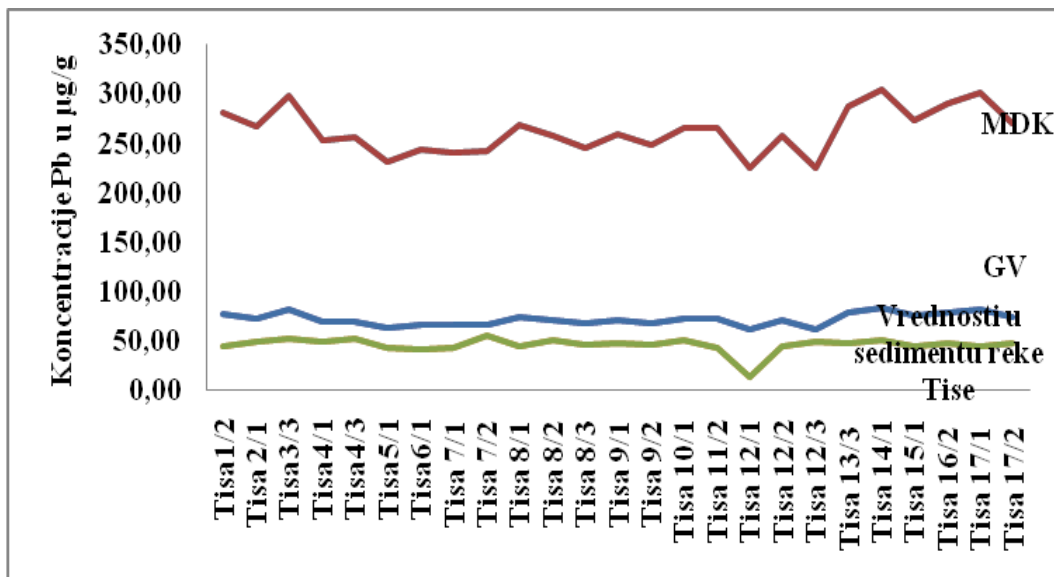
Slika 6.4. Koncentracije Cu u sedimentima reke Tise i granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija, GV – granična vrednost.



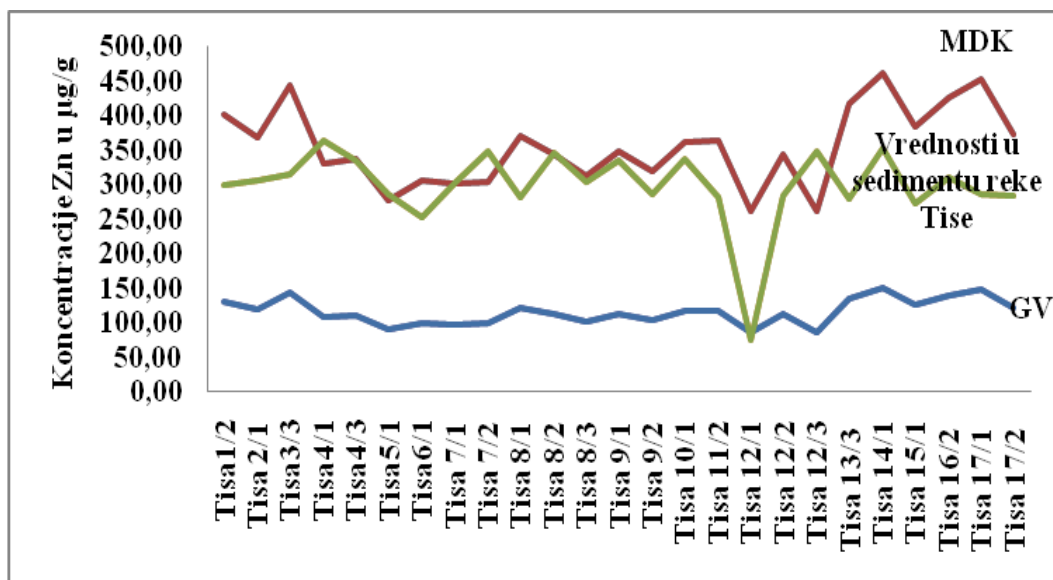
Slika 6.5. Koncentracije Hg u sedimentima reke Tise i granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija. GV – granična vrednost.



Slika 6.6. Koncentracije Ni u sedimentima reke Tise i granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija, GV –granična vrednost.



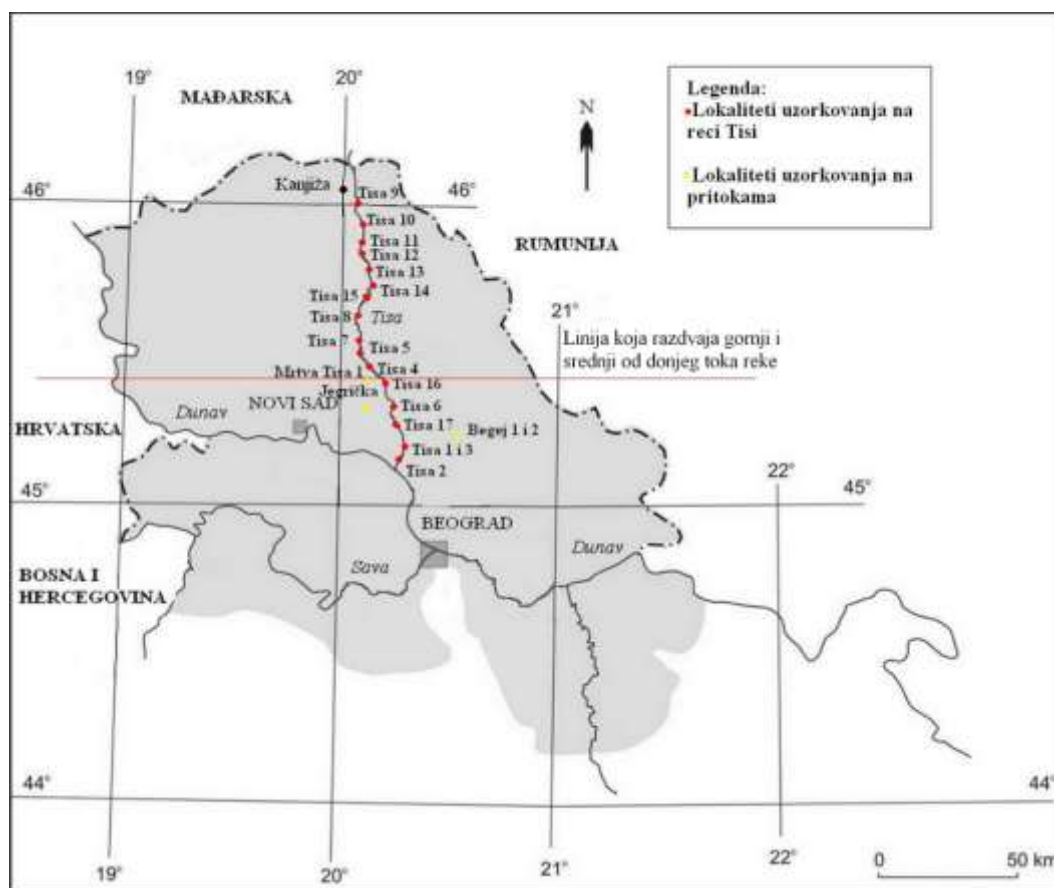
Slika 6.7. Koncentracije Pb u sedimentima reke Tise i granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija, GV –granična vrednost.



Slika 6.8. Koncentracije Zn u sedimentima reke Tise i granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. MDK – maksimalno dozvoljena koncentracija, GV –granična vrednost.

Uzorci u kojima su utvrđene koncentracije Cu i Zn iznad MDK uzeti su u gornjem i srednje toku reke, a oni sa koncentracijom Ni nižom od MDK – u donjem toku reke

(slika 6.9). Na slici 6.9. jasno je crvenom linijom odvojen gornji i srednji tok od donjeg toka reke.



Slika 3.9. Lokaliteti uzorkovanja savremenih sedimenata na reci Tisi i pritokama Begej i Jegrička sa označenom crvenom linijom koja razdvaja gornji i srednji tok od donjeg toka reke.

Izračunavanjem porekla teških metala u sedimentima reke Tise može se zaključiti da su koncentracije Cr i Ni u Tisi u većem procentu litogenog porekla, As i Hg i litogenog i antropogenog porekla, a koncentracije Cu, Pb, Zn i Cd u većem procentu antropogenog porekla (tabela 6.6).

Prema faktoru obogaćivanja koji je dobijen iz odnosa koncentracija teških metala u savremenim sedimentima Tise i referentnim uzorcima (sa većih dubina), koji nisu pod antropogenim uticajem dobijeno je da su koncentracije:

- As, Cu, Ni, Pb i Cr pod malim antropogenim uticajem ($EF < 3$),
- Hg pod malim i umerenim uticajem,
- Zn pod umerenim uticajem ($EF 3-5$) i
- Cd pod povećanim antropogenim uticajem ($EF 10-25$) (tabela 6.6).

Tabela 6.6. Faktor obogaćivanja i koncentracije metala litogenog i antropogenog porekla u uzorcima sedimenta iz reke Tise

Uzorak	As			Cd			Cr			Cu			Hg			Ni			Pb			Zn		
	EF	M _l	M _a	EF	M _l	M _a	EF	M _l	M _a	EF	M _l	M _a	EF	M _l	M _a	EF	M _l	M _a	EF	M _l	M _a	EF	M _l	M _a
Tisa 1/2	1,60	9,46	5,60	6,70	0,30	1,70	0,95	129,41	-6,80	2,75	28,17	49,30	2,61	0,10	0,16	1,11	45,09	4,70	2,26	19,71	24,80	3,58	83,62	215,00
Tisa 2/1	1,87	9,39	8,10	8,76	0,30	2,30	1,01	128,56	0,00	2,75	27,99	48,70	3,64	0,10	0,26	1,02	44,80	0,50	2,50	19,58	29,10	3,70	83,07	223,00
Tisa 3/3	1,64	10,02	6,90	7,59	0,32	2,10	0,95	137,11	0,00	2,88	29,85	57,80	2,37	0,11	0,15	1,07	47,78	6,00	2,48	20,88	32,00	3,56	88,59	231,00
Tisa 4/1	1,86	9,35	7,90	8,13	0,30	2,10	1,02	127,88	0,00	2,92	27,84	53,00	2,34	0,10	0,13	1,05	44,56	1,70	2,57	19,48	30,20	4,41	82,63	280,00
Tisa 4/3	1,83	9,46	7,80	9,38	0,30	2,50	1,00	129,41	0,00	2,85	28,17	51,90	2,71	0,10	0,17	1,03	45,09	1,10	2,63	19,71	32,10	4,01	83,62	251,00
Tisa 5/1	1,65	8,99	5,30	5,63	0,28	1,30	1,06	123,06	0,00	2,53	26,79	39,50	1,80	0,09	0,07	1,03	42,88	-1,20	2,33	18,74	23,80	3,61	79,51	203,00
Tisa 6/1	1,59	9,42	5,50	5,38	0,30	1,30	0,96	128,90	-6,80	2,41	28,06	39,40	1,82	0,10	0,08	1,05	44,92	1,90	2,14	19,63	22,20	3,04	83,29	169,00
Tisa 7/1	1,56	9,02	4,60	7,02	0,28	1,70	1,00	123,40	-6,80	2,53	26,86	39,60	3,16	0,09	0,20	1,06	43,00	0,20	2,27	18,79	22,90	3,78	79,73	217,00
Tisa 7/2	1,88	9,25	7,90	8,90	0,29	2,30	1,08	126,61	6,80	3,05	27,56	55,70	2,05	0,10	0,10	1,04	44,12	0,60	2,90	19,28	36,20	4,27	81,81	265,00
Tisa 8/1	1,61	9,50	5,80	6,33	0,30	1,60	0,89	130,00	-13,70	2,63	28,30	46,00	2,20	0,10	0,12	1,09	45,30	4,00	2,24	19,80	24,60	3,36	84,00	198,00
Tisa 8/2	1,99	9,30	9,00	8,52	0,29	2,20	1,08	127,21	6,80	3,21	27,69	60,60	2,66	0,10	0,16	1,12	44,33	4,30	2,60	19,37	30,60	4,21	82,20	262,00
Tisa 8/3	1,52	9,42	4,80	8,40	0,30	2,20	1,01	128,90	0,00	2,73	28,06	48,20	3,13	0,10	0,21	1,02	44,92	0,70	2,38	19,63	27,00	3,64	83,29	219,00
Tisa 9/1	1,99	9,55	9,50	6,96	0,30	1,80	0,99	130,68	0,00	2,88	28,45	53,70	2,79	0,10	0,18	1,06	45,54	2,80	2,44	19,90	28,70	3,98	84,44	252,00
Tisa 9/2	1,84	10,14	9,20	4,37	0,32	1,10	0,89	138,80	-6,80	2,74	30,22	54,60	1,97	0,11	0,11	1,07	48,37	6,40	2,17	21,14	26,00	3,20	89,69	203,00
Tisa 10/1	1,94	8,83	7,60	7,53	0,28	1,80	1,02	120,86	-6,80	2,86	26,31	47,00	3,23	0,09	0,20	1,20	42,11	5,20	2,77	18,41	31,10	4,32	78,09	253,00
Tisa 11/2	1,84	9,25	7,50	6,50	0,29	1,60	1,03	126,61	0,00	2,23	27,56	33,30	1,85	0,10	0,08	1,08	44,12	2,20	2,28	19,28	24,10	3,43	81,81	197,00
Tisa 12/2	1,82	9,54	7,90	4,98	0,30	1,20	0,94	130,51	-6,80	2,39	28,41	39,70	1,79	0,10	0,08	1,04	45,48	2,10	2,24	19,88	24,70	3,37	84,33	200,00
Tisa 12/3	1,94	9,17	8,30	7,60	0,29	1,90	0,98	125,43	-6,80	2,78	27,31	47,70	2,59	0,10	0,15	1,08	43,71	1,80	2,60	19,10	29,90	4,31	81,05	265,00
Tisa 13/3	1,73	9,74	7,40	5,85	0,31	1,50	0,98	133,30	0,00	2,51	29,02	44,60	1,37	0,10	0,04	1,08	46,45	4,90	2,33	20,30	27,50	3,24	86,13	195,00
Tisa 14/1	1,78	9,79	7,90	6,15	0,31	1,60	0,97	133,98	0,00	2,53	29,17	45,40	2,52	0,10	0,16	1,15	46,69	8,40	2,51	20,41	31,40	4,09	86,57	270,00
Tisa 15/1	1,70	9,86	7,30	5,46	0,31	1,40	0,91	134,99	-6,80	2,66	29,39	49,80	1,93	0,10	0,10	1,07	47,04	5,10	2,17	20,56	24,80	3,13	87,23	189,00
Tisa 16/2	1,69	9,64	6,80	6,57	0,30	1,70	0,88	131,95	-13,70	2,72	28,72	49,70	1,87	0,10	0,09	1,12	45,98	6,30	2,36	20,10	27,60	3,65	85,26	227,00
Tisa 17/1	1,64	9,96	6,80	4,77	0,31	1,20	0,90	136,26	-6,80	2,64	29,66	49,90	1,91	0,10	0,10	1,09	47,48	6,50	2,19	20,75	25,70	3,26	88,05	203,00
Tisa 17/2	1,53	9,22	4,60	8,93	0,29	2,30	1,03	126,19	0,00	2,45	27,47	39,00	2,27	0,10	0,12	0,98	43,97	-2,30	2,47	19,22	27,60	3,48	81,54	200,00

Napomena: EF – faktor obogaćivanja; ● EF < 3 mali antropogeni uticaj; ● EF 3–5 umeren antropogeni uticaj; ● EF 5–10 umereno povećan antropogeni uticaj;

M_l – koncentracija metala litogenog porekla; M_a – koncentracija metala antropogenog porekla.

Na osnovu faktora zagađenja (engl. *Contamination Factor* (C_f^i)): Ni u sedimentima reke Tise pokazuje nizak stepen zagađenja ($C_f^i < 1$), As, Cr, Cu, Hg i Pb – umeren stepen zagađenja ($1 < C_f^i < 3$), Zn – znatan stepen zagađenja ($3 < C_f^i < 6$) i Cd – od znatnog do jakog stepena zagađenja ($C_f^i > 6$) (tabela 6.7). Koncentracije As, Cu, Ni, Pb i Cr pod malim antropogenim su uticajem, Hg – pod malim i umerenim, Zn – pod umerenim, a Cd pod povećanim antropogenim uticajem.

Tabela 6.7. Faktor zagađenja sedimenata reke Tise teškim metalima

Uzorak	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	C_f^i	C_f^i	C_f^i	C_f^i	C_f^i	C_f^i	C_f^i	C_f^i
Tisa 1/2	1,59	6,67	1,00	2,74	2,60	0,88	2,25	3,56
Tisa 2/1	1,85	8,67	1,06	2,72	3,60	0,80	2,47	3,65
Tisa 3/3	1,73	8,00	1,06	3,04	2,50	0,90	2,62	3,75
Tisa 4/1	1,83	8,00	1,06	2,87	2,30	0,82	2,53	4,33
Tisa 4/3	1,82	9,33	1,06	2,83	2,70	0,81	2,62	3,99
Tisa 5/1	1,56	5,33	1,06	2,40	1,70	0,77	2,20	3,42
Tisa 6/1	1,58	5,33	1,00	2,39	1,80	0,83	2,12	3,01
Tisa 7/1	1,48	6,67	1,00	2,40	3,00	0,80	2,16	3,58
Tisa 7/2	1,83	8,67	1,11	2,97	2,00	0,81	2,83	4,15
Tisa 8/1	1,61	6,33	0,94	2,63	2,20	0,86	2,24	3,36
Tisa 8/2	1,95	8,33	1,11	3,14	2,60	0,87	2,55	4,12
Tisa 8/3	1,51	8,33	1,06	2,70	3,10	0,81	2,36	3,61
Tisa 9/1	2,00	7,00	1,06	2,90	2,80	0,84	2,45	4,00
Tisa 9/2	1,97	4,67	1,00	2,93	2,10	0,91	2,31	3,42
Tisa 10/1	1,80	7,00	1,00	2,66	3,00	0,89	2,57	4,01
Tisa 11/2	1,79	6,33	1,06	2,18	1,80	0,83	2,22	3,35
Tisa 12/2	1,83	5,00	1,00	2,40	1,80	0,83	2,25	3,38
Tisa 12/3	1,87	7,33	1,00	2,69	2,50	0,83	2,51	4,15
Tisa 13/3	1,78	6,00	1,06	2,58	1,40	0,88	2,39	3,32
Tisa 14/1	1,83	6,33	1,06	2,60	2,60	0,94	2,59	4,21
Tisa 15/1	1,77	5,67	1,00	2,76	2,00	0,88	2,25	3,25
Tisa 16/2	1,72	6,67	0,94	2,76	1,90	0,91	2,39	3,70
Tisa 17/1	1,72	5,00	1,00	2,76	2,00	0,91	2,30	3,42
Tisa 17/2	1,48	8,67	1,06	2,38	2,20	0,75	2,39	3,38

Faktor rizika (engl. *Risk Factor* (E_r^i)) u sedimentima Tise na svim lokalitetima nizak je za sve ispitane metale ($E_r^i < 40$), osim za Hg, koja pokazuje znatan ($80 \leq E_r^i < 160$), i Cd, koji pokazuje visok rizik ($160 \leq E_r^i < 320$) (tabela 6.8). Na osnovu indeksa ekološkog rizika (engl. *Ecological Risk Index* (RI)) može se zaključiti da teški metali u sedimentima Tise u zavisnosti od lokaliteta imaju umeren i znatan ekološki rizik ($150 \leq RI < 300$, $300 \leq RI < 600$) (tabela 6.9).

Tabela 6.8. Faktor rizika (E_r^i) i indeks ekološkog rizika (RI)

Uzorak	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	RI
	E_r^i	E_r^i	E_r^i	E_r^i	E_r^i	E_r^i	E_r^i	E_r^i	
Tisa 1/2	15,89	200,00	2,00	13,71	104,00	4,39	11,26	3,56	354,81
Tisa 2/1	18,53	260,00	2,11	13,60	144,00	4,02	12,35	3,65	458,26
Tisa 3/3	17,26	240,00	2,11	15,21	100,00	4,50	13,08	3,75	395,91
Tisa 4/1	18,32	240,00	2,11	14,36	92,00	4,12	12,63	4,33	387,87
Tisa 4/3	18,21	280,00	2,11	14,17	108,00	4,07	13,11	3,99	443,66
Tisa 5/1	15,58	160,00	2,11	11,98	68,00	3,87	11,01	3,42	275,97
Tisa 6/1	15,79	160,00	2,00	11,96	72,00	4,14	10,61	3,01	279,51
Tisa 7/1	14,84	200,00	2,00	12,00	120,00	3,99	10,78	3,58	367,19
Tisa 7/2	18,32	260,00	2,22	14,84	80,00	4,03	14,14	4,15	397,70
Tisa 8/1	16,11	190,00	1,89	13,13	88,00	4,32	11,21	3,36	328,02
Tisa 8/2	19,47	250,00	2,22	15,71	104,00	4,35	12,73	4,12	412,60
Tisa 8/3	15,05	250,00	2,11	13,52	124,00	4,04	11,82	3,61	424,15
Tisa 9/1	20,00	210,00	2,11	14,49	112,00	4,22	12,25	4,00	379,07
Tisa 9/2	19,68	140,00	2,00	14,65	84,00	4,54	11,57	3,42	279,86
Tisa 10/1	18,00	210,00	2,00	13,30	120,00	4,43	12,85	4,01	384,59
Tisa 11/2	17,89	190,00	2,11	10,88	72,00	4,17	11,09	3,35	311,49
Tisa 12/3	18,32	150,00	2,00	12,01	72,00	4,16	11,24	3,38	273,11
Tisa 13/3	18,74	220,00	2,00	13,43	100,00	4,13	12,55	4,15	375,00
Tisa 14/1	17,79	180,00	2,11	12,88	56,00	4,40	11,94	3,32	288,44
Tisa 15/1	18,32	190,00	2,11	13,02	104,00	4,71	12,93	4,21	349,30
Tisa 16/2	17,68	170,00	2,00	13,80	80,00	4,42	11,26	3,25	302,41
Tisa 17/1	17,16	200,00	1,89	13,78	76,00	4,53	11,97	3,70	329,03
Tisa 17/2	17,16	150,00	2,00	13,82	80,00	4,54	11,49	3,42	282,43

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa činjenicom da metali koji u sedimentu vode poreklo od raspadanja stena obično su vezani u formi hemijskih jedinjenja koja nisu lako biodostupna. Međutim, zagađujuće materije koje dospevaju u reke ljudskom aktivnošću slabije su vezane za sedimente rečnog dna, te su više dostupne za vodene organizme.

As je halkofilni element. Iako je dvadeseti po zastupljenosti element u Zemljinoj kori, on se praktično nalazi u niskim koncentracijama u sedimentima i zemljištu. Karakteriše ga prilično ujednačena raspodela u svim tipovima stena. Koncentracije su obično u intervalu od 0,5 do 2,5 $\mu\text{g/g}$.

Rasprostranjenost Cd u magmatskim i sedimentnim stenama ne prelazi 0,3 µg/g. Geohemijski je u vezi sa Zn i prati ga u procesima površinskog raspadanja. Predstavlja jedan od najtoksičnijih i najopasnijih elemenata za životnu sredinu (Agbaba *et al.*, 2008). U akvatičnim ekosistemima mnogo brže se akumulira u sedimentu nego u živim organizmima (Teodorović, 1999). Kod životinja u organizam može da dospe respiratornim putem i gastrointerstinalnim traktom. Najviše se deponuje u jetri, bubrezima, ali i u pankreasu, pljuvačnim žlezdama, srcu, mozgu i mrkom masnom tkivu (Vapa & Vapa, 1997). Sve biljke akumuliraju Cd, ali sa različitim afinitetom. Stepem akumulacije zavisi od vrste i varijeteta biljaka (Kastori *et al.*, 1997).

Cr predstavlja široko rasprostranjen metal (Teodorović, 1999). Najveći deo unetog Cr akumulira se u jetri, slezini i koštanoj srži (Vapa & Vapa, 1997; Teodorović, 1999). Za biljke nije neophodan element (Kastori, 1995). Odlikuju se malom sposobnošću akumuliranja Cr, a smatra se da one biljke koje poseduju sposobnost nakupljanja Fe akumuliraju i Cr (Kastori, 1995).

Sadržaj Cu u Zemljinoj kori niži je od nekih drugih biogenih teških metala. Spada u grupu halkofilnih elemenata i dvadestšesti je po zastupljenosti u zemljinoj kori. Ukupna količina u litosferi u proseku iznosi 55 µg/g. Najmanje ga sadrže kisele stene (granit i dr.) oko 30 µg/g, nešto više sedimentne oko 57 µg/g, a najviše bazne stene (bazalt i dr.) u proseku oko 140 µg/g (Kastori, 1990). Spada u neophodne mikroelemente. Esencijalna je komponenta čitavog niza metaloenzima (Hall *et al.*, 1997; Teodorović, 1999). Kod životinja kontinuirani unos u višku, dovodi do njegove akumulacije u jetri što prouzrokuje oštećenje njenih funkcija (Vapa & Vapa, 1997). Smatra se da do akumulacije Cu dolazi u trenutku kad se premaši ekskretorni kapacitet ćelija jetre. Biljke usvajaju male količine ovog elementa. Cu ima srednje izražen potencijal ka bioakumulaciji u biljkama. Sa povećanjem koncentracije u spoljašnjoj sredini intenzitet njegovog usvajanja i time nakupljanja u biljci naglo se povećava (Kastori, 1990).

Prema geohemijskim karakteristikama Hg je halkofilni element. Koncentracija u sedimentima, zemljištu i stenama je obično između 0,08 i 0,4 µg/g. Spada u veoma toksične elemente.

Udeo Ni u zemljinoj kori iznosi 0,01%. U sedimentnim stenama njegov sadržaj kreće se u intervalu od 5 do 90 µg/g. U prirodi koncentracije Ni u prvom redu zavise se od bogatstva matičnog supstrata i količine organske materije (Kastori, 1990).

Organska materija ima sposobnost da adsorbuje Ni usled čega je njegova visoka koncentracija upravo u uglju i nafti jer se nalazi kao centralni metal u porfirinu. Za životinje u malim koncentracijama je esencijalan, ali u koncentracijama većim od tolerantnih može da ispolji kancerogeno dejstvo (Kawanishi *et al.*, 2002). Intenzitet usvajanja Ni, samim tim i nakupljanja u biljkama, u prirodnim uslovima zavisi od njegove koncentracije u spoljašnjoj sredini kao i od pH vrednosti sredine.

Pb pripada grupi halkofilnih elemenata. Njegova prosečna koncentracija u Zemljinoj kori je 1,6 g/100 kg, što ga čini relativno retkim. Oslobađa se prirodnim procesima kao što su: radioaktivni raspad, vulkanska aktivnost, ispiranje stena (Teodorović, 1999). Sa jedne strane na distribuciju i sudbinu Pb u ekosistemima utiče veliki broj fizičkih i hemijskih faktora, dok sa druge strane na njegovu toksičnost i usvajanje od strane živog sveta najviše uticaja ima rastvorljivost i veličina čestica koje ga sadrže (Teodorović, 1999). U vodene ekosisteme dospeva putem suve i vlažne depozicije iz atmosfere i putem kanalizacionih i industrijskih uputa, kao i putem rasutih izvora zagađenja (spiranjem rudarskih kopova, autoputeva i obradivog zemljišta) (Teodorović, 1999). Vodene životinje Pb usvajaju dvojako: putem vode (apsorpcija preko kože, škrge i crevnog trakta) i putem hrane. Preko 90% neorganskog olova transportuje se eritricitima. Već kroz nekoliko minuta od usvajanja Pb se odlaže u meka tkiva, pre svih u jetru i bubrege. Kostu su trajno mesto njegovog deponovanja (Teodorović, 1999). U koštanom tkivu se akumulira oko 90% olova u odnosu na ceo organizam (Vapa & Vapa, 1997). Kod većine kičmenjaka, visoke koncentracije Pb u krvi, jetri i bubrezima ukazuju na skoro izlaganje i usvajanje Pb, dok visoke koncentracije u kostima govore o davnijem usvajanju. Zato se i može istaći da su kod starijih individua koncentracije Pb u kostima veće. Prema tome, ako je koncentracija veća u mekim tkivima nego u kostima individue, može se govoriti o akutnom trovanju, dok će u slučaju hroničnih trovanja koncentracija Pb biti veća u kostima (Teodorović, 1999). U metabolizmu biljaka ne igra značajnu ulogu (Kastori, 1997).

Prema geohemijskim karakteristikama Zn spada u grupu halkofilnih elemenata. U prirodi koncentracija zavisi od mineraloškog supstrata. Sadržaj ukupnog Zn u litosferi kreće se oko 80 µg/g. Kisele stene (granit i dr.) odlikuju se niskim sadržajem u proseku oko 60 µg/g, alkalne stene (bazalt i dr.) su bogatije i sadrže oko 130 µg/g, a u sedimentnim stenama nalazi se oko 80 µg/g. Spada u važne esencijalne oligoelemente i učestvuje u nizu metaboličkih reakcija (Vapa & Vapa, 1997; Teodorović, 1999; Landis & Yu, 2004).

Bioakumulacija Zn je intenzivnija kod životinja nego kod biljaka. Kod riba stepen bioakumulacije u mnogome zavisi od puta ekspozicije. Akumulira se u bubrezima, jetri i polnim žlezdama (Štajn *et al.*, 2007).

Na osnovu sprovedene analize varijanse utvrđena je statistički značajna razlika između sedimenata, trske i ribe u pogledu prosečne koncentracije teških metala ($F_{(2, 73)} = 25524,45$, $P = 0,00$). Naknadnom analizom za višestruka poređenja razlika aritmetičkih sredina (korišćen je Games-Howell *post hoc test* jer je Levinov test za ispitivanje homogenosti varijansi značajan) dobijeno je da se sedimenti statistički značajno razlikuju od trske i ribe u pogledu koncentracije teških metala (tabele od 6.9. do 6.17). Takođe, dobijeno je da su koncentracije Cd, Cr, Hg, Ni, Pb u trsci statistički značajno veće nego u ribi, izuzev Zn čija koncentracija u ribi je statistički značajno veće nego u trsci.

Tabela 6.9. Rezultati ANOVA-e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti teških metala u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	296612203,99	2	148306101,99	25524,45	0,00
Unutar grupa	424155,83	73	6810,35		
Ukupno	297036359,82	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Tabela 6.10. Rezultati ANOVA-e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti As u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	1030,16	2	515,08	844,71	0,00
Unutar grupa	44,51	73	0,61		
Ukupno	1074,67	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Tabela 6.11. Rezultati ANOVA–e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti Cd u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	17,82	2	8,91	133,01	0,00
Unutar grupa	4,89	73	0,07		
Ukupno	22,71	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Tabela 6.12. Rezultati ANOVA–e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti Cr u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	61570,54	2	30785,27	7060,72	0,00
Unutar grupa	318,28	73	4,36		
Ukupno	61888,83	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Tabela 6.13. Rezultati ANOVA–e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti Cu u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	18523,68	2	9261,84	271,51	0,00
Unutar grupa	2490,21	73	34,11		
Ukupno	21013,89	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Tabela 6.14. Rezultati ANOVA–e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti Hg u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	0,29	2	0,14	114,60	0,00
Unutar grupa	0,09	73	0,00		
Ukupno	0,38	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Tabela 6.15. Rezultati ANOVA–e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti Ni u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	8163,97	2	4081,98	4516,39	0,00
Unutar grupa	65,98	73	0,90		
Ukupno	8229,94	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Tabela 6.16. Rezultati ANOVA–e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti Pb u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	8938,32	2	4469,16	1306,27	0,00
Unutar grupa	249,75	73	3,42		
Ukupno	9188,07	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Tabela 6.17. Rezultati ANOVA–e – Ispitivanje koncentracije prosečne vrednosti Zn u sedimentu, trsci i ribi

Bioakumulacija	Suma kvadrata (SS)	df	Prosečni kvadrat (MS)	F	P <
Između grupa	1030,17	2	515,08	844,71	0,00
Unutar grupa	44,51	73	0,61		
Ukupno	1074,68	75			

Napomena: df – stepeni slobode, F – statistika, P < – statistička značajnost

Primarni izvor teških metala je geosfera pa su veće koncentracije teških metala u sedimentima u odnosu na ribu i trsku opravdane. Sa druge strane statistički značajna razlika u prosečnim vrednostima pojedinih metala u trsci u odnosu na ribe objašnjava se time da akvatične makrofite u svom tkivu mogu da akumuliraju znatne količine metala koje mogu ići i do 10^6 puta više u odnosu na njihove koncentracije u vodenom okruženju.

6.4. Zaključak ispitivanja teških metala u ekosistemu reke Tisi

Na osnovu rezultata u okviru ovog dela istraživanja može se izvesti nekoliko zaključaka.

- Koncentracije Ni u sedimentima Tise povećane su u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK), osim za uzorke Tisa 3/3, Tisa 14/1, Tisa 17/1, čije su vrednosti ispod MDK.
- Koncentracije Zn i Cu su iznad graničnih vrednosti (GV), a za neke uzorke i iznad MDK (Cu – Tisa 7/2, Tisa 8/2, Tisa 9/2, Tisa 12/13; Zn – Tisa 4/1, Tisa 5/1, Tisa 7/2, Tisa 8/2, Tisa 12/13).
- Vrednosti Cr i Cd u sedimentima su iznad, a As, Hg i Pb ispod GV.
- U sedimentima Tise koncentracije Cu i Pb su pod malim antropogenim uticajem, Hg pod srednjim, Zn pod umerenim i Cd pod povećanim antropogenim uticajem.
- Na osnovu faktora zagađenja Ni pokazuje nizak stepen; As, Cr, Cu, Hg i Pb umeren; Zn znatan i Cd od znatnog do jakog stepena zagađenja.
- Faktor rizika za sve ispitane metale u sedimentima na svim lokalitetima nizak je, osim za Hg, koja pokazuje znatan i Cd, koji pokazuje visok rizik.
- Na osnovu indeksa ekološkog rizika može se zaključiti da teški metali u sedimentima Tise u zavisnosti od lokaliteta imaju umeren i znatan ekološki rizik.
- U sedimentima je prosečna koncentracija teških metala statistički značajno viša nego u trsci i ribi.
- Prosečna koncentracija Cd, Cr, Hg, Ni i Pb statistički je značajno viša u trsci nego u ribi, dok je koncentracija Zn statistički značajno viša u ribi.

7. Zaključna razmatranja

Kako je istaknuto na samom početku ovog rada, značaj reka za ljude i celokupni živi svet veoma je velik i mnogostruk. Pored toga što predstavljaju stanište mnogih biljnih i životinjskih vrsta, reke imaju važnu ulogu i u raznim granama privrede. Veoma brz tehnološki razvoj dovodi do intenzivne eksploatacije i degradacije reka, usled čega dolazi do neprekidnog i nepovratnog uništavanja ovih prirodnih dobara. Sve to uslovljava degradiranost većine rečnih ekosistema usled zagađenja, preterane eksploatacije bioloških resursa i uništavanja priobalnih plavnih ekosistema. Paralelno sa narušavanjem kvaliteta vode dolazi i do intenzivnog narušavanja kvaliteta rečnih sedimenata. Klastični sedimenti nastaju raspadanjem starijih magmatskih, sedimentnih i metamorfni stena. Hemijski sastav u celini, kao i sadržaj teških metala u ovim sedimentima, zavisi od njihovog mineraloškog sastava. Međutim, materije koje antropogenim putem dospevaju u reke mogu se vezivati za fine čestice sedimenata rečnog dna. Sedimenti koji sadrže povećane koncentracije pojedinih materija nepovoljno utiču na živi svet akvatičnih ekosistema kroz lance ishrane, putem vode ili direktnog kontakta. Zbog svega navedenog danas se u svetu velika pažnja posvećuje ispitivanjima rečnih ekosistema. Zbog svojih karakteristika reka Tisa predstavlja veoma važan predmet istraživanja. Najduža je pritoka Dunava. Njen sliv je najveći podsliv Dunava, koji deli pet država. To je predeo bogatog biodiverziteta, sa mnoštvom vrsta kojih više nema u drugim predelima Evrope. Mnoge oblasti ovog regiona, uključujući prirodne rezervate i nacionalne parkove, predstavljaju važna ekološka dobra. Iako je Tisa bila predmet ranijih radova kako u svetu tako i kod nas, ovo istraživanje predstavlja nastavak prethodnih i osnovu za sva buduća istraživanja. U tom smislu ovim istraživanjem obuhvaćen je ekosistem reke Tise sa ciljem da se utvrde petrološko-geohemijske karakteristike savremenih sedimenata i njihov uticaj na živi svet reke. Da bi se dobila jasnija slika o stanju kvaliteta ovog akvatičnog ekosistema istraživanje je zasnovano na ispitivanju: strukturnih karakteristika, mineraloškog sastava, kao i geohemijskih karakteristika savremenih sedimenata, tipa i porekla organske supstance u njima na osnovu obilnosti i raspodele bioloških markera, te koncentracije metala u karakterističnoj biljnoj vrsti (trska) i ekosistemski različitim životinjskim (ribljim)

vrstama. Na osnovu postavljenih zadataka i cilja istraživanja u svakom segmentu rada izdvojilo se nekoliko zaključaka.

- Petrološko-geohemijskim ispitivanjem savremenih sedimenata Tise utvrđeno je sledeće:
 - rezultati granulometrijskih ispitivanja pokazali su da uzorci iz pritoka i donjeg toka reke pripadaju peskovito-glinovitim alevritima, uzorci iz srednjeg toka – glinovito-peskovitim alevritima, a iz gornjeg toka nalaze se na prelazu između peskovitih i glinovitih alevrita;
 - kvalitativnom i kvantitativnom analizom frakcija većih od 0,25 mm u ispitivanim sedimentima konstatovani su: organska materija, muskovit, agregatna zrna, cele ili fragmentirane ljuštore mekušaca i terigena komponenta;
 - kvalitativnom analizom lake frakcije konstatovani su: kvarc, odlomci stena, feldspati, muskovit, kalcit, fauna, organska materija i prevučena zrna;
 - kvalitativnom analizom teških frakcija konstatovani su metalni minerali: granat, amfibol, piroksen, epidot, staurolit, turmalin i biotit, kao minerali koji imaju magnetična svojstva, nemagnetični sastojci su: karbonati, rutil, cirkon, disten, apatit, coisit i odlomci stena;
 - sfen (titanit), leukoksen, hlorit i andaluzit su samo konstatovani u pojedinim probama;
 - u ispitivanim teškim frakcijama nisu uočeni sulfidi, bilo sveži bilo oksidisani, što je veoma važno istaći jer su oni glavni nosioci Pb, Zn, Cu, Cd, Hg, As;

- asocijacija minerala koju čine granat – amfibol – epidot – coisit – disten ukazuje na poreklo materijala sa metamorfita;
- u uzorcima sedimenata na svim ispitanim lokalitetima utvrđen je ujednačen sadržaj makroelemenata;
- prema trokomponentnom dijagramu halkofilni – litofilni – lantanoidi jasno je uočljivo pomeranje ispitivanih uzoraka ka roglju halkofilnih elemenata, čime se naglašava i ističe povišenje sadržaja ovih mikroelemenata u odnosu na referentne uzorke iz bušotina za koje se sa sigurnošću zna da su bez ikakvih antropogenih uticaja.
- Definisane sastava organske supstance savremenih sedimenata reke Tise i njenog porekla, kako u smislu biološkog izvora, tako i u smislu njene autohtonosti odnosno alohtonosti izvršeno je na osnovu raspodele biomarkera i izračunavanja specifičnih organsko-geohemijskih parametara iz njihove raspodele. Na osnovu sprovedenog istraživanja zaključeno je sledeće:
 - sadržaji ukupne i rastvorne organske supstance uniformni su u svim uzorcima;
 - svi uzorci imaju skoro identičnu raspodelu *n*-alkana, sterana, tricikličnih i pentacikličnih terpana, što ukazuje na isto poreklo organske materije;
 - maksimum *n*-alkana na *n*-C₂₇ ili na *n*-C₂₉ sa dominacijom neparnih članova u opsegu *n*-C₂₃ – *n*-C₃₅ ukazuje na prisustvo nezrele native organske materije terestrijalnog porekla;
 - na osnovu prisustva terpana i sterana u alkanskim frakcijama sedimenata sa raspodelama biolipidnih i geolipidnih stabilnijih izomera kakve se mogu naći u nafti, može se zaključiti da je u ispitivanim uzorcima prisutna i organska supstanca naftnog tipa.

- Dobar pokazatelj antropogenog uticaja u akvatičnom ekosistemu jesu geohemijske karakteristike sedimenta. Budući da on čini integralnu komponentu akvatičnih ekosistema, povećan antropogeni uticaj na rečni sediment direktno se odražava na živi svet reke. Na osnovu ispitivanja koncentracije metala u četiri ekosistemski različite vrste riba ustanovljeno je sledeće:
 - u različitim organima ribe iz reke Tise postoje razlike u prosečnoj vrednosti koncentracije metala, najviše su u jetri i škrigama, kao ciljnim organima akumulacije metala;
 - razlike u pogledu koncentracije metala javljaju se i kod ekosistemski različitih vrsta, više su u šaranu nego u deverici, kečigi i štuki, što se može objasniti njihovim načinom ishrane, šaran je omnivorna, deverika i kečiga bentivorne, a štuka je piscivorna vrsta;
 - kako je ovo istraživanje obuhvatilo vrste iz jednog vodotoka, a ispitivane vrste su mobilne, sasvim je razumljivo nepostojanje razlika u koncentraciji metala u ribi između pojedinih lokaliteta istog ekosistema;
 - poređenjem sa vrstama istog trofičkog nivoa i sa lokaliteta koji su po ekosistemskim karakteristikama slični Tisi konstatovane su povišene vrednosti Al i Ni u jetri, a As u škrigama kečige, As i Cu u jetri i škrigama šarana, Cu i Sr u jetri odnosno Al, Cu i Zn u škrigama štuke, te Cr i Cu u jetri i škrigama deverike.
- Ovim istraživanjem obuhvaćene su i koncentracije metala u trsci, pri čemu je konstatovano sledeće:
 - sprovedenom analizom varijanse potvrđena je statistički značajna razlika između različitih organa trske u prosečnoj vrednosti koncentracije metala, najviša je u rizomu, a najniža u stablu trske;

- na osnovu prosečne vrednosti koncentracija metala je najviša u trsci na 153. km rečnog toka, međutim, sprovedenom analizom varijanse nije potvrđena statistički značajna razlika u prosečnoj vrednosti koncentracija metala u trsci na četiri različita lokaliteta;
- koncentracije Cr u svim organima trske iznad su praga koncentracija koje su fitotoksične za biljke;
- Mn prelazi prag onih koncentracija koje su fitotoksične u rizomu na 3. i 153. km i u listovima na 3., 58. i 153. km rečnog toka;
- koncentracije Fe prelaze prag koncentracija koje su fitotoksične u rizomu na 153. km, a Ni u rizomu na 72. km rečnog toka.
- S obzirom na činjenicu da teški metali predstavljaju veliku grupu hemijskih elemenata koja prema živim organizmima i životnoj sredini ispoljava visoku toksičnost, u ovom radu poseban akcenat je stavljen na ispitivanje koncentracija teških metala As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, i Zn u savremenim sedimentima Tise, kako bi se procenio njihov ekološki rizik. Na osnovu rezultata u okviru ovog dela istraživanja došlo se do sledećih zaključaka:
 - na osnovu Uredbe o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje koncentracije Ni u sedimentima reke Tise su povećane u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK), osim za uzorke Tisa 3/3, Tisa 14/1, Tisa 17/1 čije su koncentracije ispod MDK;
 - koncentracije Zn i Cu su iznad graničnih vrednosti (GV), a za neke uzorke i iznad MDK (Cu – Tisa 7/2, Tisa 8/2, Tisa 9/2, Tisa 12/13; Zn – Tisa 4/1, Tisa 5/1, Tisa 7/2, Tisa 8/2, Tisa 12/13) dok su vrednosti Cr i Cd iznad, a As, Hg i Pb ispod GV;

- na osnovu izračunatog faktora obogaćivanja koncentracije Cu i Pb su pod malim antropogenim uticajem, Hg srednjim, Zn umerenim i Cd pod povećanim antropogenim uticajem;
- na osnovu izračunatog faktora zagađenja Ni u sedimentu Tise pokazuje nizak stepen zagađenja, As, Cr, Cu, Hg i Pb umeren, Zn znatan i Cd od znatnog do jakog stepena zagađenja;
- faktor rizika za sve ispitane metale u sedimentima na svim lokalitetima nizak je, osim za Hg, koja pokazuje znatan i Cd, koji pokazuje visok rizik;
- na osnovu indeksa ekološkog rizika može se zaključiti da teški metali u sedimentima Tise u zavisnosti od lokaliteta imaju umeren i znatan ekološki rizik;
- u sedimentu prosečna koncentracija teških metala statistički je značajno viša nego u trsci i ribi;
- koncentracije Cd, Cr, Hg, Ni i Pb su statistički značajno više u trsci nego u ribi, dok je koncentracija Zn statistički značajno viša u ribi.

Rezultati ovog istraživanja predstavljaju osnovu za dalja sveobuhvatnija istraživanja ne samo reke Tise već i drugih vodenih staništa i osnovu za eventualno preduzimanje odgovarajućih mera za unapređenje praćenja kvaliteta sedimenta i zaštitu akvatičnih ekosistema.

8. Literatura

- Agbaba, J., Ugarčina, S., Tričković, J., Dalmacija, M. (2008): Toksične supstance i njihov efekat, U: „Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi” (urednici: Dalmacija, B., Agbaba, J.), Prirodno–matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad, 140–182.
- Albers, P. H., Camardese, M. B. (1993): Effects of acidification on metal accumulation by aquatic plants and invertebrates, Constructed wetlands, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 959–967.
- Allen, S. E. (1989): *Chemical Analysis of Ecological Material*, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Arnekleiv, J. V., Størset, L. (1995): Downstream effects of mine drainage on benthos and fish in a Norwegian river – a comparison of the situation before and after river rehabilitation, *Journal of Geochemistry Exploration*, 52, 35–43.
- Baker, A. J. M., Reeves, R. D., Hajar, A. S. (1994): Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophytes *Thlaspi caerulescens* J. & C. Presl (Brassicaceae), *New Phytologist*, 127, 61–68.
- Balanson, S., Mal, T. (2005): Macrophytes as biomonitors of trace metals, In: Lehr, J. (ed.), *Water Encyclopedia: Water Quality and Resource Development*, Hoboken, John Wiley and Sons Inc.
- Batty, L. C., Younger, P. L. (2004): Growth of *Phragmites australis* (Cav.) Trinex Steudel in mine water treatment wetlands: effects of metal and nutrient uptake, *Environmental Pollution*, 132, 85–93.
- Begg, J., Lavigne, R., Veneman, P. (2001): Reed beds: constructed wetlands for municipal wastewater treatment plant sludge dewatering, *Water Science & Technology*, 44, 393–398.
- Bechtel, R. F., Sachsenhofer, I., Kolcon, R., Gratzner, A., Otto, W., Püttmann, B. (2002): Organic geochemistry of the Lower Miocene Oberdorf lignite (Styrian Basin, Austria): its relation to

- petrography, palynology and the palaeoenvironment, *International Journal of Coal Geology*, 31–57.
- Beltman, D. J., Clements, W. H., Lipton, J., Cacela, D. (1999): Benthic invertebrate metals exposure, accumulation, and community level effects downstream from a hard-rock mine site, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 299–307.
- Birch, G. A. (2003): Scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments, In: Woodcoffe, C. D., Furness R. A. (Eds.), *Coastal GIS 2003*, Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, Australia.
- Birstein, V. B., Bemis, W. E. (1997): How many species are there within the genus *Acipenser*?, *Environmental Biology of Fish*, 48, 157–163.
- Bishop, P. L., De Waters, J. (1988): *Biotechnology for Degradation of Toxic Chemicals in Hazardous Wastes*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ.
- Bonanno, G., La Giudice R. (2010): Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators, *Ecological Indicators*, 10, 639–645.
- Bonanno, G. (2011): Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) an biomonitoring applications, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, DOI:10.1016/j.ecoenv.2011.01.018.
- Borišev, M., Stanković, Ž. (2006): Makrofite Tise kao pokazatelj nutritivnog opterećenja, U: „Ekološko istraživanje Tisa 2005” (urednici: Pavić, D., Đorđević, A., Suđi, I., Milić-Đorđević, V., Vukov, D., Igić R), Tiski cvet, Novi Sad.
- Bragato, C., Brix, H., Malagoli, M. (2009): Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed, *Environmental Pollution*, 144, 967–975.
- Bray, E. E., Evans, E. D. (1961): Distribution on n-paraffins as a clue to recognition of source bed, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Bryan, G., Langston, W. J. (1992): Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom Estuaries: a review, *Environmental Pollution*, 76, 89–131.

- Bunn, S. E., Davies, P. M., Kellaway, D. M., Prosser, I. P. (1998): Influence of invasive macrophytes on channel morphology and hidrology in an open tropical lowland stream, and potential control by riparin shading, *Freshwater Biology*, 39, 171–178.
- Burke, D. J., Weis, J. S., Weis, P. (2000): Release of metals by the leaves of the salt marsh grasses *Spartina alterniflora* and *Phragmites australis*, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51, 153–159.
- Burrows, I. G., Whitton, B. A. (1983): Heavy metals in water, sediments and invertebrates from a metal-contaminated river free of organic pollution, *Hydrobiologia*, 106, 263 –273.
- Canli, M., Atli, G. (2003): The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterian fish species, *Environmental Pollution*, 121, 1, 129–136.
- Carpene, E., Gumiero, B., Fedrizzi, G., Serra, R. (1994): Race elements (Zn, Cu, Cd) in fish from rearing ponds of Emilia-Romagna region (Italy), *Science of the Total Environment*, 141, 139–146.
- Chaney, R. L. (1989): Toxic element accumulation in soils and crops: protecting soil fertility and agricultural food chains, In: Bar-Yosef, B., Barrow, N. J., Goldshmid (eds.), *Inorganic Contaminants in the Vadose Zone*, Springer-Verlag, Berlin.
- Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G., Allen, H. E. (1998): Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: Binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55, 2221–2243.
- Chen, C. Y., Folt, C. L. (2000): Bioaccumulation of arsenic and lead in a freshwater food web, *Environmental Science and Technology*, 34, 3878–3884.
- Clements, W. H. (1991): Community responses of stream organisms to heavy metals: a review of observational and experimental approaches, In: Newman, M. C., McIntosh, A. W. (eds.), *Metal ecotoxicology: concepts and applications*, Chelsea, Lewis Publishers.
- Čukić, Z. (2000): Kvalitet ambijentalnih voda, Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom: 85-94, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad.

- Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I. (2003): Upravljanje kvalitetom vode sa aspekta Okvirne direktive Evropske Unije o vodama, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad.
- Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I. (2004): Analiza vode-kontrola kvaliteta, tumačenje rezultata, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad.
- Dalmacija, B., Ugarčina, S., Petrović, O., Tamaš, Z. (2008): Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad.
- Davis, A., Ruby, M. V., Bergstrom, P. D. (1994): Factors controlling lead bioavailability in the Butte mining district, *Environmental Geochemistry and Health*, 147–157.
- Deb, S. C., Fukushima, T. (1999): Metals in aquatic ecosystems Mechanisms for uptake, accumulation and release, *International Environmental Studies*, 56, 385–393.
- Dekov, V. M., Araújo, F., Van Grieken, R., Subramanian, V. (1998): Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra Rivers (India), *Science of the Total Environment*, 212, 89–105.
- Demirezen, D., Aksoy, A., Uruc, K. (2007): Effect of population density on growth, biomass and nickel accumulation capacity of *Lemna gibba* (Lemnaceae), *Chemosphere*, 66, 553–557.
- Divan, Jr. A. M., De Oliveira, P. L., Perry, C. T., Atz, V. L., Azzarini-Rostirola, L. N., Raya-Rodriguez, M. T. (2009): Using wild plant species as indicators for the accumulation of emissions from a thermal power plant, Candiota, South Brazil, *Ecological Indicators*, 9, 1156–1162.
- Duman, F., Cicek, M., Sezen, G. (2007): Seasonal changes of metal accumulation and distribution in common club rush (*Schoenoplectus lacustris*) and common reed (*Phragmites australis*), *Ecotoxicology*, 16, 457–463.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C. J. (1996): Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1301–1321.

- Dural, M., Goksu, L. Z. M., Ozak, A. A., Derici, B. (2006): Bioaccumulation of some heavy metals in different tissues of *Dicentrarchus labrax* L. 1758, *Sparus aurata* L. 1758 and *Mugil cephalus* L. 1758 from the Camlik Lagoon of the eastern coast of Mediterranean (Turkey), *Environmental Monitoring and Assessment*, 118, 65–74.
- Dural, M., Goksu Ziya Lugal, M., Akif Ozak, A. (2007): Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon, *Food Chemistry*, 102, 415–421.
- Duquesne, S., Riddle, M., Schulz, R., Liess, M. (2000): Effects of contaminants in the Antarctic environment/potential of the gammarid amphipod crustacean *Paramorea walkeri* as a biological indicator for Antarctic ecosystems based on toxicity and bioaccumulation of copper and cadmium, *Aquatic Toxicology*, 49, 131–143.
- Dorđević, P., Jovanović, V., Cvetković, V. (1996): *Primenjena geologija*, Rudarsko geološki fakultet, Beograd.
- Ederli, L., Reale, L., Ferranti, F., Pasqualini, S. (2004): Responses induced by high concentration of cadmium in *Phragmites australis* roots, *Physiologia Plantarum*, 121, 66–74.
- Eisler, R. (1986): Chromium Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Cynoptic Review, U. C. Fish Wild, Biological Report, 85, 1–6.
- Ekpo, K, E., Asia, I. O., Amayo, K. O., Jegede, D. A. (2008): Determination of lead, cadmium and mercury in surrounding water and organs of some species of fish from Ikpoba river in Benin city, Nigeria, *International Journal of Physical Sciences*, 3, 11, 289–292.
- Elder, J. F., Collins, J. J. (1991): Freshwater molluscs as indicators of bioavailability and toxicity of metals in surface-water systems, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 122, 37–79.
- Erdogru, O., Erbilir, F. (2007): Heavy metal and trace elements in various fish samples from Sir Dam Lake, Kahramanmaraş, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 130, 373–379.
- Ergin, M., Saydam, C., Basturk, O., Erdem, E., Yoruk, R. (1991): Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the North-eastern Sea of Marmara, *Chemical Geology*, 91, 269–285.

- Fairbrother, A., Wenste, R., Sappington, K., Wood, W. (2007): Framework for Metals Risk Assessment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68, 145–227.
- Fernandez, L. G., Olalla, H. Y. (2000): Toxicity and bioaccumulation of lead and cadmium in marine protozoan communities, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 47, 266–276.
- Fleit, E., Lakatos, G. (2003): Accumulative heavy metal patterns in the sediment and biotic compartments of the Tisza watershed, *Toxicology Letters*, 140–141, 323–332.
- Folt, C. L., Chen, C. Y., Pickhardt, P. C. (2002): Using plankton food web variables as indicators for the accumulation of toxic metals in fish, In: Wilson, S. H., Suk, W. A. (eds.), *Biomarkers of environmentally associated disease*, New York, CRC Press.
- Forstner, U., Heise, S. (2006): Assessing and managing contaminated sediments: requirements data quality – from molecular to river basin scale, *Croatica Chemica Acta*, 79, 5–14.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J. (1995): A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin Rivers: erosion rates and continental crust composition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3469–3485.
- Garzanti, E., Vezzoli, G., Andò, S., Paparella, P., Clift, P. D. (2005): Petrology of Indus River sands: a key to interpret erosion history of the Western Himalayan Syntaxis, *Earth and Planetary Science Letters*, 229, 287–302.
- Gavrilović, L.J., Dukić, D. (2002): *Reke Srbije*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- Gerloff, G. C., Krombholz, P. H. (1966): Tissue analysis as a measure of nutrient availability for the growth of aquatic plants, *Limnology and Oceanography*, 11, 529–537.
- Giesy, J. P., Weiner, J. G. (1977): Frequency distribution of trace metal concentrations in five freshwater fishes, *Transactions of the American Fisheries Society*, 106, 393–403.
- Gobas, F., Morrison, H. A. (2000): Biocentration and biomagnification in the aquatic environment, In: Boethling, R. S., Mackay, D. (eds.) *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences*, Boca Raton, FL, USA: Lewis.

- Grubić, A., Obradović, J., Vasić, N. (1996): Sedimentologija, Univerzitet u Beogradu, Zavod za grafičku tehniku Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd.
- Gundacker, C. (2000): Comparison of heavy metal bioaccumulation in freshwater mollusks of urban river habitats in Vienna, *Environmental Pollution*, 110, 61–71.
- Hakanson L. (1979): An ecological risk index for aquatic pollution control of sediment ecological approach, *Water Research*, 14, 975–1000.
- Hall, L. W. Jr., Anderson, R. D., Kilian, J. V. (1997): Acute and chronic toxicity of copper to the estuarine copepod *Eurytemora affinis*: influence of organic complexation and speciation, *Chemosphere*, 35, 1567–1597.
- Handy, D. R., Eddy, B. F. (1989): Surface absorption of aluminium by gill tissue and body mucus of rainbow trout, *Salmo gairdnerii*, at the onset of episodic exposure, *Journal of Fish Biology*, 34, 865–874.
- Hardej, M., Ozimek, T. (2002): The effect of sewage sludge flooding on growth and morphometric parameters of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel, *Ecological Engineering*, 18, 343–350.
- Has-Schön, E., Bogut, I., Strelec, I. (2006): Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of River Neretva (Croatia), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50, 545–551.
- Heath, A. G. (1987): *Water Pollution and Fish Physiology*, CRC Press, Florida.
- Hepher, B., Pruginin, Y. (1981): *Commercial Fish Farming*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, USA.
- Hoffman, D. J., Rattner, B. A., Burton, Jr. G. A., Cairns, Jr. J. (2003): *Handbook of ecotoxicology*, 2nd edition, CRC Press LLC, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Idodo Umeh, G. (2002): *Pollution assessments of Olomoro water bodies using Physical, Chemical and Biological indices*, PhD Thesis, University of Benin, Benin City, Nigeria.
- Jablanović, M., Jakšić, P., Kosanović, K. (2003): *Uvod u ekotoksikologiju*, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Prištini.
- Jana, S. (1988): Accumulation of Hg and Cr by three aquatic species and subsequent changes in several physiological and biochemical plant parameters, *Water, Air and Soil Pollution*, 38, 105–109.

- Janković, D. (1983): Ishrana šarana (*Cyprinus carpio* L.) u Skadarskom jezeru, Crnogorska Akademija Nauka i Umjetnosti, Radovi sa simpozijuma Titograd.
- Jarić, I., Višnjić Jeftić, Ž., Cvijanović, G., Gačić, Z., Jovanović, Lj., Škorić, S., Lenhardt, M. (2011): Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of sterlet (*Acipenser ruthenus*) from the Danube River in Serbia by ICP–OES, *Microchemical Journal*, 98, 77–81.
- Jovančičević, B., Polić, P. (2000): *n*-Alkanes as a tool for estimation of the biodegradation of oil-type pollutants in alluvial sediments (Danube, Yugoslavia) (Article), *Fresenius Environmental Bulletin*, 9, 232–237.
- Jovančičević, B., Vrvic, M., Schwarzbauer, J., Wehner, H., Scheeder, G., Vitorović, D. (2007): Organic-geochemical differentiation of petroleum-type pollutants and study of their fate in Danube alluvial sediments and corresponding water (Pančevo Oil Refinery, Serbia), *Water, Air and Soil Pollution*, 183, 225–238.
- Kabata–Pendias, A. (2001): *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton.
- Kaplan, R. I., Galperin, Y., Lu, S., Lee, R. (1997): Forensic Environmental Geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time, *Organic Geochemistry*, 27, 289–299.
- Karadede, H., Unlu, L. (2000): Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Ataturk Dam Lake (Euphrates) Turkey, *Chemosphere*, 41, 1371–1376.
- Kastori, R. (1983): *Uloga elemenata u ishrani biljaka*, Matica srpska, Novi Sad.
- Kastori, R. (1990): *Neophodni mikroelementi, fiziološka uloga i značaj u biljnoj proizvodnji*, Naučna knjiga, Beograd.
- Kastori, R. (1995): *Zaštita agroekosistema*, Novi Sad.
- Kastori, R., Petrović, N., Maksimović–Arsenijević, I. (1997): *Teški metali i biljke*, U: „Teški metali u životnoj sredini” (urednik: Kastori, R.), Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
- Kawanishi, C., Hiraku, Y., Murata, M., Oikawa, C. (2002): *Free Radical Biology & Medicine*, 32, 214–217.
- Khaled, A. (2009): Trace metals in fish of economic interest from the west of Alexandria, Egypt, *Chemistry and Ecology*, 25, 229–246.

- Kidwell, J. M., Phillips, L. J., Birchard, G. F. (1995): Comparative analyses of contaminant levels in bottom feeding and predatory fish using the national contaminant biomonitoring program data, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 54, 919–923.
- Kovacs, M., Nyary, I., Toth, L. (1984): The microelement content of some submerged and floating aquatic plants, *Acta Botanica Hungarica*, 30, 173–185.
- Kukin, A., Hadžić, V. (1994): *Pedologija, Knjiga I, Agrogeologija*, Poljoprivredni fakultet, Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad.
- Kvenvolden, K. A. (1970): Evidence for transformation of normal fatty acids in sediments, In: Hobson, G. D., Speers, G. C. (eds.) *Advances in Organic Geochemistry*, Pergoman Press, Oxford.
- Lakatos, G., Fleit, E., Meszaros, I. (2003): Ecotoxicological studies and risk assessment on the cyanide contamination in Tisza river, *Toxicology Letters*, 333–342.
- Lakshmanan, R., Kesavan, K., Vijayanand, P., Rajaram, V., Rajagopal, S. (2009): Heavy metals accumulation in five commercially important fishes of Parangipettai, Southeast Coast of India, *Advance Journal of Food Science and Technology*, 1, 63–65.
- Landis, W. G., Yu, M. H. (2004): *Introduction to environmental ecotoxicology: impact of chemicals upon ecological systems*, 3rd edition, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, SAD.
- Laua, U. S., Mohameda, M., Tan Chi Yena, A., Su'utb, S. (1998): Accumulation of heavy metals in freshwater mollusks, *Science of the Total Environment*, 214, 113–121.
- Lesage, E., Rousseau, D. P. L., Meers, E., Tack, F. M. G., De Pauw, N. (2007): Accumulation of metals in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in Flanders, Belgium, *Science of the Total Environment*, 380, 102–115.
- Levine, S. N., Rudnick, D. T., Kelly, J. R., Morton, R. D., Buttel, L. A. (1990): Pollution dynamics as influenced by seagrass beds: experiments with tributyltin in *Thalassia* microcosms, *Marine Environmental Research*, 30, 297–322.

- Linde, A. R., Sanchez-Galan, S., Izquierdo, J. I., Arribas, P., Maranon, E., Garcya-Vazquez, E. (1998): Brown trout as biomonitor of heavy metal pollution: effect of age on the reliability of the assessment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 40, 120–125.
- Magnusson, K., Magnusson, M., Ostberg, P., Granberg, M., Tiselius, P. (2007): Bioaccumulation of 14C-PCB 101 and 14C-PBDE 99 in marine planktonic copepod *Calanus Finmarchicus* under different food regimes, *Marine Environmental Research*, 63, 67–81.
- Mariani, C. F., Pompeo, M. L. M. (2008): Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment – Rio Grande Reservoir, Brazil. *Journal of Soils and Sediments*, 8, 284–288.
- Mikac, N., Roje, V., Dautović, J., Cukrov, N., Kniewald, G. (2001): Raspodela metala i metaloida u sedimentu i vodi ušća rijeke Krke, *Zbornik radova rijeka Krka i Nacionalni park „Krka”*, 823–838.
- Miloradov-Vojinović, M., Đorđević, A., Miljanović, B., Novaković, A., Knežev, M., Stojančev, B. (2003): Nautičko ekološko istraživanje Tise 2002, *Tiski cvet*, Novi Sad.
- Moldowan, M. J., Seifert, K. W., Gallegos, J. E. (1985): Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source-rocks, *AAPG Bulletin*, 69, 1255–1268.
- Morales-Caselles, C., Kalman, J., Riba, I., DeIvalls, T. A. (2007): Comparing sediment quality in spanish littoral areas affected by acute (Prestige, 2002) and chronic (Bay of Algeciras) oil spills, *Environmental Pollution*, 146, 233–240.
- Newman, M. C., Unger, M. A. (2003): *Fundamentals of ecotoxicology*, 2nd edition, Lewis Publishers, Boca Raton, SAD.
- Nikolić, P. (1990): *Osnovi geologije i opšta geologija*, Naučna knjiga, Beograd.
- Nussey, G., Van Vuren, J. H. J., Du Preez, H. H. (2000): Bioaccumulation of Chromium, Manganese, Nickel and Lead in the Tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga, *Water SA - African Journals*, 26, 2, 269–284.

- Obermajer, M., Fowler, G. M., Snowdon, R. L. (1999): Epositional environment and oil generation in Ordovician source rocks from southwestern Ontario, Canada: Organic geochemical and petrological approach, AAPG Bulletin, 83, 1426–1453.
- Obradović, J., Vasić, N. (1988): Metode ispitivanja sedimentnih stena, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Ogbeibu, A. E., Ezeunara, P. U. (2002): Ecological impact of brewery effluent on the Ikpoba river using the fish communities as bioindicators, Journal of Aquatic Sciences, 17, 1, 35–44.
- Oguzie, F. A. (2003): Heavy metals in fish, water and effluents of lower, Ikpoba River in Benin City, Nigeria, Pak, Journal of Scientific & Industrial Research, 46, 156–160.
- Olivares–Rieunont, S., Lima, L., De la Rosa, D., Graham, W., Columbie, I., Santana, J. (2007): Water hyacinthes (*Eichhornia crassipes*) as indicators of heavy metal impact of a large landfill on the Almendares river near Havana, Cuba, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 79, 583–587.
- Osán, J., Kurunczi, S., Török, S., Grieken Van R. (2002): X-Ray analysis of riverbank sediment of the Tisza (Hungary): identification of particles from a mine pollution event Original Research Article, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 57, 413–422.
- Paasivirta, J. (1991): Chemical ecotoxicology, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, SAD.
- Pajević, S., Vučković, M., Stanković, Ž., Krstić, B., Kevrešan, Ž., Radulović, S. (2002): The content of some macronutrient and heavy metals in aquatic macrophytes of three ecosystems connected to the Danube in Yugoslavia, Archiv für Hydrobiologie, Supplement, 141, 73–83.
- Palaniappan, P. L. R. M., Karthikeyan, S. (2009): Bioaccumulation and depuration of chromium in the selected organs and whole body tissues of freshwater fish *Cirrhinus mrigala* individually and in binary solutions with nickel, Journal of Environmental Science, 21, 229–236.

- Pall, K., Rath, B., Janauer, G. A. (1996): Die Makrophyten in dynamischen und abgedammten Gewässersystemen der Kleinen Dchuttinsel (Donau-Flub-km 1848 bis 1806) in Ungarn (The macrophyte vegetation of the Szigrtkon flood plain waters, Hungary, river-km 1848-1806), *Limnology*, 26, 63–78.
- Paris Palacios, S., Biagianti Risbourg, S., Vernet, G. (2000): Biochemical and (ultra)structural hepatic perturbation of *Brachydanio rerio* (Teleostei, Cyprinidae) exposed to two sublethal concentrations of copper sulphate, *Aquatic Toxicology*, 50, 109–124.
- Pavić, D. (2006): Tisa, U: „Ekološko istraživanje Tisa 2005” (urednici: Pavić, D., Đorđević, A., Suđi, I., Milić-Đorđević, V., Vukov, D., Igić, R.), Tiski cvet, Novi Sad.
- Peters, K. E., Walters, J. M., Moldowan, J. M. (2005): *The Biomarker Guide, Vol. 2, Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Petrović, D. (1982): *Geomorfologija, Građevinska knjiga*, Beograd.
- Peverly, J. H., Surface, J. M., Wang, T. (1995): Growth and trace metal absorption by *Phragmites australis* in wetlands constructed for landfill leachate treatment, *Ecological Engineering*, 5, 21–35.
- Philp, R. P. (1985): *Fossil Fuel Biomarkers: Applications and Spectra, Methods in Geochemistry and Geophysics*, Elseier.
- Philippi, G. T. (1965): On the depth, time and mechanism of petroleum generation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29, 1021–1049.
- Piper, D. Z., Ludington, S., Duval, J. S., Taylor, H. E. (2006): Geochemistry of bed and suspended sediment in the Mississippi River system: provenance versus weathering and winnowing, *Science of the Total Environment*, 362, 179–204.
- Ploetz, D. M., Fitts, B. E., Rice, T. M. (2007): Differential accumulation of heavy metals in muscle and liver of a marine fish, (King Mackerel, *Scomberomorus cavalla* Cuvier) from the Northern Gulf of Mexico, USA, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 78, 124–127.

- Poleksić, V., Lenhardt, M., Jarić, I., Đorđević, D., Gacić, Z., Cvijanović, G., Rasković, B. (2010): Liver, gills and skin histopathology and heavy metal content of Danube sterlet (*Acipenser ruthenus* Linnaeus, 1758), *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, 515–521.
- Prohić, M., Juračić, M. (1989): Heavy metal sin sediment – problems concerning determination of the anthropogenic influence, *Studi in the Krka river estuary, Eastern Adriatic Coast, Yugoslavia, Environmental Geology and Water Sciences*, 13, 145-151.
- Rand, G. M., Wells, P. G., McCarty, L. C. (1995): Introduction to aquatic toxicology in *Fundamental of aquatic toxicology – Effects, environmental fate, risk assessment*, (Rand, G. M. Ed.) 2nd Edition, Taylor & Francis, Washington, SAD.
- Radke, M., Schafer, R. G., Leythaeuser, D. I., Teichmüller, M. (1980): Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1787–1800.
- Radulović, S., Teodorović, I. (2011): *Ekologija i monitoring kopnenih voda, Metodološki priručnik*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- Rao, L. M., Padmaja, G. (2000): Bioaccumulation of heavy metals in *M. cyprinoids* from the harbor waters of Visakhapatnam, *Bulletin of Pure and Applied Science*, 19, 77–85.
- Ravera, O. (2001): Monitoring of the aquatic environment by species accumulator of pollutants, In: Ravera, O. (ed.), *Scientific and legal aspects of biological monitoring in freshwater*, *Journal of Limnology*.
- Roos, M. S. (1994): Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems, In: Ross, M. S. (Ed.), *Toxic Metals in Soil-Plant System*, John Wiley, Chichester.
- Samecka-Cymerman, A., Kempers, J. (2001): Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former open cut brown coal mines) differing in stage of acidification, *The Science of the Total Environment*, 281, 87-98.

- Schierup, H. H., Larsen, V. J. (1981): Macrophyte cycling of zinc, copper, lead and cadmium in the littoral zone of a polluted and non-polluted lake, I. Availability, uptake and translocation of heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. Aquatic Botany, 11, 197–210.
- Schiffman, H. R. (1961): A perfusion study of the movement of strontium across the gills of rainbow trout (*Salmo gairdnerii*), The Biological Bulletin, 110–117.
- Schropp, S. J., Lewis, F. G., Windom, H. L., Ryan, J. D., Calder, F. D., Burney, L. C. (1990): Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminium as a reference element, Estuaries, 13, 227–235.
- Seshan, B. R. R., Natesan, U., Deepthi, K. (2010): Geochemical and statistical approach for evaluation of heavy metal pollution in core sediments in southeast coast of India, International Journal of Environmental Science and Technology, 7, 291-306.
- Shinn, C., Dauba, F., Grenouillet, G., Guenard, G., Lek, S. (2009): Temporal variation of heavy metal contamination in fish of the river Lot in southern France, Ecotoxicology and Environmental Safety, 72, 1957–1965.
- Siedlecka, A., Tukendorf, A., Skorzynska-Polit, E., Maksymiec, W., Wojcik, M., Baszynski, T. (2001): Angiosperms (Asteraceae, Convolvulaceae, Fabaceae and Poaceae; other than Brassicaceae), In: Prasad, M. N. V. (ed.), Metals in the Environment Analysis by Biodiversity Marcel Dekker, Inc., New York.
- Simonović, P. (2001): Ribe Srbije, NNK International, Zavod za zaštitu prirode Srbije, Biološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Skoric, S., Visnjic-Jeftic, Z., Jaric, I., Djikanovic, V., Mickovic, B., Nikcevic, M., Lenhardt, M. (2012): Accumulation of 20 elements in great cormorant (*Phalacrocorax carbo*) and its main prey, common carp (*Cyprinus carpio*) and Prussian carp (*Carassius gibelio*), Ecotoxicology and Environmental Safety, 80, 244-251.
- Službeni glasnik Republike Srbije (2010): Zakon o vodama, „Sl. glasnik RS, br. 30/10”.
- Službeni glasnik Republike Srbije (2012): Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, „Sl. glasnik RS, br. 50/12”.

- Smith, S., Chen, M. H., Bailey, R. G., Williams, W. P. (1996): Concentration and distribution of copper and cadmium in water, sediments, detritus, plants and animals in a hardwater lowland river, *Hydrobiologia*, 341, 71–80.
- Stanković, Ž., Pajević, S., Vučković, M., Stojanović, S. (2000): Concentrations of trace metals in dominant aquatic plants of Lake Provala (Vojvodina, Yugoslavia), *Biologia Plantarum*, 43, 583–585.
- St-Cyr, L., Campbell, P. G. C., Guertin, K. (1994): Evaluation of the role of submerged plant beds in the metal budget of a fluvial lake, *Hidrobiologia*, 291, 141-156.
- Stojanović, K., Šajnović, A., Sabo, T., Golovko, A., Jovančičević, B. (2010): Pyrolysis and Catalyzed Pyrolysis in the Investigation of a Neogene Shale Potential from Valjevo-Mionica Basin, Serbia (Article), *Energy & Fuels*, 24, 4357–4368.
- Stojanović, K. Geohemija i zagađivači zemljišta, literatura sa predavanja.
- Stoltz, E., Greger, M. (2002): Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings, *Environmental and Experimental Botany*, 47, 271-280.
- Storelli, M. M., Marcotrigiano, O. G. (2004): Interspecific variation in total arsenic body concentrations in elasmobranch fish from the Mediterranean Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 48, 1145–1167.
- Storelli, M. M., Barone, G., Storelli, A., Marcotrigiano, O. G. (2006): Trace metals in tissues of Mugilids (*Mugil auratus*, *Mugil capito* and *Mugil labrosus*) from the Mediterranean Sea, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 77, 43–50.
- Suzuki, T., Moriyama, K., Kurihara, Y. (1989): Distribution of heavy metals in a reed marsh on a riverbank in Japan, *Aquatic Botany*, 35, 121-127.
- Szymanowska, A., Samecka-Cymerman, A., Kempers, A. (1999): Heavy metals in three lakes in West Poland, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 43, 21-29.
- Šparica, M. (2012): Geokemijsko frakcioniranje i mobilnost olova(II) u onečišćenim tlima, Magistarska teza, Institut za geološka istraživanja, Zagreb.
- Štajn, A., Žikić, R., Saičić, Z. (2007): Ekofiziologija i ekotoksikologija. Prirodno–matematički fakultet Kragujevac, Institut za biološka istraživanja „Siniša Stanković“, Beograd.

- Teodorović, I. (1999): Naselje riba kao bioindikator opterećenja hidroekosistema metalima, mogućnost klasifikacije voda na osnovu monitoringa sadržaja mikropolutanata u pojedinim tkivima i organima riba, Magistarska teza, Univerzitet u Novom Sadu, CIMSI, Inženjerstvo za zaštitu životne sredine, grupa Zaštita voda.
- Teodorović, I. (2001): Indeks metalozagađenja, Zadužbina Andrejević, Beograd.
- Timmermans, K. R., Van Hattum, B., Kraak, M. H. S., Davids, C. (1989): Trace metals in a littoral food web: concentrations in organisms, sediment and water, *Science of the Total Environment*, 87/88, 477–494.
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984): *Coal and Its Relation to Oil and Gas – Petroleum Formation and Occurrence*, Second Revised and Enlarged Edition, Springer – Verlag, Berlin.
- Tričković, J. (2003): Sediment. Metode karakterizacije sedimenta, U: „Upravljanje kvalitetom vode sa aspekta Okvirne Direktive Evropske Unije o Vodama”. (urednici: Dalmacija, B. i Ivančev-Tumbas, I.), Univerzitet u Novom Sadu, Departman za hemiju, Katedra za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine.
- USEPA 2004: *The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States*, National Quality Survey, Second Edition, EPA 823-R-04-07, Environmental Protection Agency, Office of Water: 280, Washington, DC.
- Uysal, K., Köse, E., Bülbül, M., Dönmez, M., Erdoğan, Y., Koyun, M., Ömeroğlu, Ç., Özmal, F. (2009): The comparison of heavy metal accumulation ratios of some fish species in Enne Dame Lake (Kütahya/Turkey), *Environmental Monitoring and Assessment*, 157, 355–362.
- Van Hattum, B., Timmermans, K., Govers, H. A. (1991): Abiotic and biotic factors influencing in situ trace metal levels in macro-invertebrates in freshwater ecosystems, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 175–292.
- Vapa, M., Vapa, L.J. (1997): Teški metali i životinjski svet, U: *Teški metali u životnoj sredini* (urednik: Kastori, R.), Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
- Vijver, M., Spijker, J., Vink, J., Posthuma, L. (2008): Determining metal origins and availability in fluvial deposits by analysis of geochemical baselines and solid-solution partitioning measurements and modelling, *Environmental Pollution*, 156, 832–839.

- Villares, R., Puente, X., Carballeira, A. (2003): Heavy metals In Sandy Sediments Of The Rías Baixas (Nw Spain) Rubén Villares, *Environmental Monitoring and Assessment*, 83, 129–144.
- Vinodhini, R., Narayanan, M. (2008): Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp), *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5, 179–182.
- Višnjić-Jeftić, Z., Jarić, I., Jovanović, LJ., Škoric, S., Smederevac Lalić, M., Nikčević, M., Lenhardt, M. (2010): Heavy metal and trace element accumulation in muscle, liver and gills of the Pontic shad (*Alosa immaculata* Bennet 1835) from the Danube River (Serbia), *Microchemical Journal*, 95, 341–344.
- Vitorović, D., Jovančičević, B. (2005): *Osnovi organske geochemije*, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Voigt, H. R. (2004): Concentrations of mercury (Hg) and cadmium (Cd), and the condition of some coastal Baltic fishes, *Environmentalica Fennica*, 21, 26–34.
- Vujanović, D., Plamenac, Z., Razić, S., Simonović, P. (2001): Toxic metals speciation in river Tisza, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 2, 849–854.
- Vymazal, J., Svehla, J., Kropfelova, L., Chrastny, V. (2007): Trace metals in *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea* growing in constructed and natural wetlands, *Science of the Total Environment*, 380, 154–162.
- Wang, W., Gorsuch, J. W., Hughes, J. S. (1997): *Plants for Environmental Studies*, CRC Press, New York.
- Wang, Z., Fingas M., Page, D. S. (1999): Oil Spill Identification, *Journal of Chromatography A*, 843, 369–411.
- Ward, T. J. (1987): Temporal variation of metals in the seagrass *Posidonia australis* and its potential as a sentinel accumulator near a lead smelter, *Marine Biology*, 95, 315–321.
- WFD (2000): Water Framework Directive (WFD), Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy, (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1).
- Weis, J. S., Glover, T., Weis, P. (2004): Interactions of metals affect their distribution in tissues of *Phragmites australis*, *Environmental Pollution*, 131, 409–415.

- Welsh, R. P. F., Denny, P. (1980): The uptake of lead and copper by submerged aquatic macrophytes in two English lakes, *Journal of Ecology*, 68, 443–455.
- Westlake, D. F. (1975): Primary production of freshwater macrophytes, In: Cooper, J. P. (ed.) *Photosynthesis and Productivity in Different Environments*, Cambridge University Press, Great Britani.
- Windham, L., Weis, J., Weis, P. (2003): Uptake and distribution of metals in two dominant salt marsh macrophytes, *Spartina alterniflora* (cordgrass) and *Phragmites australis* (common reed), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56, 63-72.
- Woelfl, S., Mages, M., Óvári, M., Geller, W. (2006): Determination of heavy metals in macrozoobenthos from the rivers Tisza and Szamos by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 1153–1157.
- Yurukova, L., Kochev, H. (1996): Heavy metal concentrations in main macro-phytes from the Srebarna Lake along the Danube (Bulgaria), 31. Konferenz der IAD, Baja - Ungarn, Wissenschaftliche Referate, *Limnologische Berichte Donau*, Band I, 195–200.
- Zwolsman, J. J. G., Berger, G. W., Van Eck, G. T. M. (1993): Sediment accumulation rates, historical input, post depositional mobility and retention of major elements and trace metals in salt marsh sediments of the Scheldt estuary, SW Netherlands, *Marine Chemistry*, 44, 73–94.
- Ye, Z., Wong, M., Baker, A., Willis, A. (1998): Comparison of biomass and metal uptake between two populations of *phragmites australis* grown in flooded and dry conditions, *Annals of Botany*, 82, 83-87.

Biografija autora



Snežana R. Štrbac, rođena je 2. oktobra 1979. godine u Novom Sadu. Osnovnu i Srednju medicinsku školu završila je u Novom Sadu sa odličnim uspehom. Prirodno–matematički fakultet u Novom Sadu, smer diplomirani ekolog za zaštitu životne sredine upisala je školske 1998/99. godine i diplomirala 12. maja 2004. sa prosečnom ocenom 9,10. Diplomski rad pod naslovom „Neke antropološke karakteristike dece predškolskog uzrasta u Novom Sadu” odbranila je sa ocenom 10. Magistarske studije iz Metodike nastave biologije na Prirodno–matematičkom fakultetu u Novom Sadu, upisala je školske 2005/2006. godine. Položila je sve ispite predviđene Nastavnim planom i programom ovih studija sa prosečnom ocenom 9,83. Magistarsku tezu pod nazivom „Ekologija u sistemu predškolskog vaspitanja i obrazovanja” odbranila je 2009. godine. Na Studijama pri Univerzitetu, Univerziteta u Beogradu prijavila je doktorsku disertaciju pod nazivom „Sadržaj i mobilnost teških metala i organskih jedinjenja u ekosistemu reke Tise” 2010. godine.

Od 2008. godine zaposlena je na Fakultetu zaštite životne sredine.

Do sada je publikovala 3 rada u časopisima od međunarodnog značaja i jedan rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja. Učestvovala je na nekoliko međunarodnih i nacionalnih naučnih skupova, gde je saopštavala rezultate svojih istraživanja.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Snežana Štrbac

broj upisa _____

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

„Sadržaj i mobilnost teških metala i organskih jedinjenja u ekosistemu reke Tise”

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 2014. godina

Snežana Štrbac

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Snežana Štrbac

Broj upisa _____

Studijski program _____

Naslov rada „Sadržaj i mobilnost teških metala i organskih jedinjenja u ekosistemu reke Tise”

Mentor prof. dr Predrag Simonović, prof. dr Branimir Jovančičević

Potpisani-a _____ Snežana Štrbac

izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 2014. godina

Snežana Štrbac

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

„Sadržaj i mobilnost teških metala i organskih jedinjenja u ekosistemu reke Tise”

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____ 2014. godina _____

Snežana Štrbac

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.