



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika



EKOTOKSIKOLOŠKI PRISTUP PROCENI KVALITETA VODE I SEDIMENTA

Dr Jasmina Agbaba

Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju

Kontrola zagađenja jedan je od najozbiljnijih problema u upravljanju životnom sredinom.

- Iako u kontroli zagađenja veliki značaj imaju socio-ekonomski i politički faktori, u cilju definisanja odgovarajućih kontrolnih mera, neophodno je samo zagađenje sagledati iz prave perspektive, sa jasnim razumevanjem njegove prirode i efekata koje prouzrokuje.

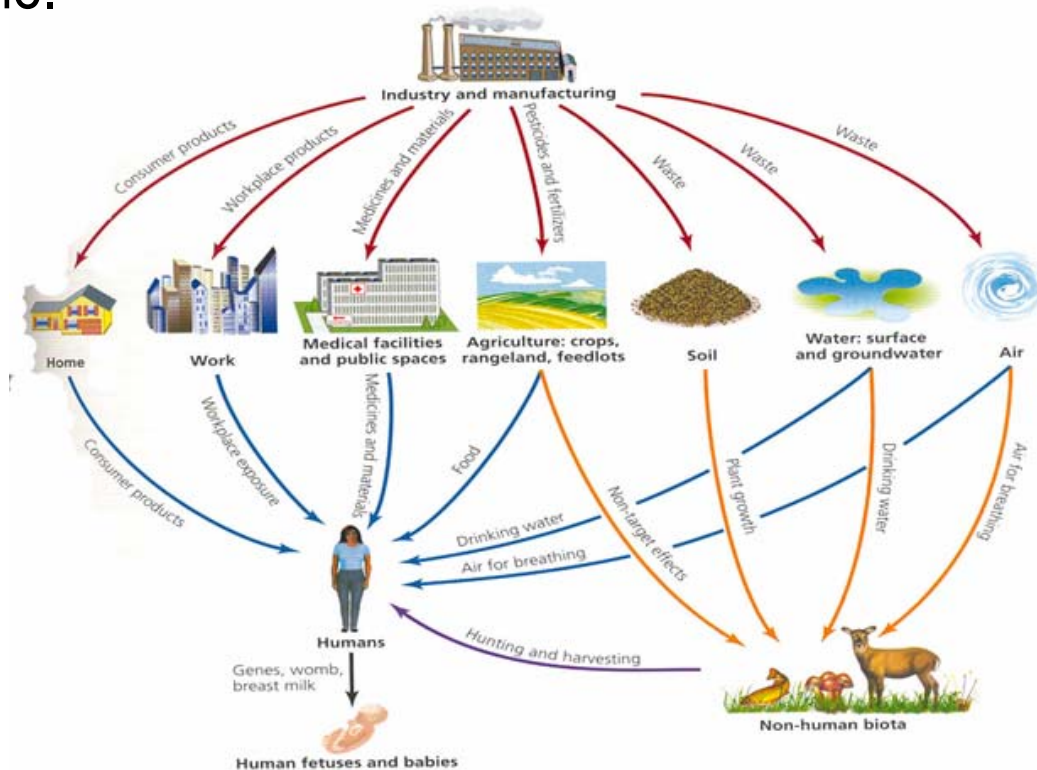
- **Hemijski i ekotoksikološki pristup** - omogućava razmatranje prirode zagađenja i njegovih efekata od samog izvora i hemijskih karakteristika, preko dinamike u životnoj sredini, do njegove toksičnosti i drugih štetnih efekata na žive organizme i ekosistem.



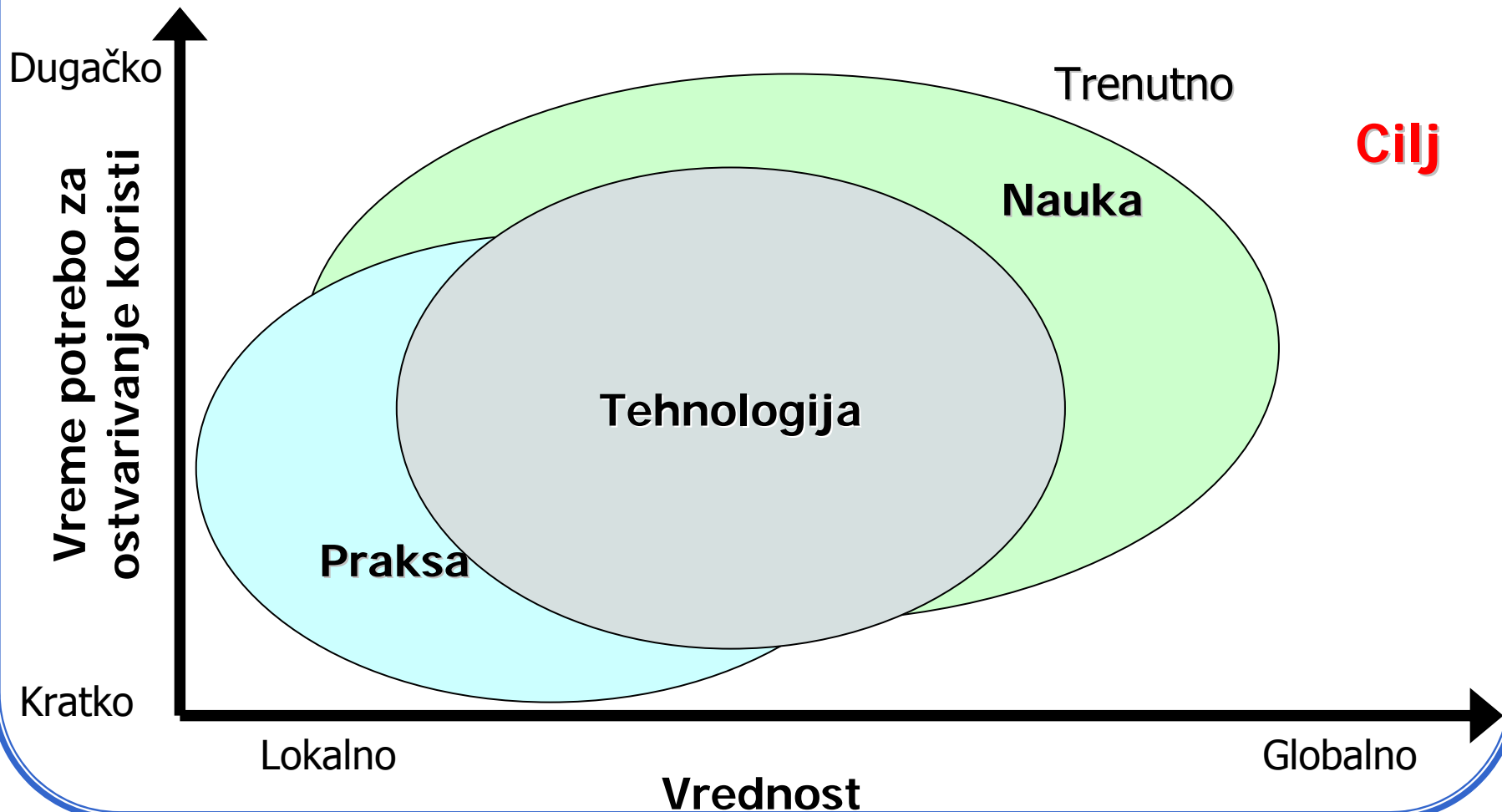
U prošlosti upravljanje vodama bilo je fokusirano na zaštitu voda za ljudsku upotrebu (u domaćinstvima, proizvodnji hrane, industriji i u manjoj meri ribolovu).

Danas međutim, pored navedenog upravljanje vodama obuhvata i očuvanje kvaliteta voda za konzervisanje prirodnih ekosistema, rekreaciju i u estetske svrhe.

Naučna istraživanja proširena su sa ispitivanja efekata zagađenja na individualne biološke vrste na ceo ekosistem.

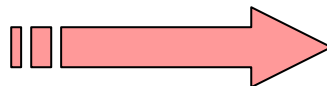
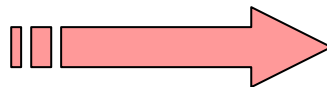
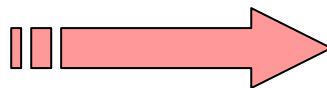


Ekotoksikološki pristup: Jedinstvo nauke, tehnologije i prakse



Višestepeni proces koji uključuje:

- *Prodor, distribuciju i sudbinu polutanta u životnoj sredini,*
- *Prodor i sudbinu polutanta u živim organizmima (u bioti) u ekosistemu i*
- *Štetne efekte hemijskih polutanata na konstituente (biološke i abiotičke) ekosistema koji uključuje i čoveka.*



Usložnjavanje problema potencijalnim biološkim ili abiotičkim transformacijama polutanata.

Klase i generalni efekti zagađenja voda

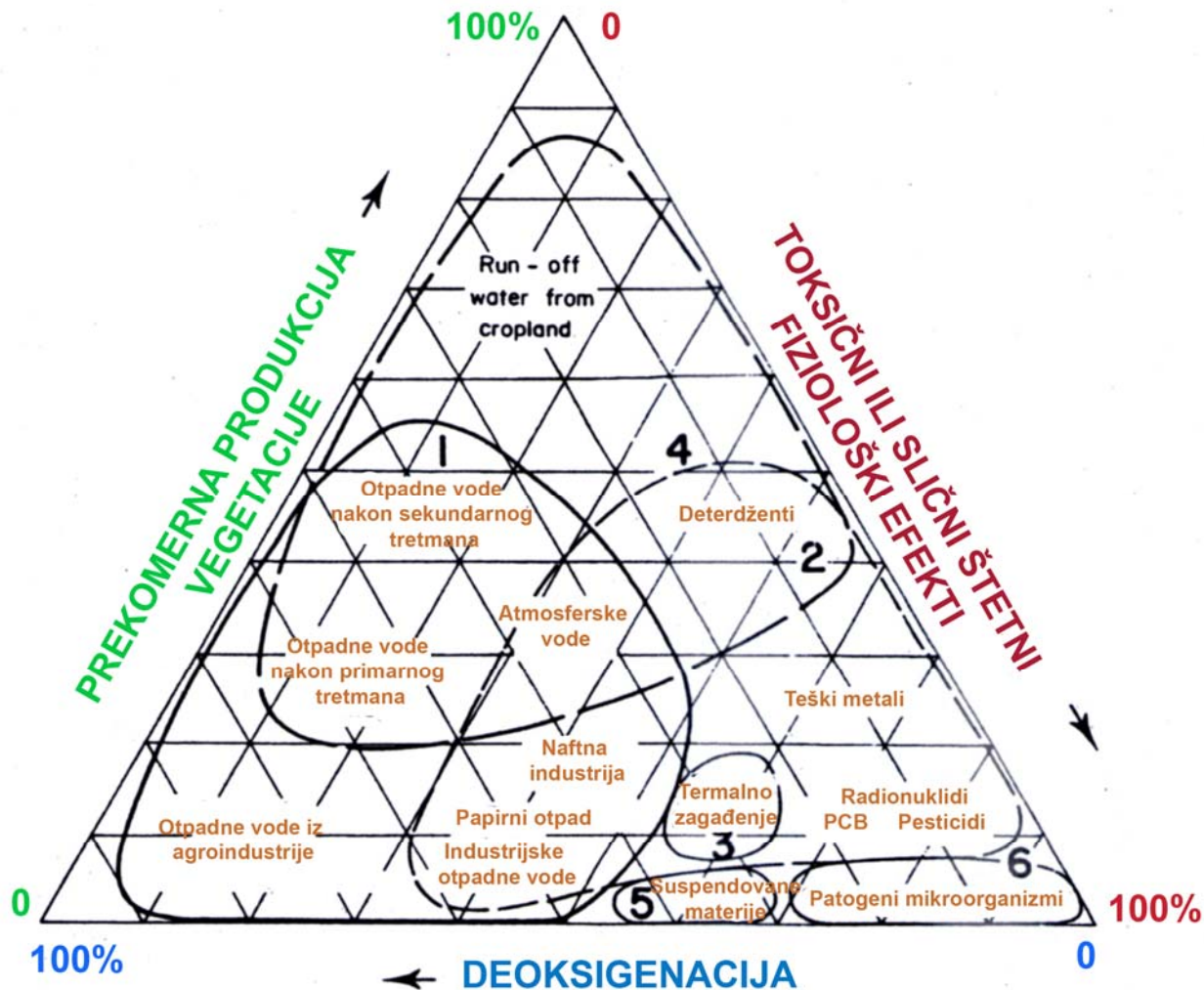
Sumarno štetni efekti različitih tipova zagađujućih materija konceptualno se mogu podeliti na tri faktora životne sredine i skladu sa tim i oceniti:

- ***Prekomerna produkcija bilja***
- ***Deoksigenacija***
- ***Toksični ili slični štetni fiziološki efekti na organizme***

Vodeni sistemi

Svi sistemi





Generalizovane karakteristike polutanata i otpadnih voda s aspekta tri najčešća svojstva:
 1) prekomerna produkcija bilja, 2) deoksigenacija i 3) toksični ili slični štetni fiziološki efekti na organizme. Nacrt šest klasa polutanata: 1) organske materije, 2) nutrijenti, 3) termalni otpad, 4) toksikanti, 5) suspendovane materije, 6) mikroorganizmi (patogeni)

Na osnovu grafika moguće je utvrditi glave grupe polutanata:

- **Organske materije** – ugljenihidrati, proteini i masti vode smanjenju sadržaja rastvorenog kiseonika usled stimulisanja razvoja i rasta mikroorganizama.
- **Nutrijenti biljaka** – ove komponente su obično bogate azotom i fosforom i stimulišu prekomeran rast vegetacije.
- **Toksične supstance** – supstance koje i pri niskim koncentracijama štetno utiču na metabolizam i fiziološku aktivnost organizma.
- **Suspendovane materije** – imaju sličan efekat kao i toksične supstance ali deluju fizičkim interakcijama pri relativno visokim koncentracijama.
- **Energija** – termalno zagađivanje voda rezultuje efektima sličnim toksičnim ali usled unosa termalne energije.
- **Patogeni mikroorganizmi** – ispoljavaju toksične efekte na organizme.

Deoksigenacija i obogaćivanje nutrijentima

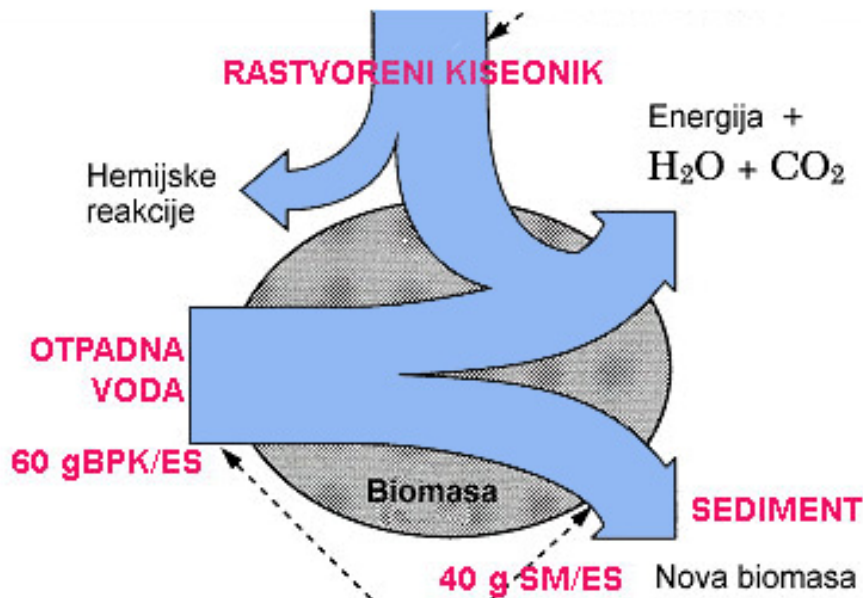
- Dva najznačajnija efekta zagađenja vodenih sistema
- Deoksigenacija i obogaćivanje nutrijentima posledica su dva osnovne grupe polutanata:
 - *organske materije (deoksigenacija i saprobnost)*
 - *nutrijenti (trofičnost ili eutrofizacija)*



**Značajno različiti,
ali povezani procesi.**



Organske materije i deoksigenacija



Inicijalno povećanje u
produkciji vegetacije
posledica je oslobađanja
nutrijenata (N i P) usled
dekompozicije organskih
materija.



Obogaćivanje vode nutrijentima (N, P)



ubrzava proces produkcije



povećanje respiracije

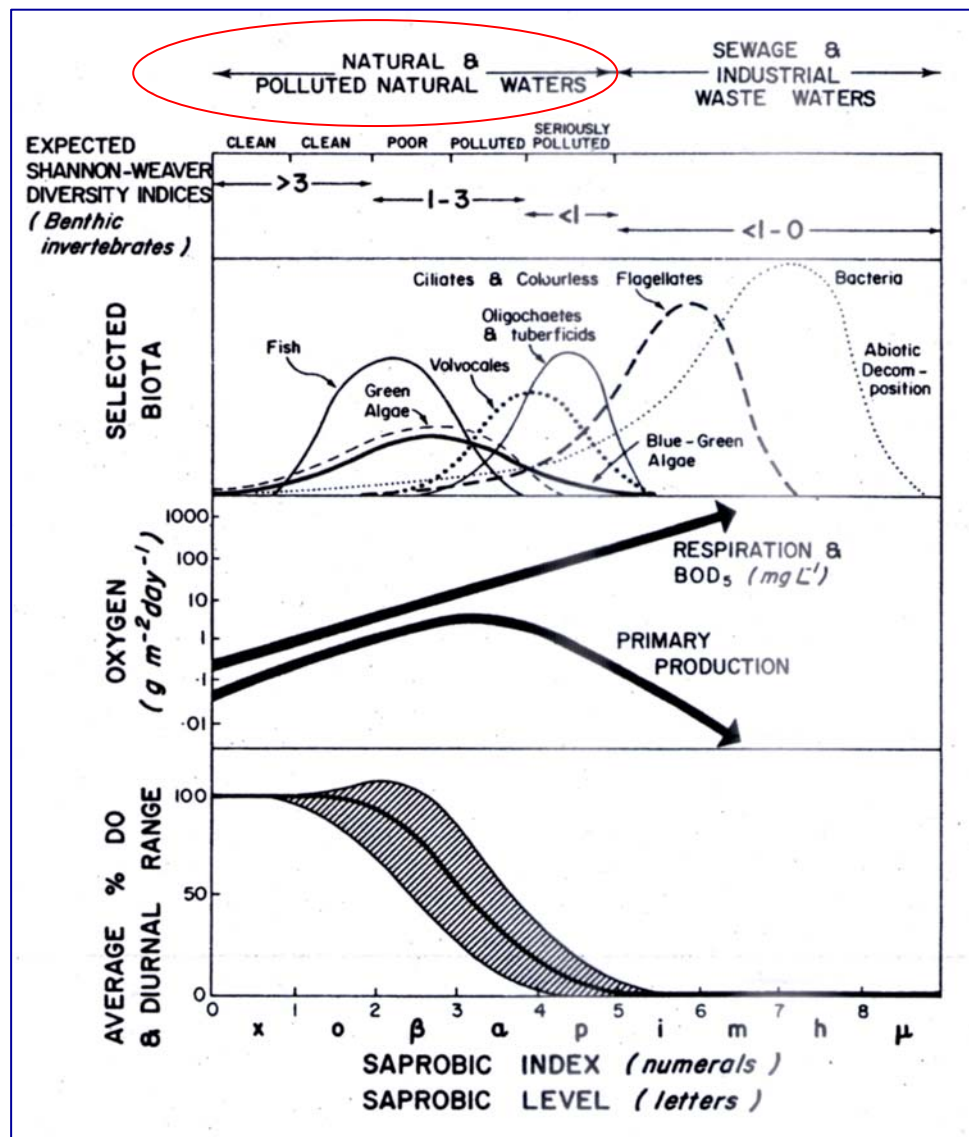
Povećanje ukupnog organskog sadržaja u vodi – **saprobnosti** (usled oksidativne degradacije), rezultuje redukcijom koncentracije rastvorenog kiseonika.





Dolazi do formiranja vodonik-sulfida i drugih toksičnih komponenti koje inhibiraju rast bilja i vode smanjenju primarne produkcije u uslovima visoke zagađenosti.

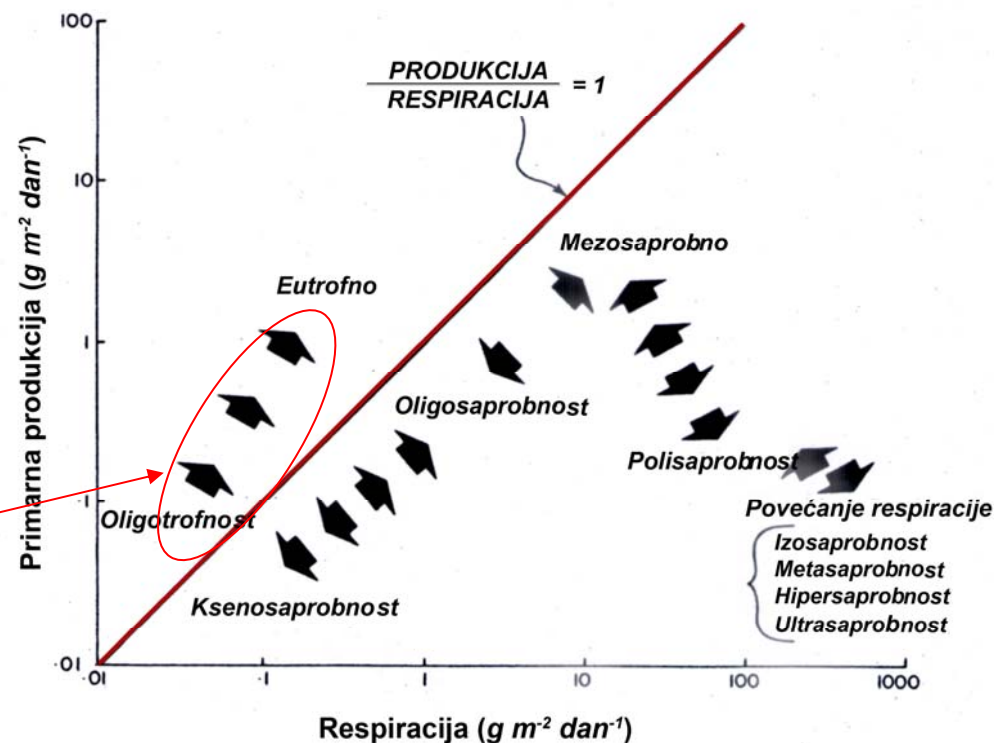


opada biodiverzitet bezkičmenjaka bentosa
promena ekološke strukture zajednice



Osnovna razlika između procesa obogaćivanja voda nutrijentima i obogaćivanja organskim materijama leži u reverzibilnosti procesa:

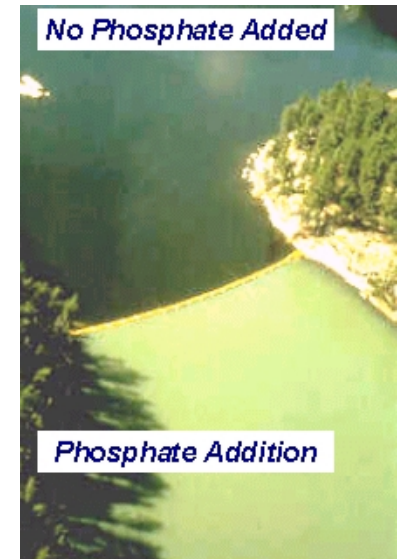
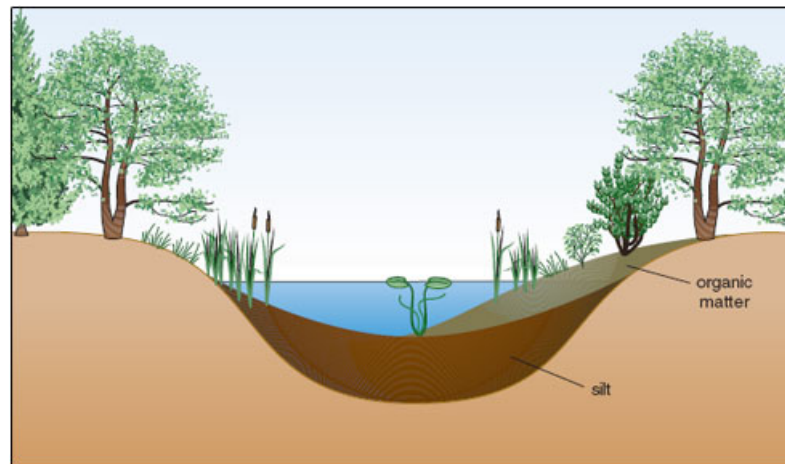
- 
 Obogaćivanje organskim materijama je reverzibilan proces.
- 
 Obogaćivanje nutrijentima je ireverzibilan proces koji vodi samo povećanju eutrofizacije.



Zavisnost primarne produkcije i respiracije u vodenoj sredini za različite nivoe saprobnosti i trofičnosti

Eutrofizacija dovodi do nagomilavanja organske materije (taloga od izmrljih algi), pojavu različitih toksičnih i netoksičnih metabolita – nagomilavanje toksičnog sedimenta

- Sediment ima jednu od glavnih uloga u dostupnosti nutrijenata (fosfora) u mnogim vodenim sredinama.
- Veliki deo fosfora iz vode uklanja se njegovom sorpcijom na mineralima sedimenta.



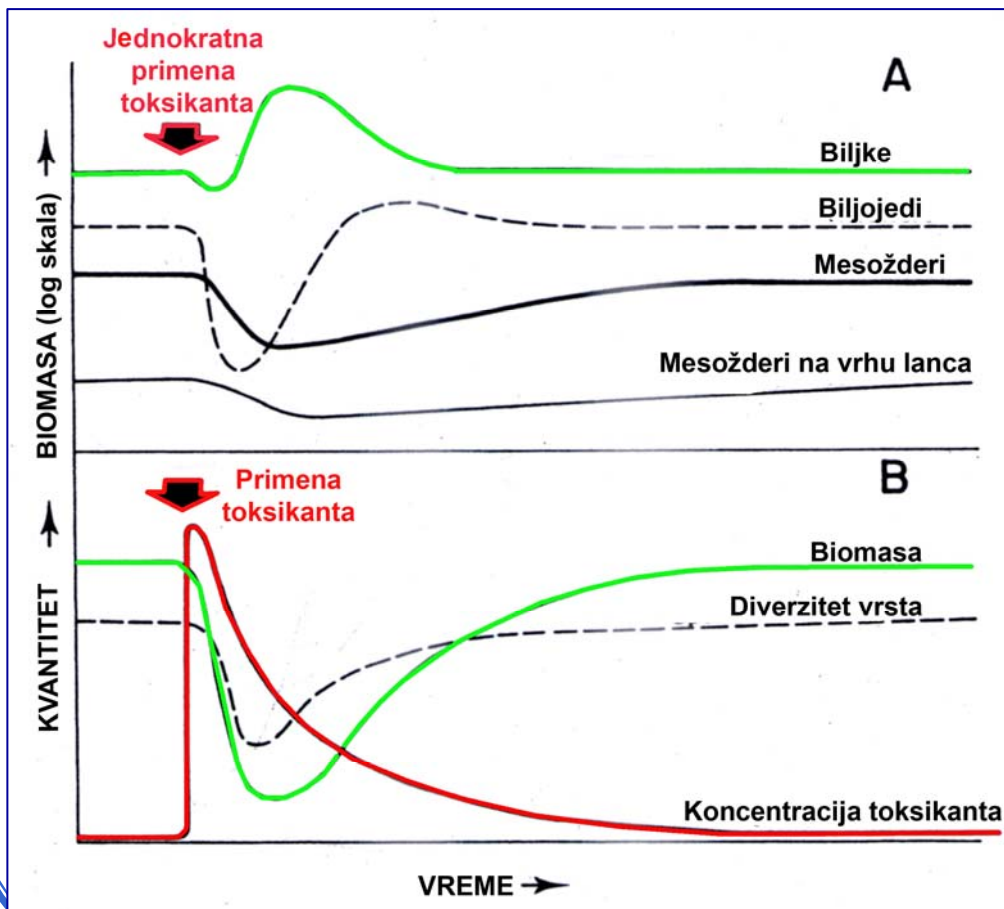
Toksične supstance

- Toksične supstance mogu da utiču na ekosistem na mnoge načine, ali najjednostavnija formulacija je:
 - **Akutna toksičnost** – kratko vreme ekspozicije, jednokratno
 - **Hronična toksičnost** – dugoročna ekspozicije subletalnim dozama toksikanta



- Akutna toksičnost sa limitiranim vremenom ekspozicije je prilično česta.
- Efekte hronične toksičnosti perzistentnih toksikanata je teško kvantifikovati u cilju uspostavljanja opšteg modela.

- Očekuje se da koncentracija toksikanta opadne tokom vremena usled procesa disperzije, razblaženja i degradacije.



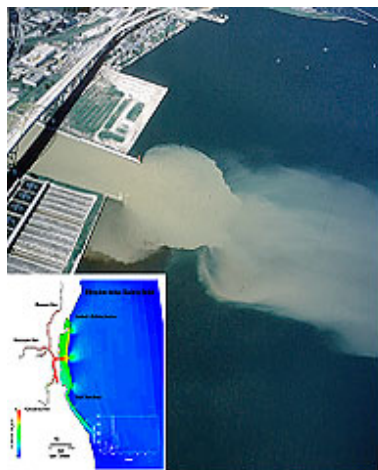
- Životinje su generalno osetljivije na dejstvo toksikanata, nego biljke, ali su istovremeno i mobilnije te mogu da izbegnu štetno dejstvo.

*Generalizovani e efekti
 toksikanata na ekosistem*

Suspendovane materije

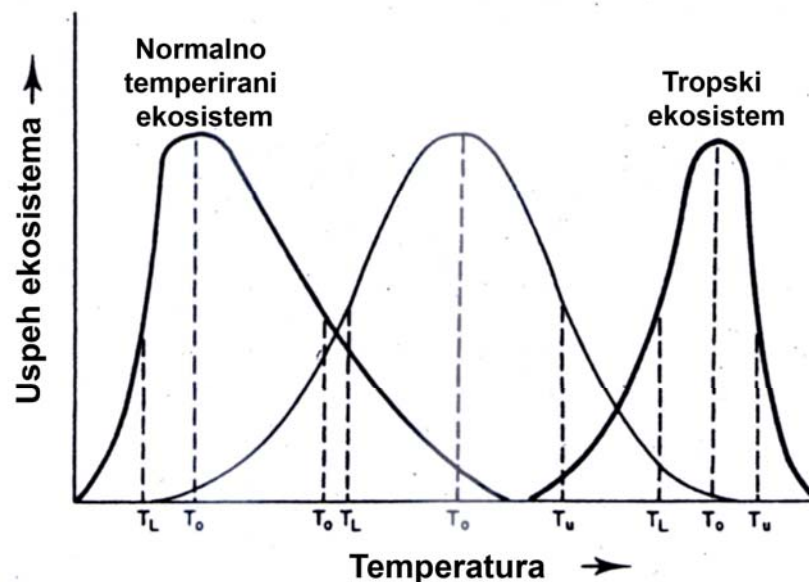
- Efekat sličan efektu toksičnih susptanci.
- Mnogi organizmi pokazuju značajan stepen tolerancije ka visokim koncentracijama suspendovanih materija.
- Međutim, pri takvim uslovima, kod biljaka se može očekivati smanjenje populacije usled smanjenog prodiranja svetlosti.

- Glavni uticaj na vodeni ekosistem je eliminacija hrane za organizme, kao i brojnosti riba i drugih organizama usled smanjene vidljivosti.



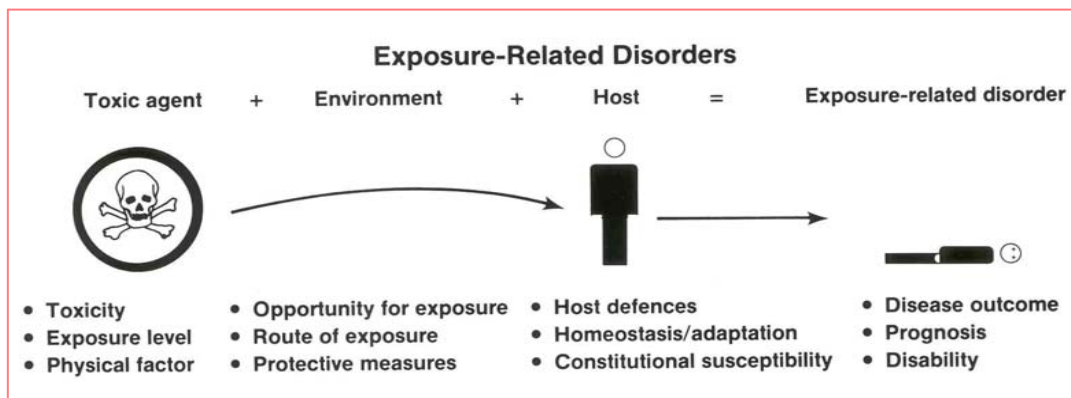
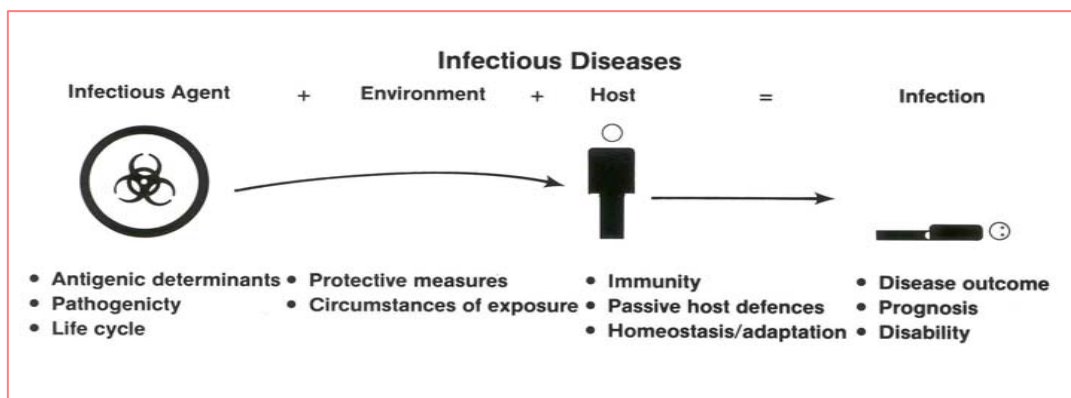
Termalno zagađenje

- Nedovoljan broj informacija za formulisanje opštih principa o efektima ispuštanja termalnih otpadnih voda u vodeni ekosistem.
- Ovim vidom zagađenja vodeni ekosistem je višestruko pogođen: unos toplote/energije - temperatura pogodna za metaboličke procese.
- S aspekta preživljavanja organizama ne postoje apsolutne vrednosti gornjeg i donjeg temperaturnog limita ali ...- **termalni stres** – efekti slični efektima toksičnih supstanci.



Patogeni mikroorganizmi

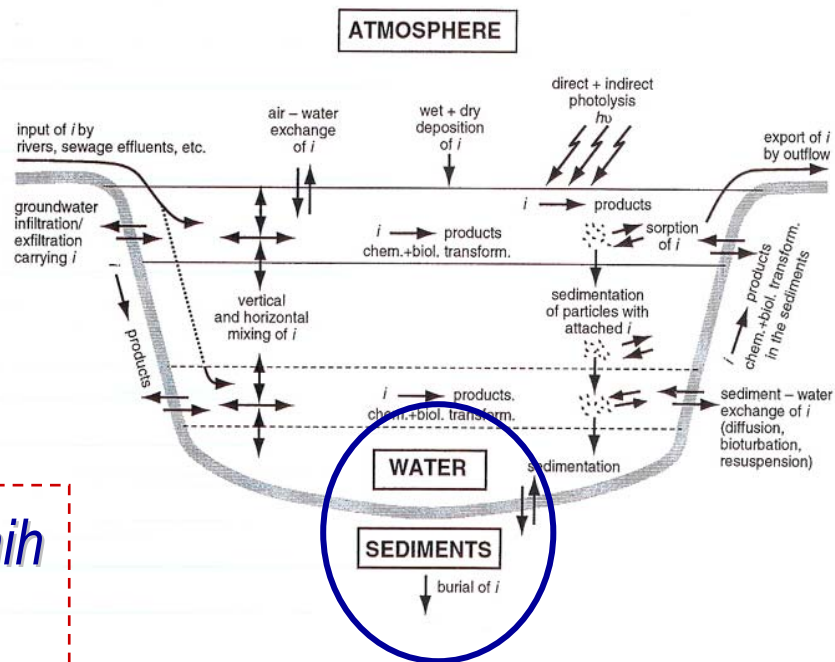
- Predstavljaju važan faktor zagađenja voda pre svega s aspekta ljudskog zdravlja.
- Njihov uticaj na u vodi prirodno prisutne populacije je od manjeg značaja.
- Međutim, može se očekivati da će bolesti prouzrokovane mikroorganizmima iz zagađenja uticati na prirodne populacije.
- Efekat bi verovatno bio sličan opštem modelu uticaja toksikanata.



Degradacija vodnih resursa (usled sve veće eksploatacije površinskih voda), ima za posledicu i degradaciju kvaliteta **sedimenta** – esencijalne i dinamičke komponente svih akvatičnih sistema.

Sediment je:

- 💧 *stanište brojnih organizama*
- 💧 *važan izvor nutrijenata*
- 💧 *poseduje izraženu tendenciju vezivanja*
- 💧 *rezervoar toksičnih i perzistentnih jedinjenja - dominantno antropogenog porekla*

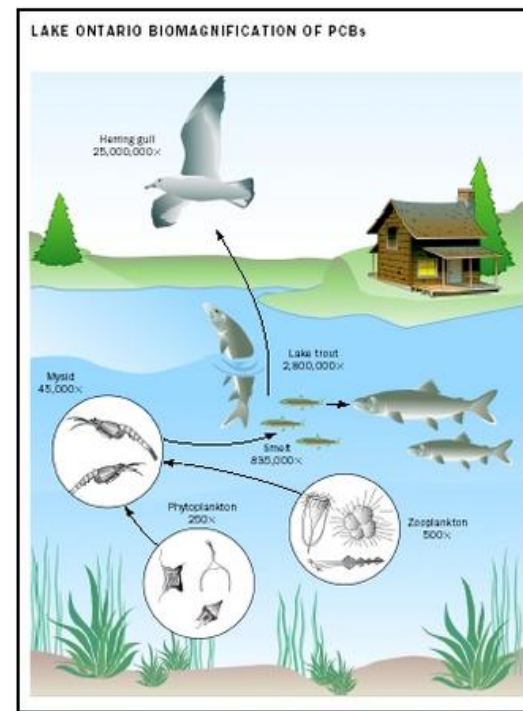


● **Kontaminirani sediment** identifikovan je kao značajni izvor ekoloških uticaja, jer različiti organizmi ingestiraju akvatični sediment ili čestični detritus kao hranu ili pak, žive u prvih nekoliko centimetara sedimenta.

● Određene zagađujuće materije bivaju usvojene od strane organizama bentosa – **bioakumulacija**.

● Kroz lanac ishrane zagađujuće materije dospevaju u organizme predatora i koncentrišu se - **biomagnifikacija**.

● Ekspozicija kontaminiranom sedimentu, kao i vodi, može rezultovati redukcijom preživljavanja organizama, redukcijom rasta ili umanjenom reprodukcijom bezkičmenjaka bentosa i riba.

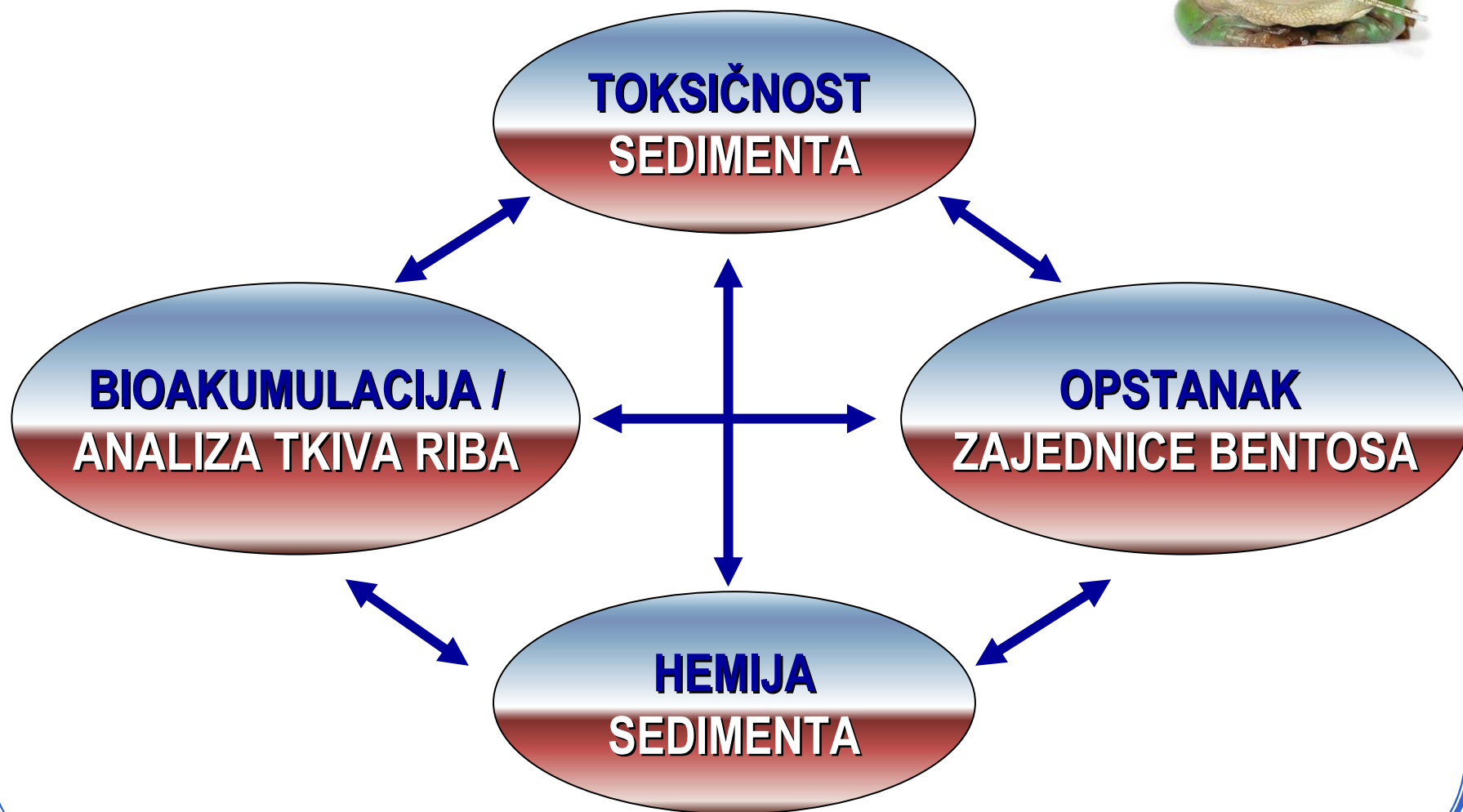


• Takođe, kontaminirani sediment može negativno uticati i na zdravlje ljudi bilo putem direktne ekspozicije (npr. lepljenjem za telo) ili konzumiranjem kontaminirane ribe i ljuskara.

• Kao takav, kontaminirani sediment u slatkovodnim ekosistemima predstavlja potencijalnu opasnost kako za vodene organizme, tako i za ljudsko zdravlje.



Kvalitet sedimenta



Potencijal ka ekotoksičnosti

Sediment - rezervoar i potencijalni izvor kontaminanata u vodenoj sredini.

- Neophodno je:
 - odrediti **frekvenciju** kojom koncentracija određenog kontaminanta premašuje za dati kontaminant specifične kriterijume,
 - Proceniti **potencijalnu toksičnost** svih zagađujućih materija u sedimentu.



Preporučeni testovi za procenu kvaliteta sedimenta

Zagađenost sedimenta

Toksičnost sedimenta

Struktura zajednice bentosa

Kvalitet sedimenta

Bioakumulacija

- Poređenje koncentracija hemijskih komponenti u sedimentu uzorkovanom sa različitih lokacija ili različitim vremenskim okvirima, validno je jedino u slučaju ako su podaci **“normalizovani”** za fizičke karakteristike sedimenta.



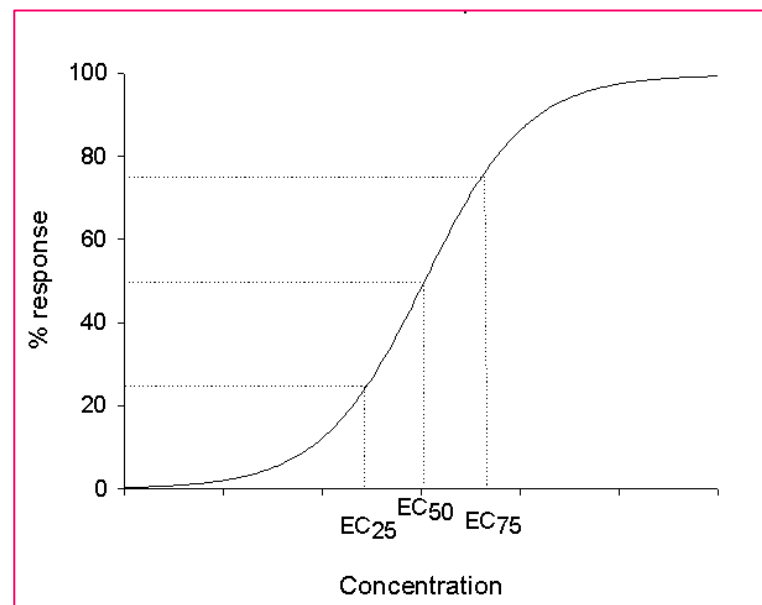
Laboratorijski testovi toksičnosti

Određivanje akutne toksičnosti – 48h ekspozicija

Ekspozicija kontaktom sa pornom vodom



Ekspozicija na prelazu faza sediment-voda



Kriva doza-odgovor

Identifikacija komponenti koje doprinose toksičnosti sedimenta (Toxicity Identification Evaluation, TIE)

EPA je 2005. god. dala proceduru za identifikaciju komponenti koje doprinose toksičnosti sedimenta tzv. TIE procedure kojima se markiraju šire kategorije organskih i neorganskih kontaminatana.

Faza I – karakterizacija (metali/organske komponente)

Faza II – identifikacija: specifične organske ili neorganske komponente odgovorne za toksičnost

Faza III – potvrda dobijenih podataka



Jednom
identifikovane hemijske
supstance odgovorne za toksičnost u
narednim studijama se posebno prate:
**identifikacija i kontrola izvora
zagađenja**

Hemijska analiza sedimenta – porednosti i nedostaci

- Obezbeđuje direktnu informaciju o prisustvu razmatranog kontaminanta
- Dostupne su standardne metode za većinu hemijskih komponenti
- Korisno u praćenju i eliminaciji izvora kontaminacije

- Ne pruža direkne informacije o uticaju i efektima kontaminiranog sedimenta
- Može biti prilično skupa
- Matriks može interferirajuće delovati na granicu detekcije i primenljivost podataka
- Nedostatak standardnih metoda za prioritetne hemijske komponente
- Može nedostajati analiza važnih hemijskih komponenti / nema informacija o efektima smeša

Određivanje ukupne toksičnosti sedimenta – prednosti i nedostaci

- Direktna indikacija uticaja i efekata na vodenim organizmima
- Dostupne su standardne metode i procedure
- Osetljivost na uticaj smeša i/ili neodređivanih hemijskih komponenti
- Manipulacija sedimentom može uticati na njegov integritet i toksičnost
- Rezultati mogu biti manje značajni u odnosu na testove *in-situ*
- Ne može se razlikovati uticaj individualnih komponenti (po potrebi)
- Osetljivost organizama zavisi od tipa organizama i klase kontaminanta
- Testovi zasnovani na praćenju dugoročnih efekata i efekata unutar generacija mogu biti skupi
- Na rezultate utiču fizičke karakteristike sedimenta, kao i njegove hemijska kompozicija

Procena zajednice bentosa - prednosti i nedostaci

- Direktna evaluacija *in situ* efekata kontaminiranog sedimenta
- Organizmi bentosa su “kontinualni indikatori” kvaliteta sedimenta
- Procena je fokusirana na populaciji već prisutnoj na ispitivanom lokalitetu i koja je izložena direktnom uticaju kontaminiranog sedimenta
- Nedostatak standardizovanih metoda za uzimanje i procesuiranje uzoraka
- Zajednice bentosa su pod uticajem hemijskih, fizičkih i hidroloških karakteristika sedimenta i mesta uzorkovanja
- Visoka varijabilnost u uzorcima zahteva prikupljanje velikog broja uzoraka velike zapremine
- Ne može se razlikovati uticaj individualnih komponenti (po potrebi)
- Dostupan je veliki broj merila, što interpretaciju podataka čini kompleksnom

Procena bioakumulacije - prednosti i nedostaci

- Dostupnost standardnih metoda
- Omogućava merenje sadržaja kontaminanta usvojenog od strane organizma
- Može obuhvatati *in-situ* i/ili *ex-situ* testove
- Može markirati kontaminante specifične za mesto uzorkovanja
- Korisna u praćenju i eliminaciji izvora zagađenja

- Izuzetno skupo
- Prikupljanje potrebne mase tkiva od organizama *in situ* je teško
- Manipulacija sedimentom može uticati na njegov integritet i bioakumulacioni potencijal
- Postoji nekoliko referentnih doza za određivanje koncentracija kontaminanata u tkivu

Tipična interpretacija trostrukog ispitivanja

Hem. analiza	Toksičnost	Analiza bentosa	Interpretacija
+	+	+	Visoko verovatan uticaj: evidentna degradacija na ispitivanom lokalitetu, prouzrokovana kontaminacijom
+	+	-	Verovatan uticaj: toksične komponente najverovatnije prouzrokuju stres organizama koji žive u sedimentu
-	+	+	Verovatan uticaj: toksičnosti doprinose komponente koje nisu određivane
+	-	+	Verovatan uticaj: testovi toksičnosti nisu dovoljno osetljivi
+	-	-	Malo verovatan uticaj: kontaminanti nisu dostupni organizmima na posmatranom lokalitetu
-	+	-	Malo verovatan uticaj: toksičnosti doprinose komponente koje nisu određivane
-	-	+	Malo verovatan uticaj: efekti na organizmima bentosa nisu posledica kontaminacije sedimenta
-	-	-	Malo verovatan uticaj: nije evidentna degradacija na ispitivanom lokalitetu prouzrokovana kontaminacijom

Zaključci na osnovu sva četiri sprovedena testa

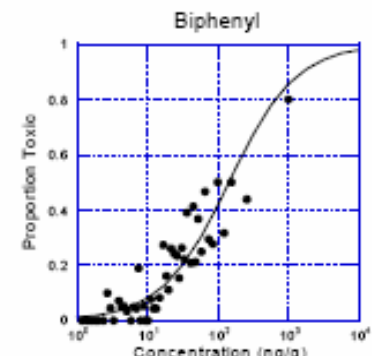
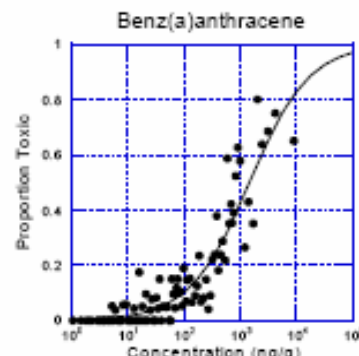
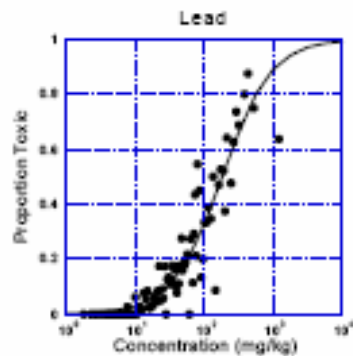
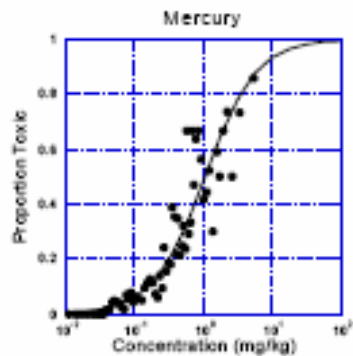
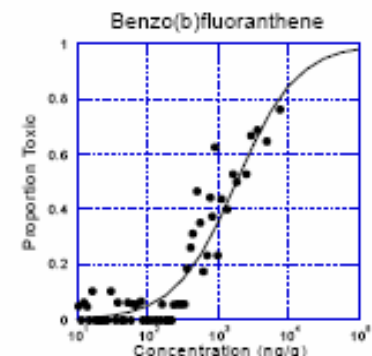
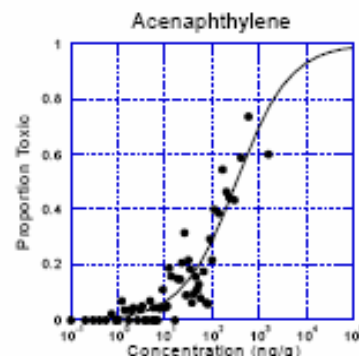
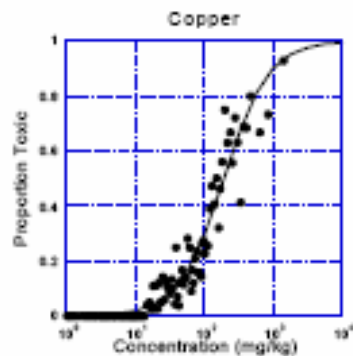
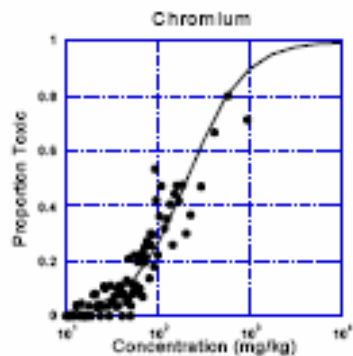
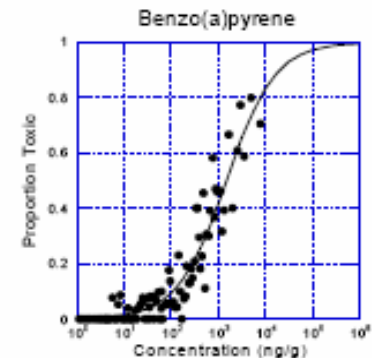
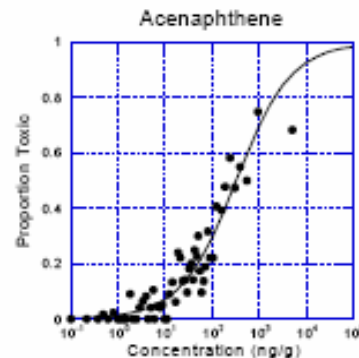
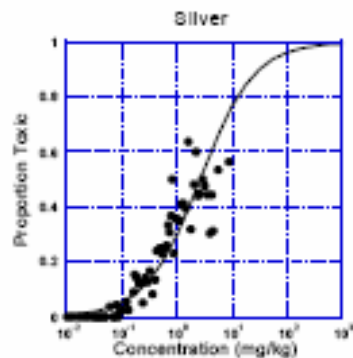
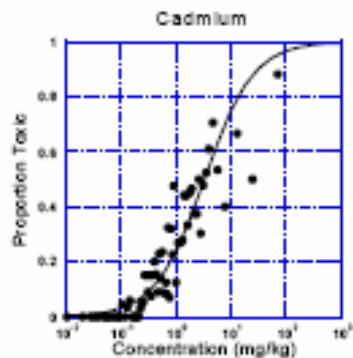
Hem.	Toks.	Bent.	Bioak.	Potencijalni zaključak
+	+	+	+	Prisutno je zagađenje sedimenta i doprinosi toksičnosti, narušavanju bentosa i bioakumulaciji.
-	-	-	+	Bioakumulacija ima potencijal da utiče na više trofičke nivoe, ali ne utiče na zajednicu bentosa. Nepoznat izvor kontaminacije.
+	-	-	+	Bioakumulacija ima potencijal da utiče na više trofičke nivoe, ali ne utiče na zajednicu bentosa. Moguće je da je sediment izvor kontaminacije
-	+	-	+	Bioakumulacija ima potencijal da utiče na više trofičke nivoe. Faktori koji nisu određivani utiču na toksičnost. Nepoznat izvor kontaminacije.

- Rezultati testova toksičnosti sedimenta i procene zajednice beskičmenjaka bentosa mogu se upotrebiti direktno za evaluaciju ili donošenje zaključaka o efektima na organizme sedimenta.

• **Efektivna interpretacija rezultata hemijskih analiza sedimenta** - zahteva alate koji će povezati hemijski sadržaj određene komponente sa potencijalom uočavanja štetnih bioloških efekata.

- Razvijaju se različiti modeli koji kvantifikuju vezu između koncentracije kontaminanta u realnim uzorcima sedimenta i klasifikuju uzorke prema toksičnosti, a na osnovu laboratorijskih testova toksičnosti.

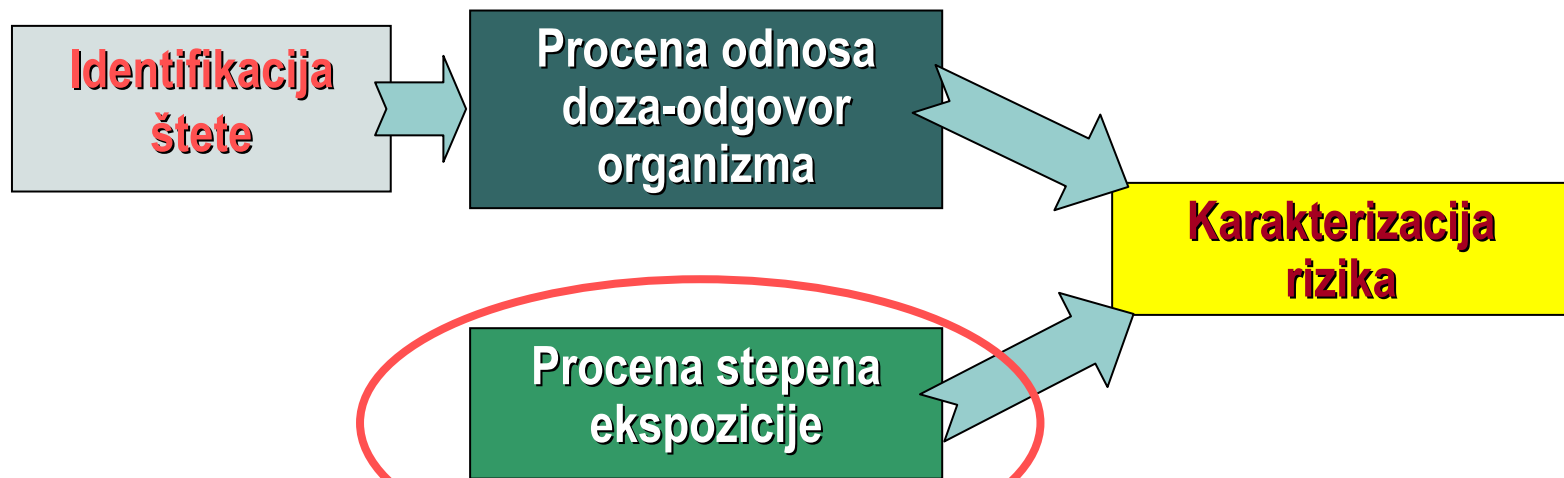
Model za predviđanje verovatnoće da će uzorak sedimenta biti klasifikovan kao toksičan



Evaluacija ekspozicije u sedimentu prisutnim kontaminantima ključna je komponenta **hemijske**

procene rizika i razumevanja faktora koji utiču na stepen ekspozicije i koji omogućavaju da se razviju odgovarajuća rešenja kao odgovor na kontaminaciju životne sredine.

- Opšti pristup koji primenjuje EPA u proceni rizika po ljudsko zdravlje ima četiri osnovne komponente i to:



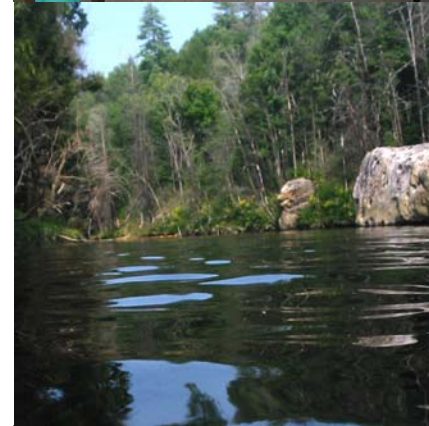
Šema toka procesa procene rizika

☛ Fokus mnogih sprovedenih istraživanja bio je upravo na faktorima koji utiču na ukupan sadržaj kontaminanata u sedimentu, kome su izloženi ljudi i ekološki receptori– **stepen ekspozicije**.

☛ Značajan parametar - **biodostupnost**

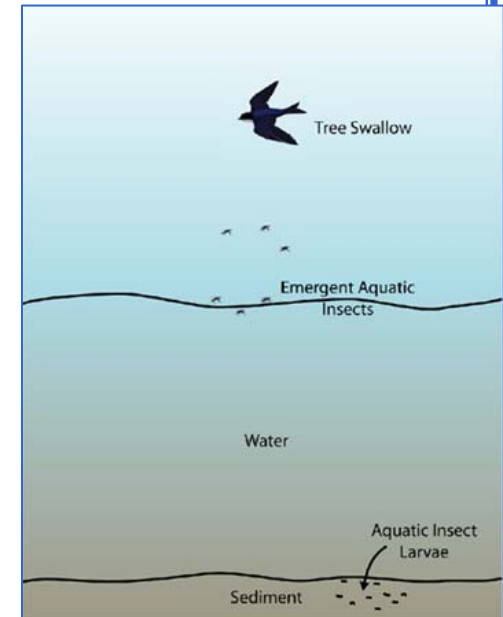
☛ stepen kojim je određena hemijska komponenta biodostupna, značajan je za evaluaciju izloženosti ljudi i ekoloških receptora pre svega perzistentnim komponentama.

☛ Izmenjena dostupnost komponenti vezanih za sediment – usled različitih hemijskih, fizičkih i bioloških procesa, **hemijske komponente u sedimentu se ponašaju drugačije nego kada su prisutne u vodi.**

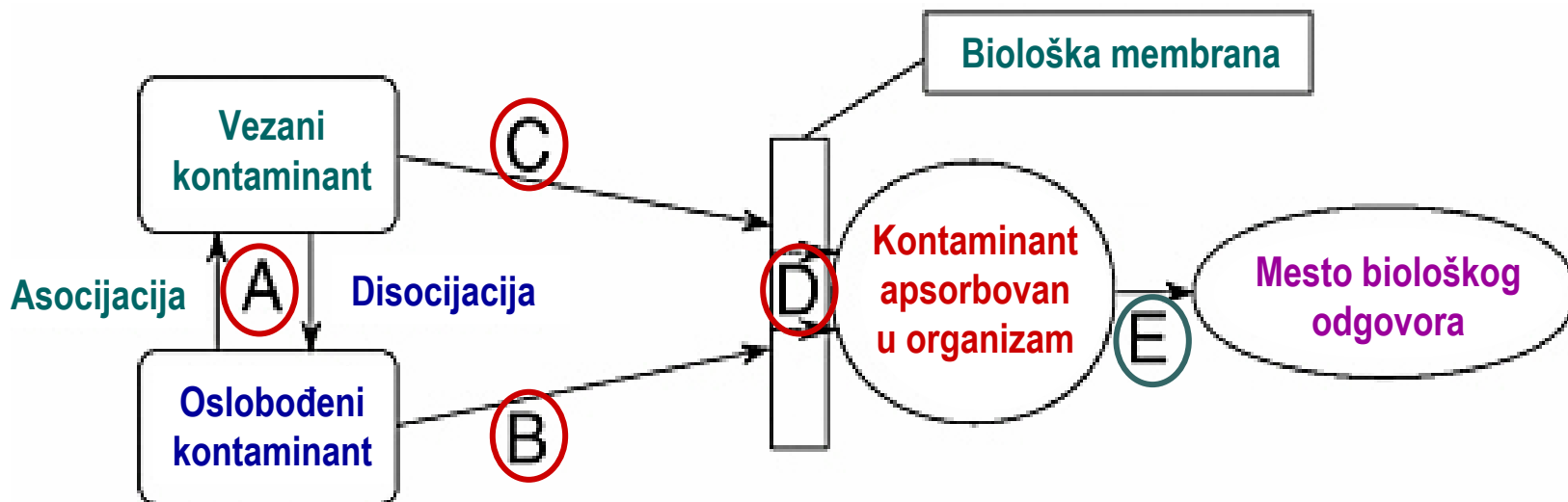


Procesi biodostupnosti i biodostupnost

- ❖ *Procesi biodostupnosti* - definišu se kao skup individualnih fizičkih, hemijskih i bioloških interakcija, koje **određuju izloženost** biljaka i životinja **hemijskim komponentama** prisutnim u sedimentu.
- ❖ *Biodostupnost* – često se primenjuje u proceni rizika, kao faktor podešavanja ili korekcije, a koji ukazuje na **moćnost hemijske komponente da bude usvojena** od strane organizma.
- ❖ Pristup koji podrazumeva brojne pretpostavke vezane za individualne “processe biodostupnosti” i gde nije u potpunosti jasno na koji način su procesi biodostupnosti inkorporirani u procenu rizika.



Procesi biodostupnosti u sedimentu



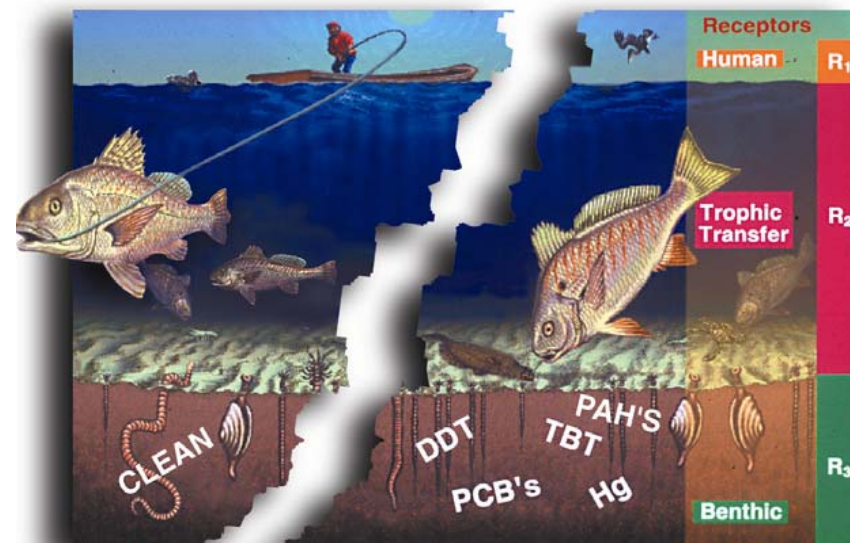
Procesi biodostupnosti (A, B, C i D)

- A** Interakcije zagađujućih materija između faza
- B/C** Transport zagađujućih materija do organizma
- D** Prolazak između fizioloških membrana
- E** Cirkulacija kroz organizam, akumulacija u ciljnom organu, toksikokinetika i toksični efekti

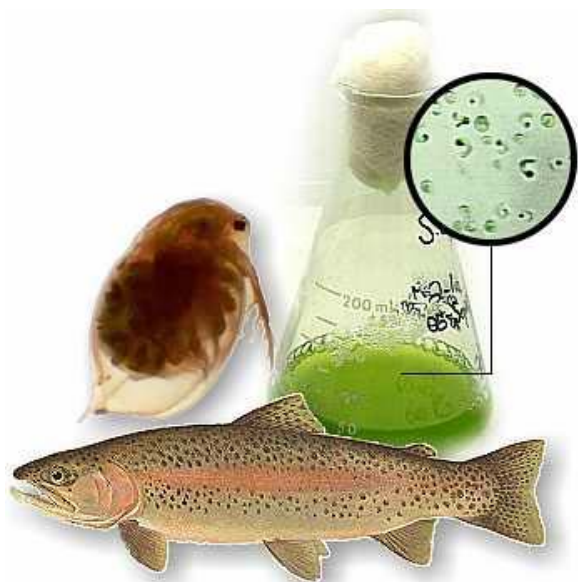
Biodostupnost u proceni rizika

- Procesi biodostupnosti imaju značajnu ulogu kako u proceni rizika po zdravlje, tako i u ekološkoj proceni rizika – jer pokrivaju ogroman broj puteva ekspozicije (*preko vode ukoju je oslobođen kontaminant iz sedimenta, ingestija, direktan dermalni kontakt sa sedimentom...*).

- Teško je biti siguran da li su svi relevantni procesi uzeti u obzir i da li je odgovarajuća pretpostavka zasnovana na validnom konceptu i pouzdanim podacima.



- U cilju poboljšanja ovog aspekta procene rizika, neophodno je **identifikovati relevantne procese biodostupnosti** na transparentniji način, kako bi bolje razumeo mehanizam tih procesa i ocenila mogućnost različitih alata da pruže informacije o procesima biodostupnosti.



- Dugoročno gledano, ovakav pristup omogućava poboljšanje procene izloženosti toksikantima, rezultujući boljom konzistentnosti, pouzdanosti i odbranljivosti merenja, modeliranja i predviđanja.

Pri analizi zasnovanoj na proceni rizika preporučuje se:

- Primena više linija dokaza za procenu kvaliteta sedimenta - najčešće se primenjuje karakterizacija trojnom metodologijom.
- Primena dostupnih tehničkih priručnika
- Donošenje konačnih zaključaka predstavlja kompleksan zadatak, ali ga je moguće uprostiti prikupljanjem pravih informacija:
 1. *Koncentracija hemijske komponente u vodi i sedimentu*
 2. *Promenljive vezane za prirodu i stepen ekspozicije (npr. frekvencija ekspozicije, količina ingestiranog sedimenta, telesna masa) i*
 3. *Toksičnost hemijske komponente.*

Procesi biodostupnosti se mogu odraziti na sve tri grupe podataka.

U cilju procene kvaliteta vode i sedimenta neophodan je sveobuhvatan pristup zasnovan kako na hemijskim i biološkim, tako i toksikološkim analizama.



A photograph of a pond with reeds in the foreground and a thank-you message overlaid. The pond water is calm with some ripples and small green plants floating on the surface. The reeds are tall and green, with some brown seed heads. The background shows a grassy bank under a bright sky.

HVALA NA PAŽNJI!