

***Zagađenje sedimenta kanala
Begej – metali, radioaktivnost i
procena toksičnosti***



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Environment International 32 (2006) 606–615

ENVIRONMENT
INTERNATIONAL

www.elsevier.com/locate/envint

Pollution of the Begej Canal sediment-metals, radioactivity and toxicity assessment

B. Dalmacija^a, M. Prica^{b,*}, I. Ivancev-Tumbas^a, A. van der Kooij^c, S. Roncevic^a,
D. Krcmar^a, I. Bikit^d, I. Teodorovic^e

^a Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3, 21000 Novi Sad, Serbia and Montenegro

^b Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 6, 21000 Novi Sad, Serbia and Montenegro

^c DHV Environment and Transportation, Laan 1914 no.35, 3818 Amersfoort, Netherlands

^d Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 2, 21000 Novi Sad, Serbia and Montenegro

^e Department for Biology and Ecology, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3, 21000 Novi Sad, Serbia and Montenegro

Received 2 September 2005; accepted 24 January 2006

Available online 9 March 2006

- Procena zagađenja metalima i radioaktivnosti sedimenta kanala Begej na osnovu različitih kriterijuma:
 - holandskih
 - kanadskih
 - USEPA
 - testova toksičnosti
 - odnosa simultano ekstrahovanih metala i kiselih isparljivih sulfida.
 - radioaktivnosti
- Zaključci bazirani na različitim kriterijumima kvaliteta sedimenta su ponekad kontradiktorni.
- Aspekt radioaktivnosti može biti značajan u ispitivanjima kvaliteta sedimenta.

- Kanal Begej (rumunski naziv je "Bega") se nalazi u Autonomnoj Pokrajini (AP) Vojvodini, u severo-istočnom delu Republike Srbije.
- 120 km (45 km - Rumunija, 75 km – Srbija). Kanal započinje kod Temišvara i nastavlja se sve do reke Tise.
- 32,26 km i proteže se od granice između Rumunije i Srbije do ustave i prevodnice Klek.
- Prosečna dubina - 2,5 m, širina - 30 m i protok/propusnost od 10 do 25 m³/s.

- Tokom proteklih vekova (od 1760. godine) Kanal Begej važan plovni put između reke Dunav u Vojvodini, u severo-istočnom delu Republike Srbije, i grada Temišvara u okrugu Tamiš, Rumunija.
- Godine 1958., zbog političke i ekonomske situacije u regionu, Kanal Begej zatvoren za plovidbu - ozbiljno pogoršanje stanja životne sredine (kvalitet vode i sedimenta).

- Trenutno su voda i sediment zagađeni.
- Posledica naglog razvoja industrije i poljoprivrede u Temišvaru i rumunskom delu Banata nakon 1945. godine.
- Nedovoljna izgradnja adekvatnih postrojenja za preradu otpadnih voda

- Trenutno se srpski deo Kanala Begej koristi uglavnom kao kanal za ispuštanje (neprerađenih) otpadnih voda iz domaćinstava i industrije i sakupljanje viška vode za odvodnjavanje sa pribrežnog zemljišta tokom perioda jakih/velikih kiša.

- Kanal Begej nosi znatne količine sedimenta.
- Veliki deo ulazi u Kanal u Rumuniji preko pritoka iz brdovitih krajeva koji se nalaze na istoku rečnog sliva.
- Količina sedimenta:
 - količine padavina i
 - erozije u slivnom području.
- U poređenju sa pritokama proticaj je relativno spor.
- Sediment koji se unosi u Kanal preko brzih pritoka taloži se u sporijem delu Kanala Begej izazivajući znatno smanjenje dubine vode.
- Opadanje dubine stvara dobre uslove za bujanje rastinja.

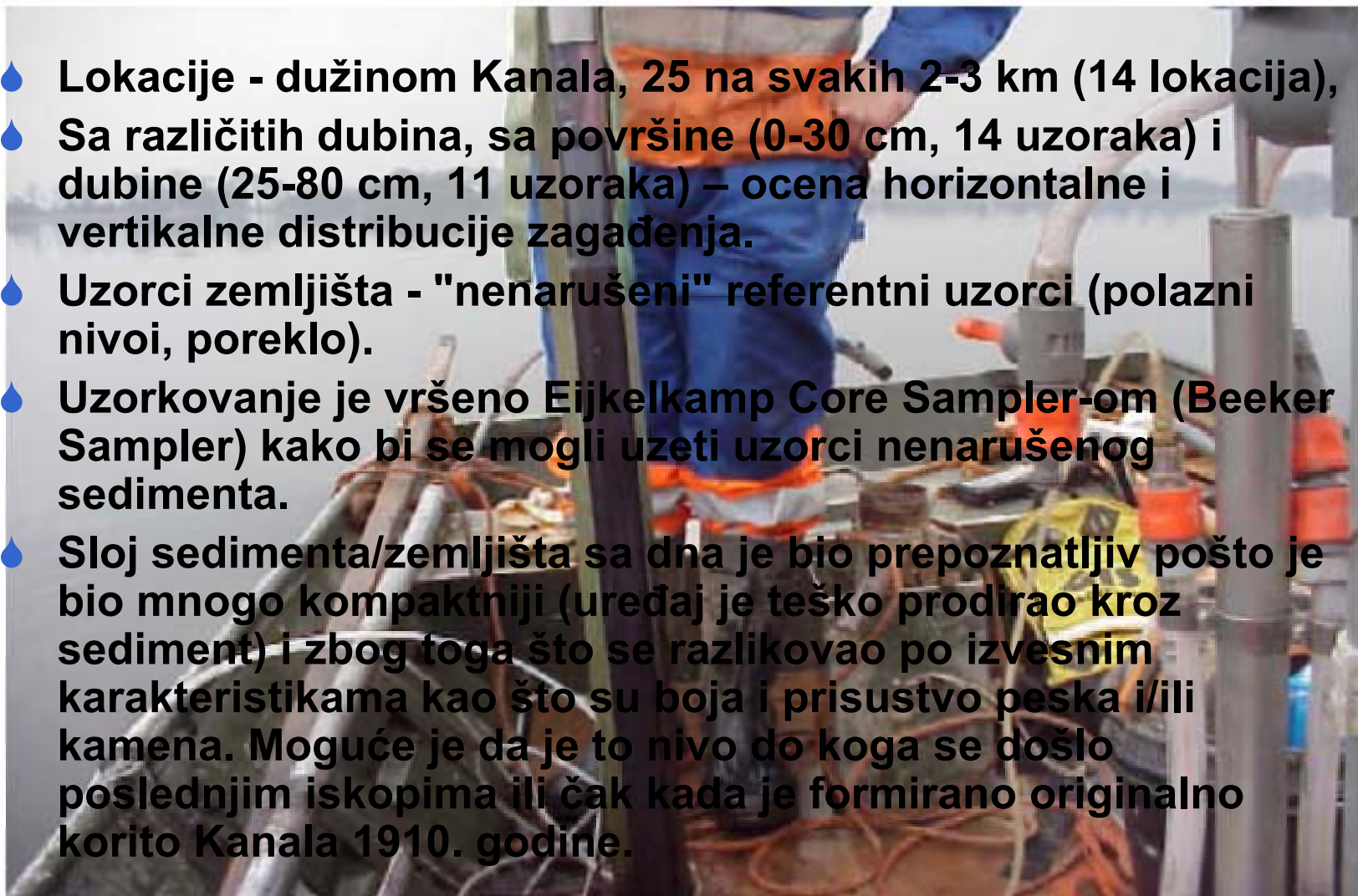
- ♦ **Nedovoljno održavanje rastinja još više smanjuje brzinu proticaja što dovodi do povećanja stope taloženja i ubrzavanja procesa u kome prednje obale postaju pliće.**
- ♦ **Izvori sedimenta:**
 - ♦ **Prirodni i**
 - ♦ **Antropogeni**
 - ♦ **fabrika vode za piće u Temišvaru (u blizini početka Kanala u Rumuniji). Tokom procesa purifikacije filteri sakupljaju mulj iz vode. Mulj sadrži sedimente iz Kanala i hemijske elemente iz procesa purifikacije. Zbog tog hemijskog zagađenja mulj se trenutno ne može odlagati na ekološki način i stoga se ispušta u Kanal zajedno sa vodom koja se troši tokom procesa ispiranja.**
 - ♦ **Trenutno jedan industrijski zagađivač - klanica živine koja ispušta tretirane otpadne vode.**

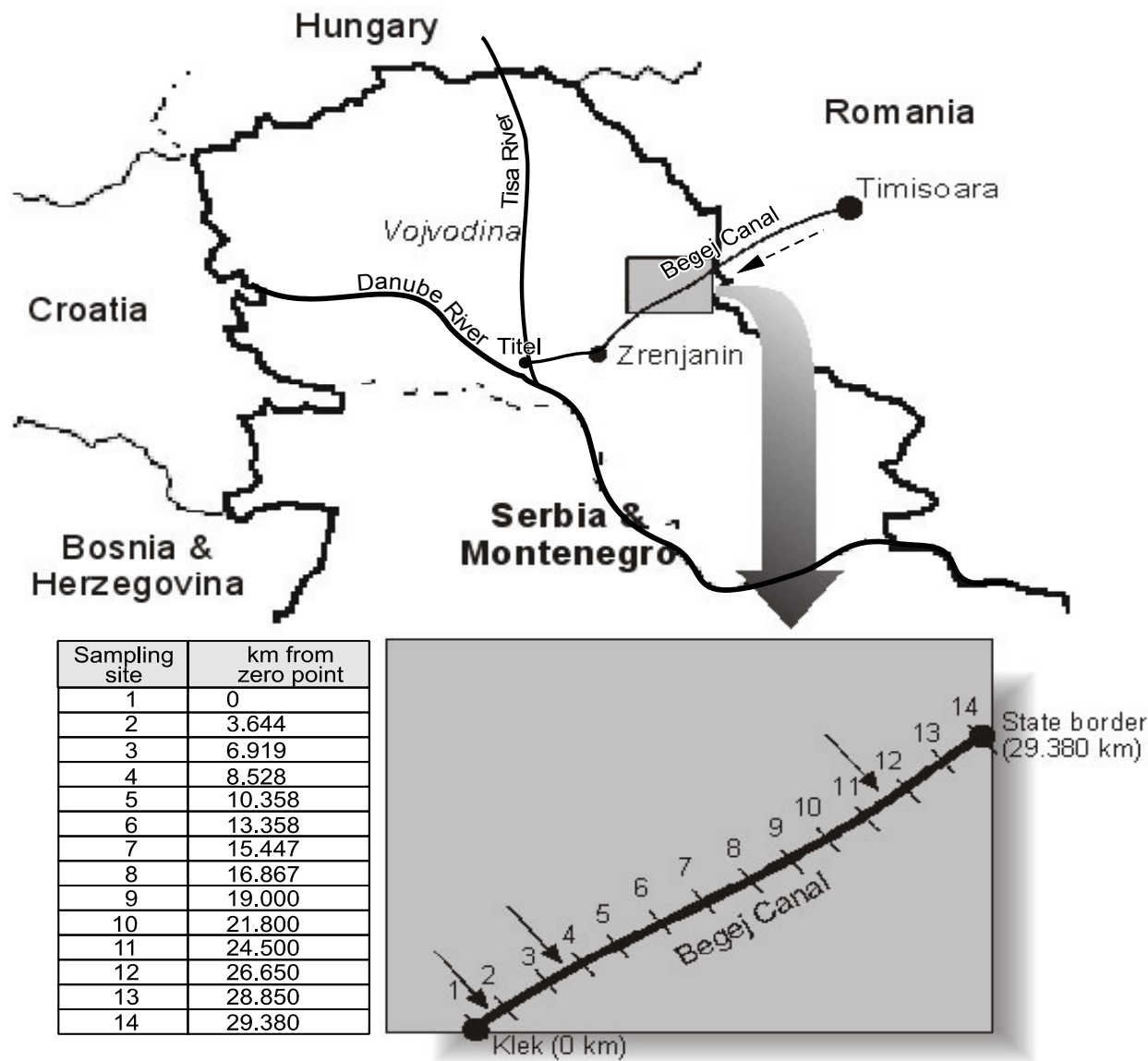
CILJ

- 💧 ODREDITI STEPEN ZAGAĐENJA
SEDIMENTA METALIMA
(HOLANDSKE, KANADSKE,
USEPA PREPORUKE)
- 💧 RADIOAKTIVNOST
- 💧 TOKSIČNOST: TESTOVI
TOKSIČNOSTI I ODNOS
SEM/AVS

UZORKOVANJE

- Lokacije - dužinom Kanala, 25 na svakih 2-3 km (14 lokacija),
- Sa različitih dubina, sa površine (0-30 cm, 14 uzoraka) i dubine (25-80 cm, 11 uzoraka) – ocena horizontalne i vertikalne distribucije zagađenja.
- Uzorci zemljišta - "nenarušeni" referentni uzorci (polazni nivoi, poreklo).
- Uzorkovanje je vršeno Eijkelpamp Core Sampler-om (Beeker Sampler) kako bi se mogli uzeti uzorci nenarušenog sedimenta.
- Sloj sedimenta/zemljišta sa dna je bio prepoznatljiv pošto je bio mnogo kompaktniji (uređaj je teško prodirao kroz sediment) i zbog toga što se razlikovao po izvesnim karakteristikama kao što su boja i prisustvo peska i/ili kamena. Moguće je da je to nivo do koga se došlo poslednjim iskopima ili čak kada je formirano originalno korito Kanala 1910. godine.





- Odmah nakon uzimanja uzoraka sedimenta i zemljišta oni su podeljeni i smešteni u plastične vreće za analize metala, radioaktivnosti, odnosa SEM/AVS i testova toksičnosti. Svi uzorci su čuvani na 4°C i preneti su u laboratoriju.

- FRAKCIONA ANALIZA
- SUVA I ORGANSKA MATERIJA
- KONCENTRACIJE (Cd, Ni, Pb, Cu, Cr, Hg, Zn, Fe, Mn)
- ANALIZE SEM-AVS
- TESTOVI TOKSIČNOSTI
- INTERLABORATORIJSKE ANALIZE
KONCENTRACIJE METALA
- RADIOAKTIVNOST

PORNA VODA

- Centrifugiranje u laboratorijskim uslovima
- Testovi toksičnosti na uzorcima 1, 6 i 13 (površinski sediment).
- Statički 48-h akutni test toksičnosti sa standardnim test vrstama *Daphnia magna* was na 20°C (Burton and MacPherson, 1995).
- Analiza podataka Dunnettov Test i ANOVA.

SADRŽAJ RADIONUKLIDA U UZORCIMA SEDIMENTA

- Sadržaj radionuklida u uzorcima sedimenta meren je uz pomoć HPGe spektrometra sa reversnom GMX elektrodom. Identifikovan je i prezentiran 21 nuklid.

Karakteristike sedimenta

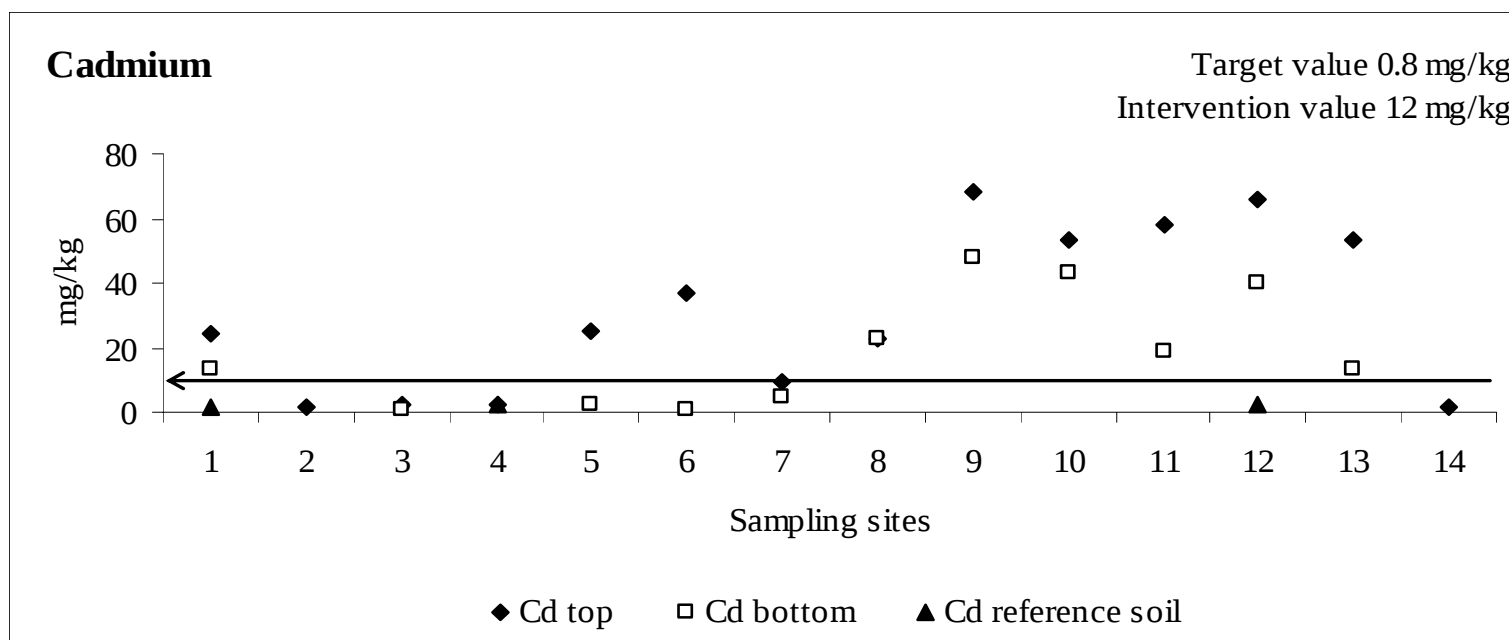
- visok sadržaj finih frakcija minerala i niskih koncentracija organskih materija (horizontalno, vertikalno).
- Suva materija 30-70%
- OM < 10%, samo uzorak 11 – 40%

METALI

- Visoke koncentracije (hroma, bakra kadmijuma i cinka) izmerene su uzorcima 1 i 4-13.
- Sadržaj u površinskim uzorcima su generalno povećane u odnosu na uzorke u dubini osim za pojedine lokacije i metale: olovo (uzorci 1, 9, 10 i 13), bakar (uzorci 1 i 13) i zink (uzorci 3 i 8).

KADMIJUM

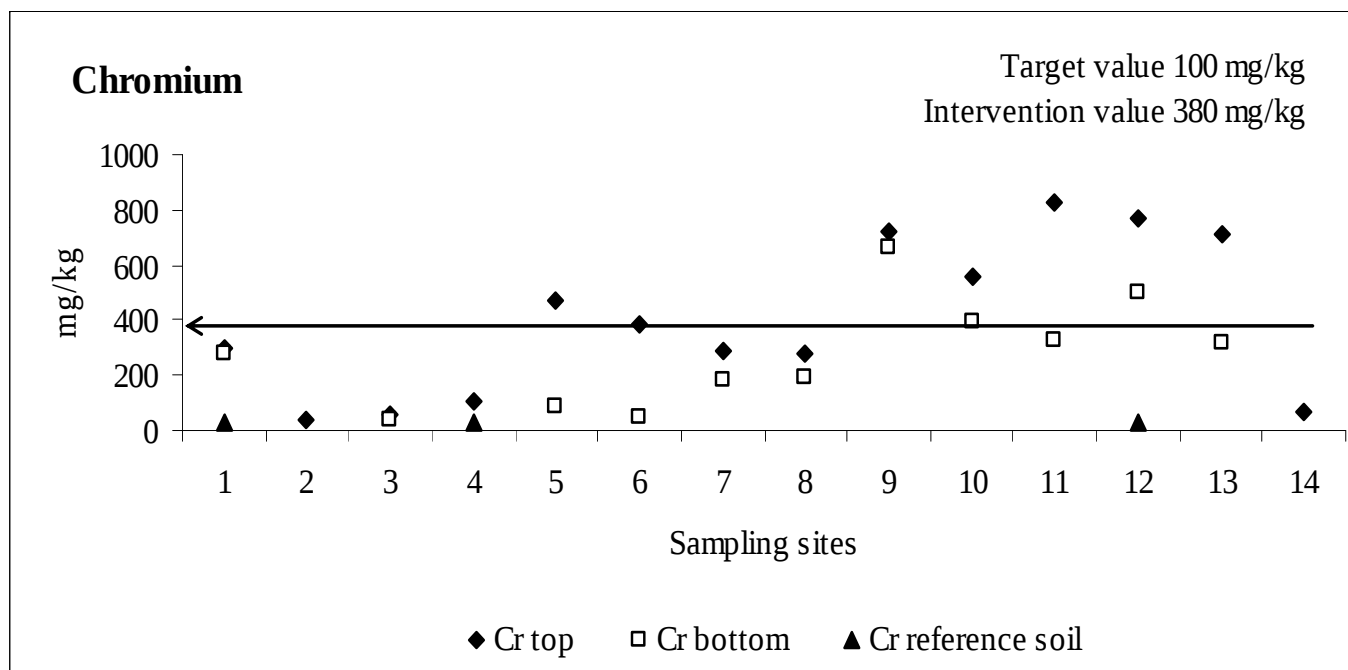
0.88 to 66 mg / kg,
> TV i IV, 64% > IV.



Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja (ISQGs) – 0.6 mg/kg
Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja (PEL) – 3.5 mg/kg

HROM

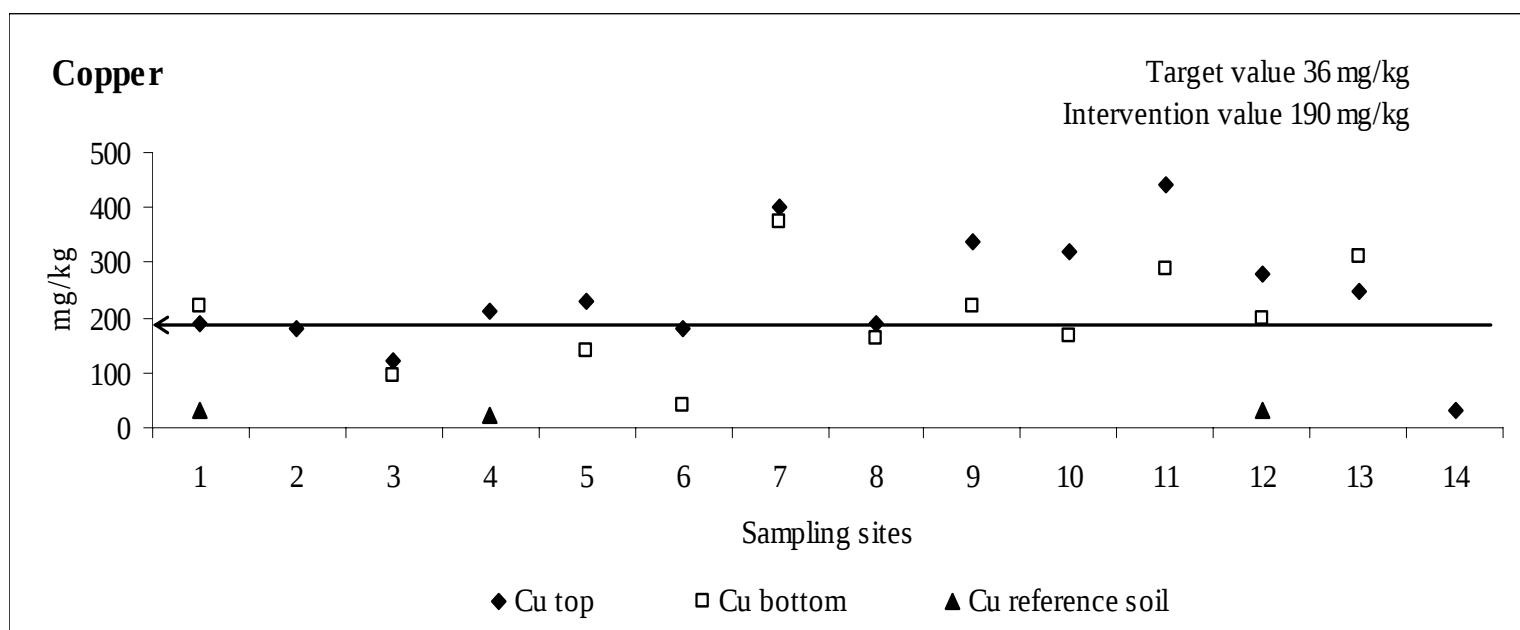
9 – 13 > IV; 50% P i 30% D > IV



Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja (ISQGs) – 37.3 mg/kg
 Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja (PEL) – 90 mg/kg

BAKAR

42 - 940 mg / kg, > IV : 1 (PS), 4-5 (DS) i 7, 9-13 (DS i PS),
 64% PS i 54% DS > IV

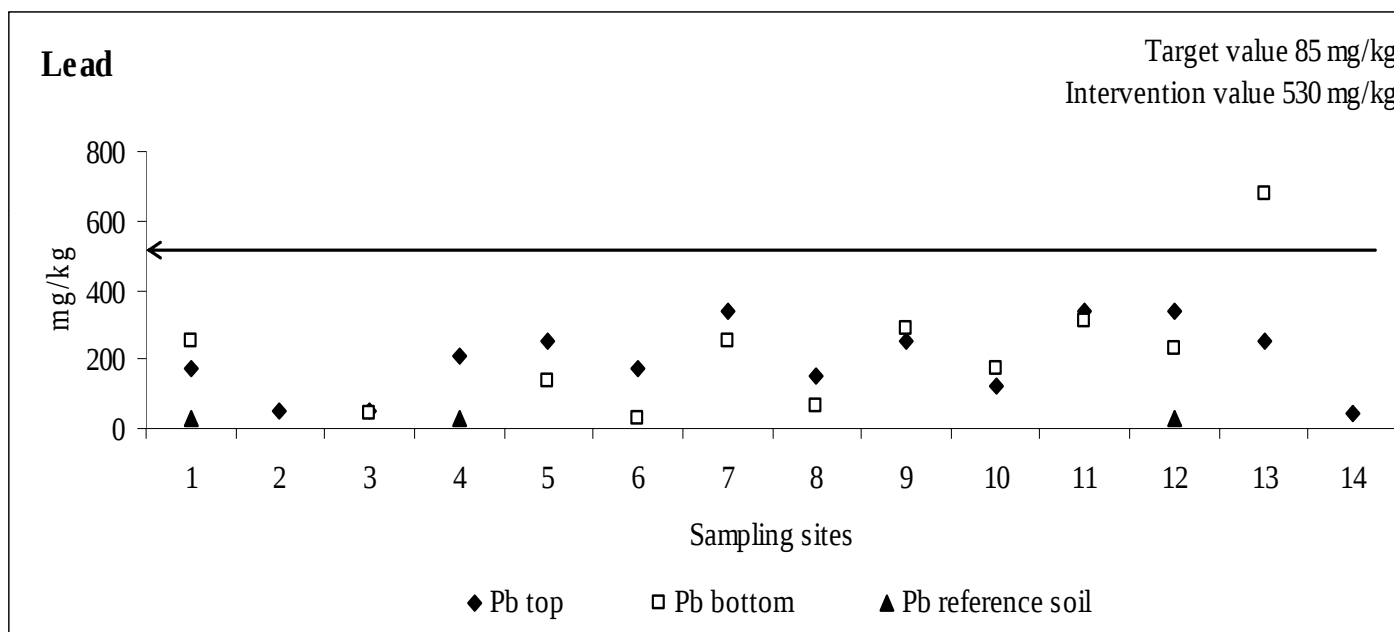


Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja (ISQGs) – 35.7 mg/kg

Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja (PEL) – 197 mg/kg

OLOVO

28 - 680 mg / kg, 13 (DS) > IV

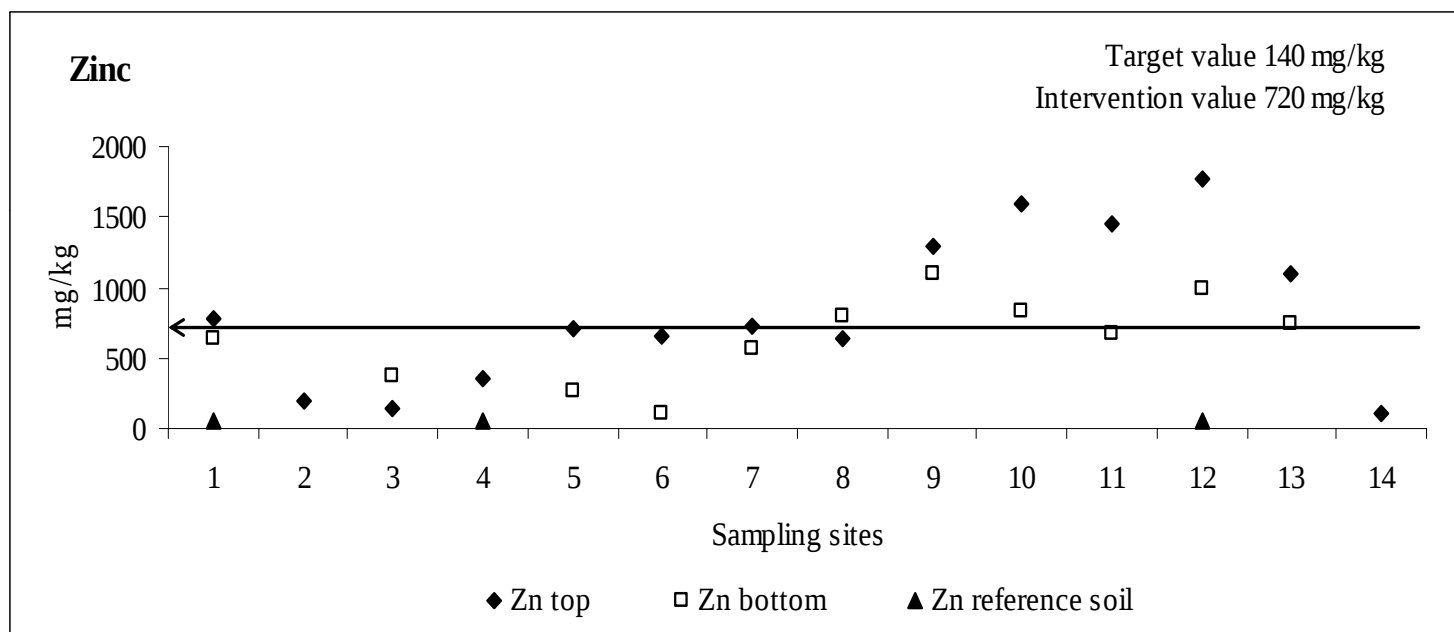


Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja (ISQGs) – 35 mg/kg

Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja (PEL) – 91.3 mg/kg

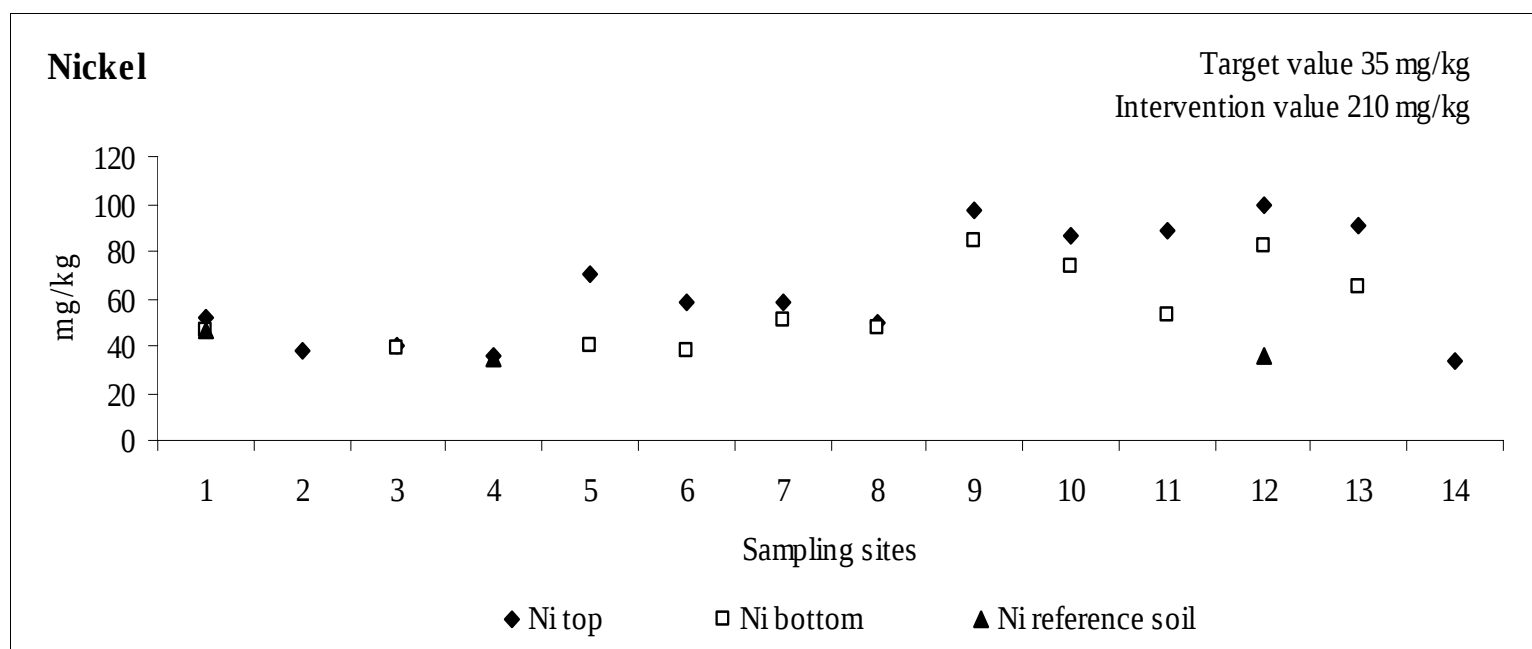
CINK

100 - 1770 mg / kg; 8-13 > IV
 57% P i 36% D uзорaka > IV

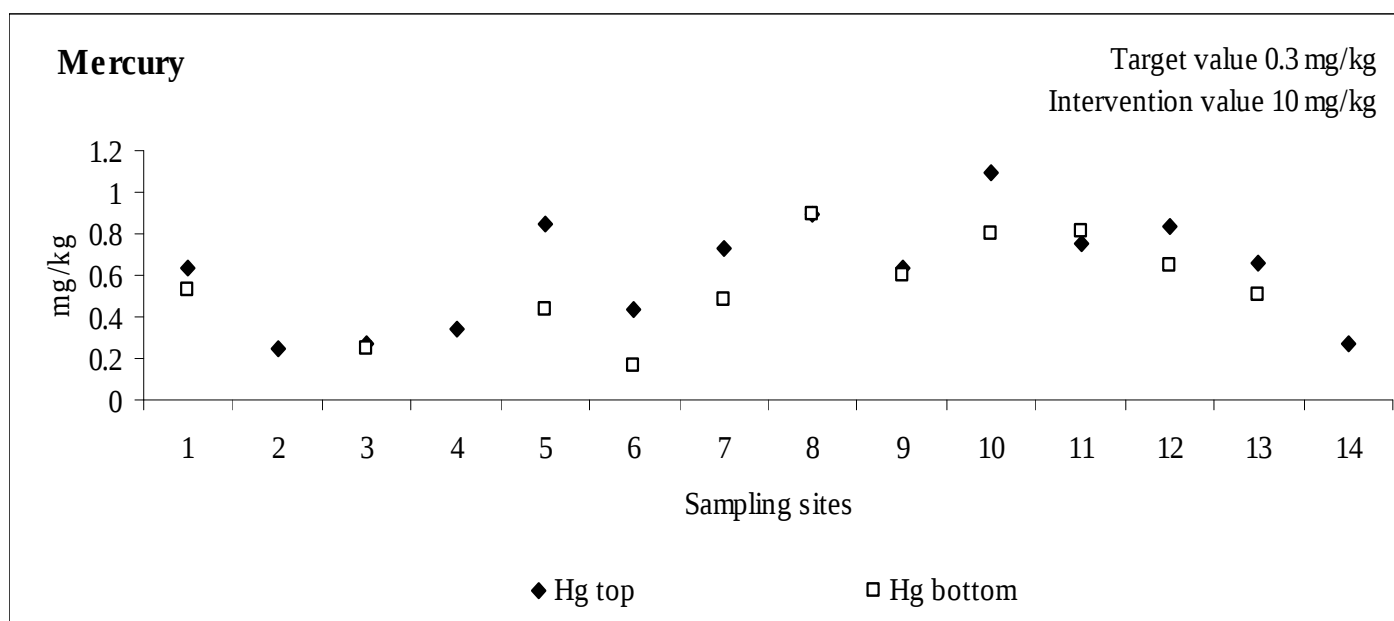


Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja (ISQGs) – 123 mg/kg
 Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja (PEL) – 315 mg/kg

NIKL



ŽIVA



Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja (ISQGs) – 0.17 mg/kg
Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja (PEL) – 0.486 mg/kg

KANADSKE PREPORUKE

> PEL, uglavnom

a posebno za lokacije

7 -13

STATISTIČKA ANALIZA - ANOVA

- Koncentracije Pb, Fe i Mn nisu varirale značajno sa dubinom i mestom uzorkovanja
- Koncentracije Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, and Zn značajno zavise od lokacije i dubine.

SEDIMENT-ZEMLJIŠTE

- [metala] u zemljištu < [metala] u sedimentu – antropogeno poreklo
- Cd (2-34), Pb (1.4-23), Zn (2-31), Cr (1.3-27), Cu (1.4-15) i Ni (do 2.5)
- Na nekim lokacijama su te koncentracije i dalje približne.

KLASIFIKACIJA SEDIMENTA

Lokacija	Klasa, P	Parametar koji određuje klasu, P	Klasa, D	Parametar koji određuje klasu, D
1	4	Cd, Cu, Zn	4	Cd, Cu
2	3	Cu		Nema uzorka
3	3	Cu	2	Cu
4	4	Cu		Nema uzorka
5	4	Cd, Cr, Cu	3	Cu
6	4	Cd	2	Cu, Ni
7	4	Cu	4	Cu
8	4	Cd, Cu	4	Cd, Cu, Zn
9	4	Cd, Cr, Cu, Zn	4	Cd, Zn
10	4	Cd, Cr, Cu, Zn	4	Cd, Zn
11	4	Cd, Cu, Zn	3	Cd, Cu
12	4	Cd, Cr, Cu, Zn	4	Cd, Cr, Cu, Zn
13	4	Cd, Cr, Cu, Zn	4	Cd, Cu, Pb
14	1	Cd, Hg		Nema uzorka

Klasa 0, nezagađeno; klasa 1, slabo zagađenje; klasa 2, neznatno zagađenje; klasa 3, teško zagađenje; klasa 4, izuzetno veliko zagađenje. (Ministry of Transport and Public Works, 1994; Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, 1998; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000).

EVALUACIJA TOKSIČNOSTI SEDIMENTA NA OSNOVU [SEM]/[AVS]

Uzorak	[AVS], ($\mu\text{mol/g}$)	$\Sigma[\text{SEM}_i]$, ($\mu\text{mol/g}$) Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	$\Sigma[\text{SEM}_i]/[\text{AVS}]$	$\Sigma[\text{SEM}_i]-[\text{AVS}]$	[Fe]/[AVS]	[Mn]/[AVS]	K
1(P)	3.73	7.83	2.1	4.1	115	3.02	4
1 (D)	3.42	5.13	1.5	1.7	110	2.77	4
4 (P)	3.45	2.76	0.8	<0	82.9	1.69	4
6 (P)	4.13	2.89	0.7	<0	86.7	1.8	4
6 (D)	4.18	1.01	0.2	<0	266	5.67	2
9 (P)	7.57	11.36	1.5	3.79	66.2	1.42	4
9 (D)	7.71	4.83	0.6	<0	125	1.72	4
13 (P)	6.72	8.06	1.2	1.34	82.3	0.81	4
13 (D)	6.83	6.48	0.9	<0	92.9	1.57	4
14 (P)	1.10	0.44	0.4	<0	260	13	1

Uzorak	[SEM _{Ni}]/R/%	[SEM _{Cd}]/R/%	[SEM _{Zn}]/R/%	[SEM _{Pb}]/R/%	[SEM _{Cu}]/R/%
1(P)	0.05/0.01/4.5	0.08/0.02/ 40	6.6/1.8/ 55	0.05/0.01/6.1	1.05/0.3/ 35
1 (D)	0.06/0.02/7.5	0.03/0.01/ 32	4.0/1.2/ 42	0.07/0.02/5.8	0.94/0.3/ 27
4 (P)	0.03/0.01/5.0	0.004/0.001/ 20	1.6/0.5/ 30	0.03/0.01/2.9	1.1/0.3/ 33
6 (P)	0.03/0.01/3.0	0.06/0.01/ 20	2.2/0.5/ 20	0.04/0.01/4.9	0.56/0.1/ 20
6 (D)	0.08/0.04/13	0.001/0.0007/ 18	0.71/0.3/ 42	0.07/0.003/5.5	0.21/0.1/ 30
9 (P)	0.14/0.02/8.4	0.21/0.03/ 35	9.4/1.2/ 47	0.02/0.002/1.4	1.59/0.2/ 30
9 (D)	0.08/0.02/5.6	0.16/0.04/ 38	3.74/1.01/ 33	0.08/0.02/5.7	0.77/0.2/ 22
13 (P)	0.07/0.01/4.5	0.15/0.02/ 32	6.29/0.94/3.0	0.07/0.01/6.0	1.48/0.22/ 38
13 (D)	0.01/0.002/1.0	0.037/0.008/ 34	4.7/1.02/ 42	0.36/0.08/11	1.37/0.3/ 28
14 (P)	0.02/0.02/3.5	0.003/0.003/ 26	0.33/0.3/ 22	0.002/0.0002/1.0	0.08/0.08/ 17

R = [SEMi]/[AVS]; %- procenat [SEMi] u ukupnoj koncentraciji određenog metala u sedimentu

TESTOVI TOKSIČNOSTI

Akutni toksični potencijal je nizak.

Metali nisu prisutni u akutnim toksičnim koncentracijama za ispitivane test vrste.

Ne može se tvrditi da imaju sub-letalni i mogući hronični potencijal.

Uzorak	Broj ispitivanih vrsta	Broj umrlih vrsta posle 48 h	Proporcija preživljavanja posle 48 h		
			Proporcija preživljavanja	SD	CV%
Standardna model voda	20	0	1.00	0.0000	0.0
1	20	1	0.95	0.1000	10.5
6	20	1	0.95	0.1000	10.5
13	20	2	0.90	0.1155	12.8

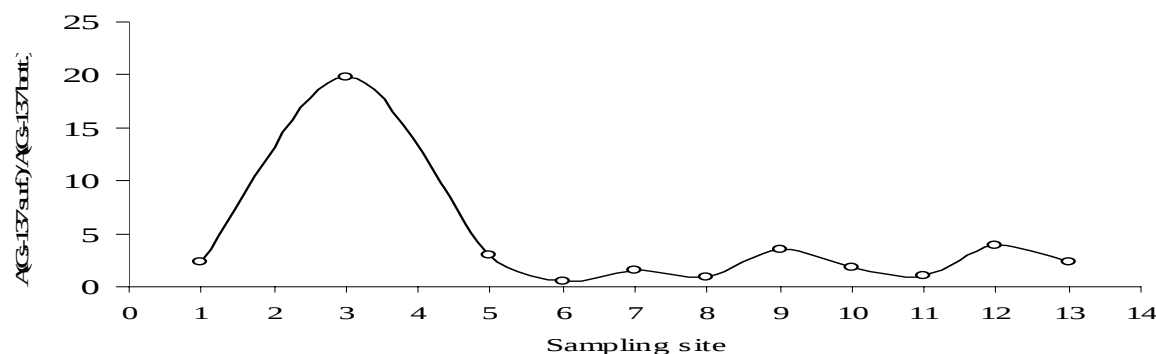
- Literaturni podaci
- Moguće zbog visoke koncentracije Fe i Mn (Di Toro et al., 1990; Allen et al., 1993; Ankley et al., 1996, Fang et al., 2005) i gline (Yu et al., 2001; Prokop et al., 2003).
- (Lawrence Berkeley National Laboratory, Grabowski et al., 2001...) ukazuju da je moguće da je $\text{SEM-AVS} > 1$ ali bez primećene toksičnosti za bentičke organizme
- Postoje dodatne faze (karbonati, Fe, Mn-oksidi, organska materija) koje vezuju metale i mogu objasniti zašto sediment sa $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ ne pokazuje toksičnost (Ankley et al., 1996; Leonard et al., 1996, Yu et al., 2001).

RADIOAKTIVNOST

- Radioaktivne zagađujuće materije potiču iz nekoliko izvora:
- nuklearnih elektrana u jugoistočnoj Evropi
- fosfatnih đubriva koja sadrže uranijumski niz i
- prirodne radioaktivnosti zemljišta.

- Većina radionuklida vrlo niske, bezopasne koncentracije.
- Pet radionuklida ispitivani su detaljnije (^{137}Cs , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K); rezultati za uzorke sedimenta iz kanala, poređeni su sa referentnim nivoima koji su utvrđeni u poljoprivrednom zemljištu Vojvodine, sedimentom Dunava i zvaničnim nivoima radionaktivnosti iz SL. Lista SRJ.
- U okviru statističkih varijacija, koncentracije aktivnosti za ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K su približno iste u sva tri sedimenta.
- Međutim, koncentracija aktivnosti ^{137}Cs je značajno povećana u sedimentu Begeja u odnosu na poljoprivredno zemljište (3.7) i dunavski sediment (1.6)

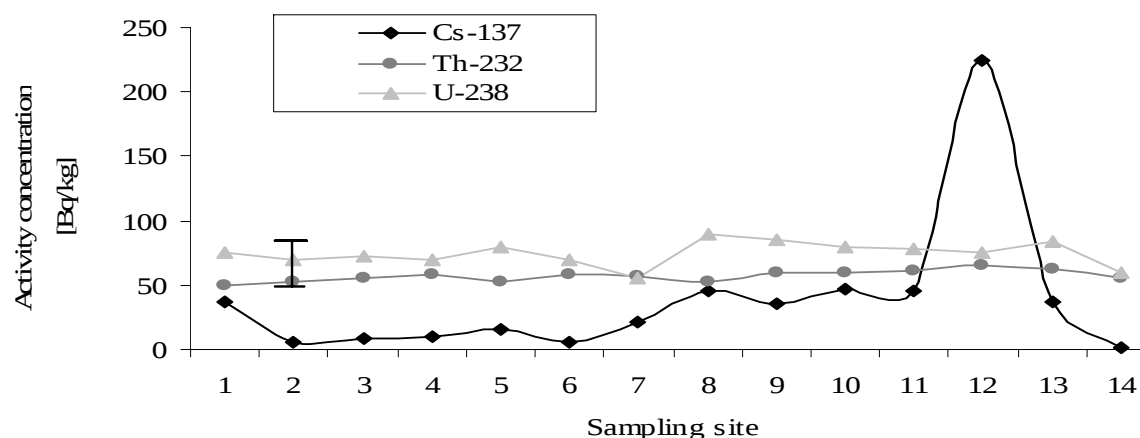
^{137}Cs snažno vezuje za sediment - ispitivanje brzine taloženja duž kanala. Na većini lokacija, površinski sediment sadrži veće koncentracije ^{137}Cs nego sediment na dnu - lokacije su prekrivene "svežim" sedimentom; lokalno taloženje je brže nego u prošlosti. Intenzivna sveža sedimentacija 7, 9 i 12. Beznačajna količina dubinskog sedimenta na lokaciji 3 ukazuje da je spran u reku Tisu, otvaranjem Loka. Zanemarivanjem migracije ^{137}Cs kroz različite slojeve sedimenta, ukoliko se pretpostavi da je celokupan ^{137}Cs poreklom iz Černobila, može se zaključiti da sediment u kanalu nije stariji od 17 godina.



Varijacije koncentracije ^{137}Cs u P-D sedimentu duž kanala

- Aktivnost ^{238}U i odnos $^{238}\text{U} / ^{226}\text{Ra}$ povećan u sedimentu Begeja. Za sediment Dunava i poljoprivredno zemljište ovaj odnos iznosi $1,3 \pm 0,3$, dok za sediment Begeja iznosi $2,4 \pm 0,3$.
- Pošto je ^{226}Ra potomak ^{238}U - sediment kontaminiran ^{238}U . Isključeno da je ovaj uranijum poreklom od osiromašenog uranijuma - verovatno poreklom od široke primene fosfatnih đubriva u okolnim poljoprivrednim područjima što se može zaključiti na prirodnog osnova aktivnosti $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U}$ koji je 0,0451, što je uporedivo sa vrednosti koja je izmerena u uzorcima sedimenta Begeja $0,03 \pm 0,02$.
- Da bi se utvrdio izvor kontaminanata analizirane su i varijacije aktivnosti ^{238}U i ^{232}Th . Uniformna distribucija ^{232}Th dokazuje njegovo prirodno poreklo. Nema stalnog povećanja ^{238}U i ^{137}Cs što ukazuje na difuzionu depoziciju na mestima sa povećanom brzinom depozicije.

Depozicija ^{137}Cs na lokaciji 13, izazvana je smanjenjem brzine toka. Takođe je na ovoj lokaciji i značajna depozicija metala. Posle lokacije 7, imamo sličan trend, sa maksimumima koji odgovaraju mestima sa povećanim brzinama sedimentacije i ukazuju na sličan mehanizam depozicije ^{137}Cs i ^{238}U .



Varijacije aktivnosti ^{137}Cs , ^{232}Th i ^{238}U duž kanala
(srednje vrednosti za DS i PS)

- Koncentracije u kanalu relativno uniformne, što dokazuje prirodnu distribuciju kontaminacije.
- Izmerene vrednosti ^{137}Cs i ^{238}U su znatno niže od vrednosti koje su propisane u Sl. Listu tako da sediment nije radioaktivan. Osim toga, gama indeks sedimenta je $\text{GINT} = 0,7$, što je manje od jedan.
- Po zakonu, sediment može da se koristi kao građevinski materijal.
- Međutim, kada se uzme u obzir univerzalno prihvaćen "ALARA" (as low as reasonably achieved) princip u zaštiti od radijacije, mudro je odložiti sediment sa blago povećanom radioaktivnosti na "zatvorena" mesta za odlaganje.

ZAKLJUČAK

- Ozbiljno zagađenje metalima
- Osim lokacija 2,3 i 14 – Cd, Cu, Zn i Cr - klasa 4 prema holandskim preporukama
- Veoma zagađen sediment. Sanacija obavezna. Čišćenje ili odlaganje potrebno da bi se sprečilo nanošenje štete životnoj sredini.
- Statistička analiza ukazuje da dubina i lokacija imaju uticaja na koncentracije Cd, Cr, Cu, Hg, Ni and Zn.
- Nisu zabeležene povećane koncentracije metala u referentnim uzorcima zemljišta što ukazuje na antropogeno poreklo zagađenja.
- Visoke koncentracije metala u sedimentu ali akutni toksični potencijal za standardne test vrste *Daphnia magna* nizak.

- Različiti kriterijumi za kvalitet sedimenta – kontradiktorni.
- Jedan pristup procene kvaliteta nedovoljan.
- Za neke uzorke koji su klasa 4 prema holandskim preporukama a u odnosu na EPA i kanadske preporuke - mogu biti potencijalno toksični nije eksperimentalno potvrđena akutna toksičnost (glina, Fe)
- Poređenjem rezultata sa podacima za Dunavski sediment i zemljište Vojvodine kanal Begej sadrži povećane koncentracije ^{137}Cs and ^{238}U .
- Neki materijali sa $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ (fosfatna đubriva, natrijum-tripolifosfat) izvori ^{238}U .
- Nema tragova zagađenja iz nuklearnih elektrana.
- Povećan nivo ^{137}Cs verovatno potiče iz Černobilskog akcidenta 1986. godine.
- Na osnovu odnos ^{137}Cs na površini i dubini može se zaključiti da sediment nije stariji od 17 godina ako se smatra da je ^{137}Cs Černobilskog porekla
- Radioaktivnost značajna u konstatovanju kvaliteta sedimenta.