

Токсични метали у води и земљишту

Ружица Мицић

Сажетак: *Индустријализација и развој савремене цивилизације уопште донели су са собом велике количине тешких метала распршених у окружењу. Технологија брзог скрининга за откривање главних и елемената у траговима и тешких метала у различитим узорцима животне средине циљ је наших истраживања у овој веома актуелној области са еколошког и са становишта здравља људи.*

У том смислу проведеном студијом настојали смо утврдити: границе детекције, тачност, поновљивост, селективност и ефикасност различитих аналитичких метода у елементалној анализи трагова токсичних елемената.

За процену стања животне средине неопходно је извршити комплетну анализу микроелемената коришћењем различитих аналитичких метода као и припреме узорака, нарочито тла.

Изразито токсични тешки метали су: арсен, олово, жива, кадмијум, хром, бакар и никл. С обзиром на њихов лош утицај на људско здравље, на мутације и леталне исходе, потребно је тачно и прецизно мерити њихову концентрацију у узорцима животне средине, а нарочито у њеним примарним компонентама, води, земљишту и ваздуху.

Цитирање: Мицић Р (2022) Токсични метали у води и земљишту. У: Илић П, Говедар З, Пржуљ Н (уредници) Животна средина. Академија наука и умјетности Републике Српске, Бања Лука, Монографија LV:285–321

Cite as: Micić R (2022) Toxic metals in water and soil. In: Ilić P, Govedar Z, Pržulj N (eds) Environment. Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Banja Luka, Monograph LV:285–321

Мерењима се прати, контролише и утврђује присуство полутаната, али и учачају извори загађења који угрожавају живу средину, живи свет и на крају човека, последњег у ланцу исхране.

Кључне речи: Тешки метали, земљиште, вода, узорци животне средине, кинетичке методе, ICP-OES

9.1. Увод

Тешки метали спадају у групу веома токсичних полутаната и као такви доводе до нарушавања природних геохемијских циклуса и саме равнотеже екосистема. Одликује их биолошка неразградљивост, специфично понашање у земљишту и дуг период полуелиминације из организма. За разлику од неких органских загађујућих материја, метали не подлежу термичкој декомпозицији и микробиолошкој разградњи. Када једном доспеју у земљиште и водене токове, ту остају дуго времена и путем апсорпције од стране биљака и животиња, нарочито биоаккумулятора, улазе у ланац исхране.

Тешки метали важни за испитивања су: жива, кадмијум, арсен, кобалт, никл, манган, олово, гвожђе, бакар, цинк и хром. За више организме цинк, бакар и селен су есенцијални елементи. Међутим, у вишим концентрацијама могу бити токсични. Са хемијског, физиолошког и еколошког аспекта, тешки метали чине хетерогену групу елемената. У већини земљишта, у биљкама и животињама они се налазе у ниским или врло ниским концентрацијама (реда величине mg/kg и мање) и зато се називају „елементи у траговима” (*trace elements*). Иако су тешки метали природни елементи који се налазе у земљиној кори, већина загађења животне средине и изложености људи резултат су антропогених активности као што су рударство и топљење руда, индустријска употреба и производња и аграрна употреба метала и једињења која садрже метале.

До контаминације животне средине може доћи и корозијом метала, атмосферским таложењем, ерозијом металних јона у земљи и испирањем тешких метала, поновним суспендовањем талоба и испаравањем метала из водних ресурса у земљиште и подземне воде. Такође је забележено да природни феномени попут временских услова и ерупција вулкана значајно доприносе загађењу тешким металима. Индустријски извори укључују прераду метала у рафинеријама, сагоревање угља у електранама, сагоревање нафте, нуклеарне електране и водове високог напона, пластику,

текстил, микроелектронику, индустрију хране, постројења за заштиту дрвета и прераду папира.

С обзиром на њихову распрострањеност и токсичност, развијен је велики број техника и метода за одређивање ових полутаната у земљишту и води и у погледу претходне сложене припреме узорака, као и развоја што осетљивијих метода, јер су присутни у траговима у сложеном матриксу. У овој студији је дат преглед поступака за одређивање трагова неких метала (манган, молибден, торијум, ванадијум, олово, бакар, кобалт) у узорцима воде, земљишта и биљака применом кинетичко-спектрофотометријских метода као класичних аналитичких метода, али и савремених доминантних високо селективних техника као што су ICP-OES, ICP-MS за комплетну елементалну анализу, нарочито у акцидентним ситуацијама и за време поплава, када извори загађивања (јаловишта рудника) доспеју у природне водотокове и оптерете их токсичним растворним солима тешких метала (Мицић и сар. 2021; Мисић et al. 2021a; Мисић 2021b).

9.2. Тешки метали као конституенти и/или загађивачи у животној средини

Не постоји јединствена дефиниција тешких метала (Duffus 2002). Најчешће коришћена дефиниција је да су тешки метали метали који имају запреминску масу већу од 5 g/cm³. Појам тешких метала обухвата прелазне метале, неке металоиде, лантаниде и актиниде. Њихова заступљеност као полутаната у радној и животној средини представља озбиљан здравствени и еколошки проблем зато што су токсични, нису биоразградиви, имају веома дуго полувреме живота у земљишту (Kabata-Pendias 1999) и акумулирају се у живи систем кроз активни ланац исхране. Тешки метали се одликују различитим хемијским, физичким и физиолошким дејством (Sharma 2015).

У тешке метале чија је емисија из природних и/или антропогених извора значајна спадају: жива (Hg), кадмијум (Cd), кобалт (Co), хром (Cr), олово (Pb), никл (Ni), манган (Mn), гвожђе (Fe), бакар (Cu), цинк (Zn) и др. Због високе токсичности у групу тешких метала укључује се и берилијум (Be), а из истог разлога често се у ту групу сврставају металоиди арсен (As) и антимон (Sb) и неметал селен (Se). За више организме Zn, Cu и Mn су есенцијални елементи. Њихово присуство је неопходно у ниским концентрацијама, док у већим концентрацијама могу имати ефекат токсичности. Тешки метали се убрајају у веома опасне загађиваче и представљају велику опасност за све живе организме. Познато је да тешки метали, као карактеристични полутанти, у

свом геобиоциклусу, односно атмосферским депозицијама, доспевају у земљиште у којем се могу задржати у површинском слоју и веома се тешко уклањају из земљишта. У земљишту се могу акумулирати у великим концентрацијама и могу узроковати вишеструке еколошке последице, због чега се и сматрају водећим загађивачима околине (Wuana and Okieiman 2011).

Тешки метали се природно налазе у земљишту, у одређеним концентрацијама, и воде порекло од матичне стене, односно супстрата на којем је земљиште настало. У површинским хоризонтима земљишта често се могу наћи и тешки метали који нису геохемијског, већ су антропогеног порекла, односно доспели су у земљиште као последица различитих људских активности (индустрија, сагоревање фосилних горива, примена агрохемикалија, атмосферска депозиција, итд). Осим ових неорганских загађујућих материја, у земљишту су често присутне и бројне органске загађујуће материје, које због ниске биодеградабилности називамо перзистентним (перзистентни органски полутанти) (*persistent organic pollutants*, POPs) и у које спадају полициклични ароматични угљоводоници (*polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH), полихлоровани бифенили (*polychlorinated biphenyls*, PCB) и остаци пестицида и њихових метаболита. Урбана земљишта, у односу на рурална, често су више изложена антропогеном утицају због веће густине насељености, интензитета саобраћаја, близине индустрије итд. Дуготрајно уношење загађујућих материја у земљиште може довести до смањења његовог пуферског капацитета, што као последицу може имати трајну контаминацију земљишта и подземне воде. Данас све више расте свест људи да загађујуће материје, као што су тешки метали и перзистентни органски полутанти који се налазе у земљишту, могу имати озбиљне последице за људско здравље. Тешки метали који се акумулирају у људском организму могу изазвати тровања, угрозити рад централног нервног система и узроковати низ других тешких поремећаја. Загађеност земљишта тешким металима није лако утврдити и разликује се код различитих типова земљишта. Присуство неког једињења, у одређеној количини, не мора изазвати поремећај у биљној производњи код једног типа земљишта, али његово присуство у другом типу земљишта може смањити квалитет и количину приноса. Данас ових елемената има много више у пољопривредном земљишту, иако их у матичном супстрату на коме је земљиште формирано није било у таквом садржају. Узрок томе је све већи број индустријских постројења. Све је више топионица метала и термоелектрана из чијих димњака излазе велике количине појединих метала у виду гасова, гари, дима. Сви они најчешће падавинама доспевају у земљиште, загађујући животну средину и уништавајући вегетацију.

Индустријска постројења загађују ваздух тешким металима, а самим тим загађење се преноси на земљиште и воду. У близини топионица за прераду метала и термоелектрана неретко се примећују оштећења биљака и земљишта. Знатан део тешких метала доспева у земљиште применом хемијских средстава у индустријским и пољопривредним процесима. То су на пример олово (Pb), жива (Hg), никл (Ni) и арсен (As). Извори уношења тешких метала у земљиште могу да буду и нека минерална ђубрива и пестициди. Многи тешки метали уносе се средствима за заштиту биљака, а градско смеће (комунални отпад) све више се помиње као потенцијални извор ових елемената.

Тешки метали сврставају се у групу најопаснијих неорганских загађујућих супстанци због бионеразградивости и склоности биоаккумуляцији и токсичном ефекту, чак и при ниским концентрацијама. Осим тога имају способност уградње у ланац исхране. У ћелијама већина поливалентних метала преводи се у хелатни облик и уграђују га у своју биомасу механизмом активног транспорта. Активни транспорт зависи од температуре и кисеоника и могућ је само у ћелијама са неометаним дотоком кисеоника. Порастом температуре повећава се и токсичност. Током активног транспорта тешки метали вежу се на аминок, имино и SH групе, које су активни центри великог броја ензима. Тешки метали могу деловати и на начин да се понашају као антиметаболити, затим могу да блокирају центре за везање фосфата или нитрата, могу се уградити у ћелијску мембрану и смањити њену пермеабилност. Неки тешки метали могу структурно или електрохемијски заменити есенцијалне метале у ћелији и на тај начин нарушити њену структуру и покренути патолошке процесе. Представимо укратко њихове главне физичко-хемијске особине и значај у животној средини и здравствени аспект (Harmanescu et al. 2011). Олово (Pb) се у природи углавном налази у облику оксида (PbO, PbO₂), те као сулфид, карбонат, сулфат или хромат. У органском облику може се наћи у облику соли, које гради са органским киселинама. Услед антропошког загађења животне средине олово се може наћи у облику алкил-олова и других различитих деривата, који се користе за производњу бензина. Просечан ниво олова у Земљиној кори процењен је на 20 mg/kg. У горњим слојевима земљишта његова концентрација варира између 10 и 70 mg/kg. У близини већих саобраћајница и преко 100 mg/kg. Нивои у површинским водама су генерално испод 0,01 mg/l. Ваздух у градским подручјима садржи 0,2–3,0 µg/m³, док је у брдским подручјима та количина 10 пута мања. Вегетација садржи 0,2–0,6 mg/kg. Олово у тло, осим природним путем, може доспети и антропогеним путем. Највећи извори загађења природе оловом су моторна возила, индустријске отпадне воде, депоније, рудници олова, топионице, хемијска индустрија,

индустрија боја, керамичка индустрија, индустрија обраде и производње стакла, индустрија батерија и акумулатора, фабрике оружја и муниције. Из атмосфере, земљишта и вода, олово се уноси и задржава у биљкама, а даље преко ланца исхране и воде за пиће доспева и у људски организам. Олово је метал који има широку примену у различитим делатностима, али истовремено спада у ред перзистентних полутаната који проузрокују знатне штетне ефекте за живе организме и екосистем у целини. Честице олова присутне су у широком опсегу концентрација у свим деловима животне средине, у ваздуху, води и земљишту. У природи се олово највише појављује као јон Pb^{2+} . Олово је елемент у траговима у Земљиној кори, где је просечан садржај процењен на 15 mg/kg (Kabata-Pendias 2001). Постоји велики број минерала олова, а због израженог афинитета према сумпору, оно се концентрише у стенама и минералима сулфида. У значајним концентрацијама налази се у галениту (PbS), англезиту ($PbSO_4$) и церузиту ($PbCO_3$) (Fergusson 1990). Олова има и у рудама урана, јер је оно крајњи продукт два радиоактивна низа изотопа урана. Међу силикатима као „акумулатор“ олова познат је минерал ортоклас. Могућа је и замена олова са калцијумом у карбонатима и апатитима - минералима фосфора. Концентрација олова у метаморфним стенама варира у зависности од њиховог порекла, па је тешко проценити просечни садржај олова у тим стенама. Садржај олова зависи од типа и хемијских својстава земљишта, а уско је повезан и са величином честица. У мањем износу (до 40 mg/kg) може се наћи у лакшим песковитим земљиштима, док су у тешким глиновитим земљиштима измерене вредности до 90 mg/kg. Повишени садржаји Pb нађени су и у земљиштима са доста карбоната или органске материје. Осимд сагоревања оловног бензина у моторима са унутрашњим сагоревањем, значајни антропогени извори олова су рудници и топионице, индустријски процеси, коришћење отпадних муљева у пољопривреди. У прошлости је значајан извор олова у земљишту представљала употреба олово арсената као инсектицида и оловних пигмената у бојама. Емисија у рудницима и топионицама, индустријски процеси и ранија масовна употреба оловног бензина највише су допринеле контаминацији земљишта оловом. Иако је у већини земаља забрањена употреба бензина са оловним адитивима, због чињенице да се олово акумулира у земљишту, концентрације олова у земљиштима поред прометних путева достижу вредности од неколико стотина па и преко 1.000 mg/kg. Олово спада у групу веома токсичних тешких метала. Може се унети у организам удисањем аеросола, уношењем загађене воде и хране и контактом преко коже (Moore et al. 1989). Апсорбовано олово улази у крвоток и мека ткива (Rabinowitz et al. 1976), а највећи део депонује се у костима. Олово је кумулативни отров, чије се штетно дејство највише испољава код деце. Хронични ефекти који се јављају услед дуготрајног

уношења олова у организам укључују неуролошке и гастроинтестиналне тегобе, анемију, оштећење бубрега, сметње у психо-физичком развоју деце (Hanninen et al. 1979). Садржај Pb се у испитиваним узорцима креће у интервалу од 12,98 mg/kg до 54,7 mg/kg. Веће концентрације Pb очекивано се налазе су у оним узорцима земљишта која се налазе у близини путева где је саобраћај фреквентан и у близини бензинске пумпе. Садржај олова у свим испитиваним узорцима налази се испод препоручених вредности које су прописале Србија (100 mg/kg), Немачка (200 mg/kg) и Енглеска (450 mg/kg).

Кадмијум (Cd) је према геохемијској класификацији хемијских елемената литофилни елемент. Релативно је редак метал који се налази на 67. месту по заступљености у Земљиној кори. До рН 8 је увек присутан као двовалентни позитиван јон (под условом да се у средини не налазе фосфати и сулфати, који га могу исталожити), када се може лако сорбовати на суспендованим честицама или наградити комплексна једињења са органским лигандима. Агенција за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава кадмијум је означила једним од 126 највећих загађивача животне средине.

Хром (Cr) се у земљишту налази у различитим оксидационим стањима од +2 до +6 или у елементарном облику. Спада у групу токсичних метала, док степен токсичности зависи од његове валентности. Према подацима из литературе, концентрација хрома у биљкама је веома ниска. Просечна концентрација хрома у биљкама је од 0,2 до 4 mg/kg суве материје биљака. Хром је 17 елемент по заступљености у Земљиној кори са концентрацијама у интервалу од 126 mg/kg до 185 mg/kg. Налази се у вулканским стенама, где се лако супституише са Fe чији је јонски радијус сличан Cr³⁺. Базичне и ултрабазичне стене веома су богате хромом и садрже чак до 3.400 mg/kg. Хром се ослобађа у процесима сагоревања угља, а може доспети у земљиште и приликом одлагања отпадних муљева. Повећан садржај хрома у површинском слоју земљишта регистрован је у близини различитих антропогених извора. Токсичност хрома зависи од хемијске врсте, а највише је опасан у хексавалентном облику. У деловању на човека у индустријском окружењу има много сличности са никлом. Хром је већ дуже време означен као потенцијално канцерогени елемент за човека, што је запажено у епидемиолошким студијама о изложености индустријских радника хрому и једињењима хрома (Keegel et al. 2009). У испитиваним узорцима, садржај хрома је у интервалу од 0,1122 g/kg (Simonović et al. 2018) и испод је препорученог садржаја који је прописан у Србији (100 mg/kg), Немачкој (200 mg/kg) и Енглеској (200 mg/kg).

Жива (Hg) је једини течни метал. Њен садржај у земљиштима зависи од рН вредности и од садржаја органске материје у земљишту. Жива поседује

велику испарљивост – при температури од 20 °C у ваздуху се налази 14 mg/m³ у стању динамичке равнотеже. Праг безбедности живе у ваздуху износи 0,05 mg/m³ ваздуха, због чега просута жива представља потенцијалну опасност од тровања. Извори загађења животне средине су индустријска постројења која користе живу у технолошком процесу производње, а остатке одбацују у отпадне воде, и индустрија производње каустичне соде, папира, винилхлорида, коже, гуме. Органска живина једињења служе као фунгициди у заштити житарица и све чешће су узорци тровања животиња. Хлориди живе су доста покретљиви у земљишту, али жива у земљишту има малу и ограничену покретљивост. Та покретљивост је већа путем испаравања. Жива се још користи као дентални амалгам и у производњи батерија, боја, електроопреме, цемента, итд.

Арсен (As) је распрострањен у биосфери у органској и неорганској форми. У малој количини у елементарном стању, а већим делом у виду неорганских једињења (As₂O₃, Na₃AsO₃, AsCl₃, As₂O₅, Na₃AsO₄). Јавља се као As³⁺ и As⁵⁺, с тим да су једињења у којима је As³⁺ знатно отровнија. У земљишту је присутан око 2 mg/kg. Добија се као нуспроизвод при топљењу руда бакра, кобалта, цинка и других метала, тако да је рударска индустрија један од извора његове емисије. Основни извори арсена су различите индустрије (индустрија метана, индустрија нафте, електронске опреме, боја, керамике, стакла и друге).

Бакар (Cu) је заступљен у Земљиној кори у количини од 55 ppm у виду минерала. Биљке га усвајају у облику јона бакра Cu²⁺ или у виду хелата. За усвајање бакра из земљишта неопходна је енергија, мада се сматра да постоји и специфичан рецептор који игра улогу преносиоца бакра. Приликом усвајања бакра из земљишта главну конкуренцију му чине манган, гвожђе и цинк. Бакар је 26. елемент по заступљености у литосфери, непосредно после цинка. Понекад се налази у елементарном стању, али је најчешће облику примарних минерала појединачних и комплексних сулфида. Земљишта настала на шкриљцима и другим стенама које садрже глину најчешће имају довољно бакра, док земљишта настала на крупно зрнастим стенама и песковита земљишта, садрже мале количине бакра. Резерве бакра у земљишту углавном чине секундарни минерали (мелаконит, хидротенорит, азурит и др.). Захваљујући својим разноликим својствима, бакар има широку примену у савременим технологијама. Употребљава се у индустрији мотора и електричне опреме, у производњи легура, фунгицида и бактерицида. Високе концентрације бакра у површинском слоју земљишта указују на његово антропогено порекло. У земљиштима под виноградима у Француској нађене су концентрације бакра 100–1500 mg/kg (Besnard et al. 1999). Поред рудника бакра у Шпанији забележене су вредности у интервалу од 273 –2.541 mg/kg (Alvarez et al. 2003), а у близини топионице у Пољској од 70–1.600

mg/kg (Cabata-Pendias and Cabata 1999). У земљиштима у Немачкој на којима су одлагани градски отпад и отпадни муљеви средња вредност садржаја бакра била је 250 mg/kg (Keller et al. 2001). Бакар је есенцијални елемент за човека и налази се у саставу неколико протеина и метало-ензима. Његово учешће је важно у неким оксидо-редукционим процесима и синтези хемоглобина. Иако се користи у индустрији, код људи нису запажени случајеви професионалног тровања бакром. Осим случајева екстремног контаминирања хране или воде, једини значајан пример интоксикације бакром повезан је са Вилсоновом болешћу - ретким поремећајем метаболизма, када долази до повећања ресорпције бакра у дигестивном систему и његове високе акумулације у јетри и мозгу. Према Правилнику Републике Србије (1994) МДК за Cu је 100 mg/kg. Садржај Cu у свим анализираним узорцима је испод МДК вредности. Такође, неке соли бакра (мешавина натријум бихромата и бакар(II)-сулфата, CrCuF, користе се у заштити дрвета од гљивица које се нарочито развијају у деловима стуба директно изнад и испод земље, што може бити последица испирања средства за заштиту дрвета из дрвених платформи у земљиште.

Цинк (Zn) биљке усвајају у облику јона Zn^{2+} и, за разлику од гвожђа, мангана бакра и молибдена, у биљкама се увек налази у форми Zn^{2+} , слично бакару. Цинк се апсорбује из земљишта активним путем, при чему на његово усвајање негативно делују високе концентрације калијума и магнезијума. Биолошка и физиолошка улога цинка је огромна јер учествује у синтези ДНК, РНК, протеина и у синтези хормона ауксина. Цинк је у Земљиној кори веома заступљен и налази се у концентрацијама од 52 mg/kg до 80 mg/kg. Садржај цинка у магматским стенама је прилично уједначен, док је у седиментним стенама концентрисан у седиментима насталим од шкриљаца. Цинк се највише појављује у оксидационом стању $2+$ и има велики потенцијал за формирање различитих једињења са органским и неорганским групама. Главне цинкове руде су сфалерит (ZnS) и смитсонит ($ZnCO_3$). Садржај цинка у земљишту варира у зависности од врсте матичног супстрата, органске материје, текстуре и рН реакције земљишта. Мање га има у киселим земљиштима (10–30 mg/kg). Цинк се у земљишту адсорбује на минералима глине, на органској материји и хидратисаним оксидима метала, односно на колоидној фракцији земљишта. Главни извори загађења земљишта цинком су рудници и ливнице гвожђа, различити индустријски процеси, коришћење отпадних муљева, ђубрива и пестицида, корозија галванизованог челика и других метала. Емисија олова из антропогених извора у животну средину често је праћена и значајном емисијом цинка. Контаминација земљишта цинком потиче од различитих антропогених извора. Повишене концентрације цинка у градском земљишту последица су атмосферске

депозиције, корозије, саобраћаја и др. У пољопривредном земљишту потичу од употребе пестицида, ђубрива и отпадних муљева. Цинк је релативно слабо токсичан метал. Генерално, токсичност је ограничена на акутна предозирања, на пример код радника који су удисали честице прашине са повећаним садржајем цинка или цинкова испарења („метална грозница“). Уношење већих доза цинка, посебно његових неорганских једињења, може бити штетно за дигестивни тракт. Ингестија високих концентрација цинка током више месеци може да изазове анемију, оштећење панкреаса и поремећаје у метаболизму липопротеина високе густине (Finkelman 2005). У испитиваним узорцима земљишта, цинк је присутан у концентрацијама од 35,0 mg/kg до 62,7 mg/kg. Веће концентрације цинка нађене су у узорцима земљишта која се налазе у близини тргова. Према Правилнику Републике Србије (1994), МДК за цинк је 300 mg/kg и садржај Zn у свим испитиваним узорцима је испод МДК вредности.

Манган (Mn) улази у састав многих ензима, а неопходан је и у процесу фотосинтетског транспорта. Једна од најважнијих биолошких улога мангана је у оксидо-редукционим процесима. Просечан садржај мангана у биљкама је 50–250 ppm, а зависи и од биљне врсте и дела саме биљке. Максимална горња граница у земљишту која је токсична за биљке је 1.000 ppm. У земљишту манган потиче из MnO₂, а садрже га оксиди различитог степена оксидације од +2 до +7. Садржај мангана у земљишту износи 200–3.000 ppm, од чега биљкама на располагању стоји само 0,1–1,0%. У земљишту које је неутрално или благо базно доступност мангана биљкама је смањена у односу на киселију подлогу, где је концентрација мангана знатно већа. Манган је један од најзаступљенијих елемената у Земљиној кори са концентрацијама које су веће од свих других микроелемената осим гвожђа. Укупан садржај мангана у земљишту практично је пореклом из матичног супстрата. Манган се у природи не налази у елементарном стању. Јавља се у преко 100 минерала, међу којима су најзначајнији пиролизит – црни манган оксид (MnO₂), родохрозит (MnCO₃) и родонит (MnSiO₃). У другим минералима често је у комбинацији са кисеоником, карбонатима и силикатима (MnCO₃, MnSiO₂). Антропогени извори мангана у животној средини укључују градске отпадне воде, отпадне муљеве, индустрију челика и неких легура којима се манган додаје као антиоксидант и ради повећања тврдоће. Максимално дозвољена концентрација (МДК) за манган у земљишту није регулисана ни националним, ни светским и европским регулативама. У нашим испитивањима у узорцима воде кинетичким мерењима Mn је присутан у концентрацијама које се крећу од 3,40 до 26,9 mg/cm³ (Micić et al. 2006b). Извор мангана могу бити и издувни гасови аутомобила јер се његово органско једињење метилциклоперманган-трикарбонил (ММТ) користи као

једна од алтернатива оловним адитивима у бензину (Howe 2004). Поједина једињења мангана налазе примену у пољопривреди ($MnCO_3$), медицини ($KMnO_4$) и фармацеутској производњи (Mn -глуколат). Тровање манганом код људи је ретка појава и углавном је повезана са коришћењем воде за пиће. Код хроничног излагања мангану највише страдају органи за дисање, нервни систем и јетра. Инхалација честица прашине које садрже манган може да изазове упалу плућа и оштећења централног нервног система. Неуротоксичност инхалираних честица зависи од величине честица и хемијске врсте.

Гвожђе (Fe) биљке усвајају у облику јона Fe^{2+} и Fe^{3+} и у облику хелата. Апсорпција гвожђа из земљишта повезана је са редукцијом тако да у случају недостатка гвожђа у земљишту биљке из корена излучују феноле и редукујуће агенсе. Посебно изражену конкуренцију за унос гвожђа показују бакар, кобалт, никл, цинк, хром и манган. У земљишту са високим вредностима рН усвајање гвожђа ометају јони Ca^{2+} и фосфати. Исхрана нитратом смањује, а амонијачна повећава усвајање гвожђа из земљишта. Гвожђе је заступљено у Земљиној кори у концентрацији од 6,6% у облику следећих минерала: црвеног хематита (Fe_2O_3), црног магнетита (Fe_3O_4), сидерита ($FeCO_3$), халкопирита, пирита итд. Вековима се гвожђе користило у облику легура као што су челик, легуре са Mn , Cr , Mo и многим другим елементима. Гвожђе је саставни део хема у хемоглобин и има улогу у везивању и преношењу кисеоника из плућа у периферну крв. Услед недовољног уношења Fe у организам долази до појаве анемије. У испитиваним узорцима Fe је присутан у ниским концентрацијама које се крећу од 7,93 mg/kg до 13,7 mg/kg. Нема превеликих одступања од узорка до узорка, тј. концентрације у испитиваним узорцима прилично су уједначене.

Никл (Ni) слично као и молибден у биљкама се налази у малим концентрацијама 1–10 ppm, претежно у двовалентном облику. Горња граница високе концентрације која постаје токсична износи 10–50 ppm. Ова концентрација се лако може достићи на земљишту које је контаминирано градским отпадом или на земљишту где је основни супстрат богат никлом, као што су нпр. лапорци. Никл је по заступљености у Земљиној кори 23. елемент по реду. Он се најчешће у природи налази у облику сулфида и арсенида. Вулканске стене богате феро-магнезијским минералима (пироксен, оливин) и сулфидима, богате су и никлом. У овим минералима никл супституише Fe и Mg због сличности јонских радијуса. Органска материја има изражену способност да апсорбује никл, тако да је он доста концентрисан у угљу и нафти. Трошење вулканских стена је примарни извор Ni у земљишту. Варијације у садржају последица су неколико фактора, укључујући и матични супстрат од којег је земљиште настало. У земљиштима

која су настала на пешчарима и кречњацима или киселим вулканским стенама садржај никла је <50 mg/kg, док у онима насталим на базичним стенама или шкриљцима садржај никла може бити и до 500 mg/kg. У последње време све је израженије загађивање животне средине никлом који се ослобађа у различитим процесима у индустрији метала и при сагоревању угља и нафте. Отпадни муљевци и фосфатна ђубрива могу бити значајни извори никла у пољопривредном земљишту. Високе концентрације Ni чак до 26.000 mg/kg нађене су у близини топионица никла и бакра у Канади (Freedman and Hutchinson 1980). У Норвешкој су регистровани повишени нивои никла у земљишту као последица атмосферског транспорта аеросола који садржи никл емитован из индустријских комплекса у Русији (Almas et al. 1995). Код индустријских радника који долазе у додир са никлом и његовим једињењима примећена су професионална обољења (Sunderman 2004). Утврђено је да никл има канцерогени ефекат и да изазива промене на респираторном тракту са појавама тумора. Осим тога што је генотоксичан, никл може да проузрокује проблеме са репродуктивним органима и неуролошке и кардиоваскуларне сметње. Ингестија и инхалација су главни путеви уласка никла у организам, а до 55% честица никла унетих инхалацијом задржава се у плућима. Ресорпција никла преко коже повезана је са појавом дерматитиса. У испитиваним узорцима садржај никла је у интервалу од 13,91 mg/kg до 43,1 mg/kg и испод је препорученог садржаја прописаног у Немачкој (70 mg/kg) и Енглеској (230 mg/kg).

Кобалт (Co) је метал који има значајну улогу код биљака. У биљкама је садржано 1–40 ppm кобалта. Улази у састав витамина B12, те се у том облику уноси и у организам. Токсична вредност овог метала за људски организам до сада није позната. Концентрација кобалта у земљишту је врло ниска, 0,02–0,5 ppm. Доступност овог елемента биљкама зависи од pH вредности земљишта, садржаја креча, гвожђа и алуминијума, органске масе и врсте минерала глине. Повећањем pH вредности смањује се садржај доступног кобалта у земљишту. Ако се хемијским утицајем подигне pH вредност, тј. промени од 5,8 до 7,2, тада се може смањити садржај доступног облика кобалта за 50%. Кобалт је у природи веома распрострањен и чини око 0,001% земљине коре. Често се налази и у загађеном ваздуху. Кобалт у животну средину доспева из природних и антропогених извора. Природни извори укључују шумске пожаре, вулканске ерупције и процесе ресуспензије честица у атмосферу. Из антропогених извора ослобађа се приликом сагоревања нафте и угља, у процесима вађења и обраде кобалтних руда, а има га и у издувним гасовима аутомобила. Укупан садржај кобалта варира у зависности од типа земљишта. У близини антропогених извора кобалта концентрације достижу вредности од неколико стотина mg/kg. Токсичност кобалтом се најчешће јавља када се

кобалт уноси у свом неорганском облику. Вишак кобалта у организму доводи до контактнoг дерматитиса, мучнине, срчаних сметњи, оштећења бубрега и нервног система итд. МДК за кобалт у земљишту није регулисана ни националним ни светским и европским регулативама. У испитиваним узорцима кобалт је присутан у ниским концентрацијама које се крећу од 5,27 mg/kg до 17,4 mg/kg.

Ванадијум (V) је микроелеменат чија је количина у траговима неопходна или раст животињских ћелија. Међутим, с обзиром на повећане концентрације, прилично је токсичан. Токсичност ванадијума зависи од његове валенције и одговарајућег степена оксидације, ванадијум (V) је токсичнији од ванадијума (IV). Емисије ванадијума (V) у виду прашине и испарења, посебно у близини металуршких и кожарских постројења, изазивају јаку иритацију дисајних органа.

Торијум (Th) је природно присутан, благо радиоактиван метал. Природни торијум је углавном један изотоп: ²³²Th. Процењује се да торијума у Земљиној кори има око три до четири пута више од уранијума. Торијум је материјал за производњу нуклеарног горива. Нажалост, торијум нема само хемијску токсичност, већ као и други тешки метали има и радиоактивност. Природни торијум се распада веома споро у поређењу са многим другим радиоактивним материјама и емитовано алфа зрачење не може продрети у људску кожу, што значи да се изложеност и руковање малим количинама торијума сматрају безбедним.

Излагање аеросолу торијума може довести до повећаног ризика од рака плућа, панкреаса и крви, пошто алфа зрачење може продрети у те унутрашње органе. Изложеност торијуму изнутра доводи до повећаног ризика од обољења јетре. Није позната биолошка улога торијума.

9.2.1. Последице утицаја тешких метала на здравље људи

Последице које остављају тешки метали у организму веома су бројне. Навешћемо најизраженије здравствене последице уноса тешких метала у људски организам.

Психички поремећаји услед тровања: депресија, нагле промене расположења, халуцинације, појачана агресивност, несаница, хронични умор, изнуреност и ментална исцрпљеност, губитак апетита, анорексија, страхови, ослабљена пажња и концентрација, кратко памћење, Алцхајмерова болест. Моторни поремећаји: тешкоће и проблеми при ходању, отежано гутање хране, проблеми са говором, губитак равнотеже, епилептични напади и

смањена покретљивост удова. Физиолошки поремећаји у мозгу и централном нервном систему: неуритис (запаљење периферних нерава), неуропатија, смањена брзина нервне проводљивости, промене у кичменој мождини, губитак осећаја/утрнулоост екстремитета, парестезија (трнци у удовима). Желудачно-цревне тегобе: честа мучнина, повраћање, дијареја, бол и грчеви у стомаку, осећај жарења у грлу и устима, упала једњака, упала желуца и црева и канцер панкреаса, дебелог црева и желуца. Поремећаји у раду бубрега и јетре: хепатотоксичност, цироза јетре, хепатитис, оштећење бубрега. Кардиоваскуларне тегобе: оштећење крвних судова, тахикардија, анемија (малокрвност), хипертензија (повишен крвни притисак). Дисајни проблеми: плућна фиброза, бронхијална астма, упала ждрела, упала плућа, бронхитис. Поремећаји у раду репродуктивних органа: поремећаји менструалног циклуса, менструални болови и превремени порођаји. Осим свих набројаних здравствених тегоба, тешки метали унесени у човјеков организам узрокују и слабљење имунолошког система и учестале падове имунитета.

9.3. Тешки метали у води

Веома честа појава загађења воде је њено онечишћење тешким металима. Загађење воде повезано је с геолошким карактеристикама налазишта воде, али и индустријском и људском делатношћу. С обзиром на важност воде за живи свет, битно је воду што мање загадити, а ако је већ загађена, важно је адекватно је прочистити. Уласком у водени екосистем тешки метали у њему круже и врло често се акумулирају. Због њиховог изразито негативног утицаја на људско здравље у смислу пролазних сметњи, али и мутација и леталних исхода, тешке метале је неопходно неодложно уклонити из воде. Уклањање се може провести различитим методама: коагулација и флокулација, хемијско таложње, флотација, јонска измена, електрохемијска метода и адсорпција.

Одабир методе зависи од различитих фактора: врста тешких метала и њихова концентрација у води, температура и киселости воде и сл. Почетком 21. века све интензивније се развија свест о важности очувања околине, а поготово о очувању воде. Вода је неопходна за нормално одвијање и одржавање животних функција, саставни је део сваког сегмента људског деловања, те је такође незамењив ресурс у домаћинству и у пољопривреди и индустрији. Због чињенице да у данашње време велики развој насеља и повећање животног стандарда нису праћени еколошком регулативом, околина се брзо загађује, а једно од најприсутнијих је загађење воде.

Међу најозбиљнијим проблемима у свету данас је загађење испуштањем тешких метала у воду и њиховим акумулирањем у води. Са брзим развојем индустрије, нарочито индустрије за производњу ђубрива, батерија, пигмената, боја, стакла, те керамичке и индустрије папира, тешки метали се све више директно или посредно испуштају у околину, посебно у земљама у развоју. У отпадној води најчешћи тешки метали су арсен, олово, жива, кадмијум, хром, бакар, никл и цинк. Тешки метали, за разлику од органских нечистоћа, нису биоразградиви, па се могу акумулирати у свим живим организмима. Већина тешких метала је токсична и канцерогена и веома много угрожава људско здравље. Растом популације човечанства расте и потрошња чисте воде, чиме се стварају све веће количине загађене отпадне воде. Велики део коришћених вода не прочишћава се пре него се испусти у водоток, па се на тај начин такође смањују ресурси питке воде. Због свега наведеног потребно је прочишћавање загађених вода да би се очувало здравље људи али и заштитила околина.

У природи се вода налази као подземна, површинска (копно – реке, језера, ледници и сл. и мора и океани) и атмосферска (падавине).

Подземним водама сматрају се воде које се налазе испод површине земље. Тамо доспевају услед падавина, проласком површинских вода кроз пукотине тла и/или кондензацијом водене паре у земљи. У ситнозрнастом материјалу испод површине земље воде могу мировати или се кретати малом брзином. Због мировања или мале брзине кретања ова врста вода је дуже времена у контакту с водоносним слојем који делимично растварају. Стога те воде имају повећану тврдоћу, али се чисте механички и биолошки. Препорука је, када год је то могуће, ову воду користити у водоводним системима. Будући да су већи део времена у контакту с водоносним слојем, осим елемената који ову воду чине тврђом, подземне воде могу садржавати и повећану количину неких других минерала. У минералним водама садржај минерала прелази 500 mg/l. Зависно од врсте водоносног слоја подземне воде могу садржавати сумпор, јод и сл., али могу имати и температуру вишу од температуре обичних вода, па се такве воде називају минералнима.

Површинске воде настале су у геолошкој прошлости пре појаве копна. То су воде бара, потока, река, језера и сл. Настају из атмосферских вода и вода које се у земљу слију с површине. Зависно од тога теку ли или стоје на површини земље могу се класификовати као стајаће и текуће. Будући да је површинска вода у сталном контакту са земљом, раствара минерале из земље, што јој даје добар укус, али истовремено због контакта са земљом може бити и загађена. Температура ове воде знатно се мења у складу са годишњим добима. Међутим, површинска вода се упркос неким својим недостацима највише

користи за потребе људи будући да је потрошња воде велика, а залихе подземне воде се смањују.

Атмосферске воде познате су још под називом падавинске воде будући да настају од падавина. Састав им зависи од места падања јер проласком кроз атмосферу за себе вежу честице из атмосфере (гасови, прашина, честице и сл.). Ова врста воде није у контакту са земљином површином, па не садржи минерале. Уопштено се сматра исправном за пиће и доста се користи као питка вода у подручјима где нема или је врло мало подземних вода. Без обзира на то да ли је подземна, површинска или атмосферска, вода због својих физичко-хемијских својстава има огромну важност за живот. Вода је мултифункционалан ресурс будући да представља животни простор за биљке и животиње, служи као медијум за транспорт, може бити извор и пријемник енергије, али исто тако може бити и пријемник нечистоћа, средство помоћу којег се греје, хлади, пере, отапа, средство за производњу и развој. Дневна потрошња питке воде по становнику у развијеним земљама у просјеку износи 120 до 300 l. Сматра се да су највећи потрошачи чисте воде по становнику Сједињене Америчке Државе.

9.3.1. Загађивачи воде

Због пораста броја становника и глобалног развоја, повећава се и количина контаминираних вода, а то постаје све већи проблем у данашњем свету. Осим тога, кретањем воде у природи долази до њеног контакта са земљом, што значи директни контакт с минералима који могу садржавати тешке метале и/или радиоактивне изотопе, микроорганизме и сл., који такође могу бити супстанце које загађују воду. Загађење вода утиче на све сегменте околине и на сва жива бића. Повећањем концентрација супстанци у води повећавају се загађења других компонената околине, између осталог долази и до смањена количине питке воде на Земљи, али такође долази и до многих болести, а у најгорем случају до смрти. Хемијско загађење карактерише појава две врсте једињења: органских и неорганских која неретко могу бити растворна. Органске супстанце су високомолекуларна органска једињења која у води потичу од живих организама, али у воду могу доспети и као последица људског деловања. Угљени хидрати, масти и беланчевине су најчешће из природне околине. Сталан су облик загађења природних водених система и обично делују на смањење кисеоника у воденом екосистему. Осим тога, ове супстанце могу бити саставни део загађења у градској и индустријским отпадним водама. Хлороформ, угљоводоници, пестициди и хербициди су органске супстанце које у воду доспијевају људским деловањем као

последица индустријских или агрикултуралних процеса. Површинске воде могу показати велике разлике у нивоима хемијског загађења (хербициди и пестициди) због разлика у падавинама и у сезонском узгоју усева. Неки угљоводоници представљају загађиваче који су посебно проблематични. Као и код нафтних деривата, проблеми настају услед контакта с подземним водама које отапају нека од једињења у тим испарљивим супстанцама. Та једињења се тада могу кретати током подземне воде. Такође, непрописним одлагањем хемикалија које имају ниску растворљивост у води и густину већу од воде често се загађује тло, а самим тим и подземне воде. Растворне неорганске супстанце уништавају екосистем. Међутим, одређени број организама присутних у воденом систему прилагодио се на растворне соли. У групу неорганских загађивача воде убрајају се и радионуклиди. Сама вода није радиоактивна, али може садржавати елементе који то јесу. Када дође до контакта подземне воде с различитим природним радиоактивним елементима или вештачким радиоизотопима, тада се сматра да је дошло до радиолошког загађења. Извори таквог загађења су лежишта уранских руда, депоније нуклеарног отпада, нуклеарна електрана, талог од експлозије атомске бомбе и сл. У врло ријетким случајевима, бунарске воде могу бити загађене радионуклидима и њиховим изотопима као природним загађивачима.

9.4. Земљиште - састав и тешки метали у њему

Земљиште је површински слој земљине коре настао као резултат дуготрајних промена матичног супстрата литосфере. Садржи продукте распадања стена и биљних и животињских организама. Међусобним деловањем минералних и органских супстанци, уз непосредни утицај живих организама и спољашњих фактора (клима, влажност, итд.), настаје земљиште. Земљиште се састоји од минералних и органских материја. Сматра се да је земљиште трофазни дисперзни систем, који чини 50% земљишта. При томе 45% чине органске материје, а 5% неорганске материје. Остали део чине 25% воде и 25% ваздуха. Између осталог, ово је и најпожељнији однос фаза земљишта и сматра се да је најпогоднији за правилан раст и развој биљке.

Метали се у земљишту налазе у облику јона и у облику различитих соли. Подела метала који улазе у састав земљишта:

- макроелементи (Са, Mg, К и Na) и
- микроелементи (Fe, В, Мо, Se, Cd, Со, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn,...)

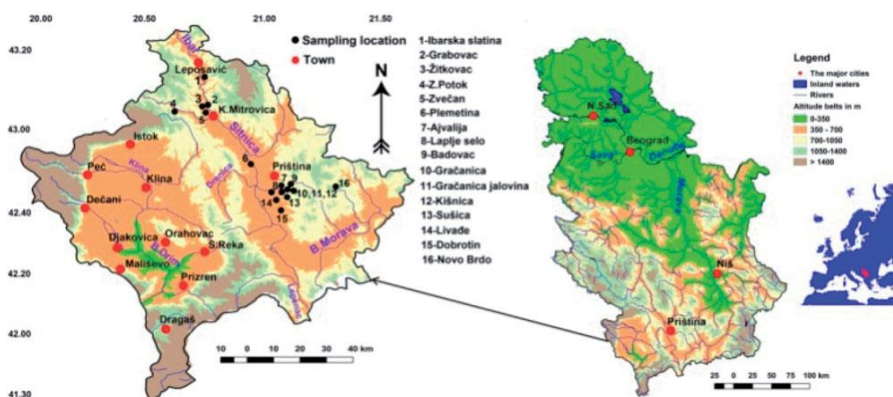
Макроелементи су неопходни биљкама за правилан раст и развој. Микроелементи се налазе у земљишту у траговима и неки од њих су

неопходни за развој биљака. У већим концентрацијама могу да буду и штетни за биљке. У оквиру микроелемената, посебну пажњу привлаче тешки метали. Они су токсични и углавном доспевају у земљиште различитим процесима загађења.

Приликом процењивања да ли је неко земљиште загађено тешким металима или је чисто важну смерницу представљају граничне вредности за максимално дозвољене концентрације тешких метала у земљишту. Максимално дозвољена концентрација (МДК) тешких метала у земљишту у Србији је дефинисана Правилником о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и методама за њихово испитивање (1994).

Већина метала не деградирају микробно или хемијски и њихова укупна концентрација у земљишту остаје дуго времена (Wuana and Okiemen 2011). Загађење земљишта тешким металима од рударских и индустријских процеса главни је предмет многих студија због повезаних здравствених ризика са контаминацијом метала (Abdu et al. 2017; Praveena et al. 2017).

Општи циљ ове студије био је елементарна анализа земљишта подручја Косова и Метохије (Сл. 9.1).



Сл. 9.1. Географски положај Косова и Метохије са локацијама узорковања и већим градовима (Simonović 2018)

Fig. 9.1. Geographical location of Kosovo and Metohija with sampling locations and major cities (Simonović 2018)

Елементарна анализа тла могла би пружити информације о стању загађености животне средине и здравственом ризику за становнике овог подручја. Да ли ће доћи до контаминације земљишта зависи од природног састава тла, антропогених активности (бројни рудници, металуршки комплекси, хемијска и прехранбена индустрија, саобраћај, ратови и

послератни ефекти) и геолошког састава земљишта. Одређивање концентрације токсичних елемената и макроелемената је важан податак у биогеохемијском циклусу у погледу везивања са биолигандима различитих органских компоненти у земљишту. Биохазард у земљишту приписује се тешким металима (Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, итд).

9.5. Аналитичке методе за одређивање садржаја тешких елемената

Традиционално, елементи у траговима и тешки метали у води, земљишту и седиментима одређују се на следеће начине: атомска апсорпција спектрометрија (AAS), индуктивно спрегнута плазма масена спектрометрија (ICP-MS) и индуктивно спрегнута плазма оптички емисиони спектрометар (ICP-OES) након киселе мокре дигестије узорака.

Са више погодности и могућности мултиелементалне анализе ICP-OES/ICP-MS постали су атрактиван инструмент за истовремено одређивање козагађивача у животној средини (Han et al. 2003). У овом раду представљени су хронолошки развој аналитичких метода, идући од кинетичко-спектрофотометријских метода у хомогеним системима ка савременим спектрохемијским методама и њихова оптимизација и аналитичка валидација за одређивање садржаја метала у реалним и моделованим узорцима вода и земљишта.

Методе су примењене директно или уз претходну припрему узорака за елементалну анализу, у зависности од селективности примењиваних метода и комплексности матрикса. Развој метода пратио је хронолошки развој аналитичких техника и њихову доступност у лабораторијама, од кинетичко-спектрофотометријских каталитичко-инхибиторних система, преко моћне купловане плазме са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES) до примене масених анализатора у тандемским техникама са поменутиим извором зрачења (ICP-MS) (Micić et al. 2006a, 2006b; Mitić et al. 2009a, 2009b; Micić et al. 2011, 2015, 2018).

Примена модерних симултаних мултиелементалних квантификационих техника довела је до идеје ширег испитивања са фокусом на подручје Косова и Метохије. Испитивања су усмерена на ово подручје због чињенице да Покрајина има специфичан геоморфолошки састав и да је под јаким антропогеним утицајем рударских и металуршких активности (Сл. 9.1). Студије покривају област дефинисану од координате (географска ширина) 42.00–43.250 N - географска дужина 20.00–21.750 N.

Истраживано подручје обухвата око 40 рудника. Рударско-металуршки комбинат олова и цинка „Трепча” један је од најважнијих рударских комплекса на територији Балкана, са неколико рудничких флотационих концентратора. Након открића руде олова и развоја рударства у деветнаестом веку област северног Косова и Метохије постала је центар индустријског рударства, доносећи са собом и загађење животне средине и утицај на здравље различитих слојева популације. Многе здравствене научне студије пратиле су корелацију утицаја тешких метала, посебно олова, на здравље становништва.

Предмет нашег рада био је елементарна анализа тла која би могла пружити информације о стању загађености животне средине и здравственом ризику за становнике овог подручја. Земљиште је у Покрајини Косово и Метохија контаминирано углавном антропогеним активностима (бројни рудници, загађење као последица послератних ефеката, етнички рат 1999), а треба узети у обзир и геолошки састав земљишта. Одређивање тешких метала у траговима, и као последица распада радионуклида због коришћења осиромашеног уранијума у току рата, важно је са аспекта заштите становништва од најтежих болести због њиховог познатог тератогеног и канцерогеног дејства (Micić et al. 2015).

9.5.1. Аналитички кораци у елементалној анализи узорака животне средине

Када се говори о овој теми, мора се навести да се методолошки поступак хемијске анализе, па самим тим и анализе узорака животне средине (земљиште, воде), састоји из следећих корака: планирање анализе; узорковање и чување узорака; припрема узорака за анализу; анализа узорака и обрада и саопштавање резултата анализе.

Правилно извођење сваког корака подједнако битно утиче на ток и тачност резултата и зато се мора пажљиво водити експеримент од самог дизајнирања до представљања резултата анализе.

9.5.1.1. Узорковање земљишта

При узимању узорака мора се приступити према методолошким правилима, стриктно пратећи ток припреме за анализу. У складу са тим поштована су следећа правила.

Правилан избор методе узорковања у зависности од доступности информација о изворима загађења и дистрибуцији загађивача: метода

случајног узорковања, метода систематског узорковања или метода стратифицираног узорковања. Пре узимања узорака истраживана страна профила очисти се педолошким ножем или ашовом. Узорци у нарушеном стању узимају се од доле на горе, од доњих ка горњим хоризонтима. Води се рачуна да у узорак не упада земљиште из суседних хоризоната.

Количина узорка треба да буде довољна да се на узорку изврше све анализе. Узорци у нарушеном стању стављају се у пластичне врећице. Сваки узорак обележава се посебном етикетом. Узорци се узимају из сваког хоризонта водећи рачуна да се при томе ни један узорак не контаминира. Избегавају се места где је утврђено присуство карбоната и не додирује се узорак рукама да би мерења рН вредности била реална. Узорци у врећицама или пластичним кутијама смештају се у дрвене или металне сандуке и транспортују у лабораторију.

Коначни резултати истраживања зависе од правилне припреме узорака за анализу. За припрему земљишних узорака потребан је следећи прибор: порцелански аван са тучком, гумени тучак, сито са отворима пречника један или два милиметра, педолошки нож, већи комад тврђег папира, папирне кесе, картонске кутије и стаклене посуде. Поступак којим се земљиште припрема за анализу обухвата следеће операције: а. Сушење узорака; б. Издавање средње пробе; ц. Ситњење узорака; д. Просејавање узорака; е. Чување узорака.

Узорци се након теренског истраживања допремају у лабораторију. Узорцима се додељују бројеви по редоследу по ком стижу у лабораторију. Иако су већ обележени на терену, у лабораторији им се дају посебне ознаке.

Под средњом пробом подразумева се део узорка масе око 500–1.000 грама, који представља средњу вредност узетог земљишног узорка на терену. Када се узима средња проба, мора се водити рачуна о саставу узорка. Том приликом се из земљишта морају одстранити делови корења и специфичне педолошке творевине да не би касније утицали на резултате лабораторијских мерења. Издвојену средњу пробу ситнимо у авану са тучком или у специјалним млиновима.

9.5.1.2. Припрема узорака земљишта за неорганску анализу

Узорци се подвргавају различитим минерализационим процедурама пре анализе присуства метала помоћу атомске апсорпционе или емисионе спектроскопије (Rawel 2009). Најчешће се разлагање органских супстанци врши излагањем узорка високој температури, жарењем и упаравањем.

Међутим, овај поступак траје дуго и у одређеним фазама може доћи до контаминације анализата или његовог губитка.

Сува минерализација. Сува минерализација је уобичајени начин припреме узорака. Узорци се најпре суше, а затим жаре у порцуланским лончићима на температури 550–600 °С, до константне масе. Током жарења, узорцима могу да се додају киселине (HCl или HNO₃) с циљем потпуног сагоревања органског дела узорка (суви остатак је беле боје). Минерализовани узорци се растварају у разблаженој киселини која је коришћена за њихову припрему или у деминерализованој води.

Мокра минерализација. Узорци се у овом поступку третирају оксидационим средствима или њиховим смешама. Поступак се изводи у стакленим чашама или у порцуланским лончићима. Благо загревање на температури мањој од 100 °С и водено купатило користе се да би се избегло прскање и пенушање узорка. У поступку мокре минерализације могу се користити и разблажене и концентроване киселине (HNO₃, HCl, H₂SO₄, HClO₄) или њихове смеше.

По потреби, може се додати и водоник-пероксид. Суви остаци се након минерализације растварају у деминерализованој води. Може се додати 1 ml 1 mol/l HCl пре разблаживања водом. Имајући у виду температуре испаравања неких елемената, мокра минерализација је поузданија од суве јер су смањене могућности загађења и губитка анализата.

Микроталасна дигестија. Микроталасна мокра дигестија у затвореном систему је тип мокре минерализације, који користи веће температуре у односу на мокру минерализацију и користи микроталасну енергију за загревање растварача, која у контакту са узорком преводи узорак у раствор за знатно краће време (Сталовић и Ђорђевић 2013).

Предности микроталасне дигестије: минимално време припреме узорка (око 15 минута), редуковане количине реагенса за потпуну дисолуцију матрикса, минимална контаминација у лабораторији и минималан губитак испарљивих анализата. Све ове предности воде ка нижим границама детекције, већој тачности методе и мањем загађењу околине.

9.5.1.3. Припрема узорака земљишта за одређивање псеудоукупног садржаја тешких метала

Узорци земљишта чувају се у херметички затвореним пластичним кесама, на собној температури. Узорци композитног горњег слоја тла сакупљани су ручно шпатулама на дубини 0–15 cm од сваког места узорковања и чувани у

затвореним полиетиленским контејнерима до даљег третмана. Узорци површинског земљишта са анализираних тачака одабрани су насумично из подручја истраживања. Од тога 1 kg сваког узорка земљишта узет је систематском применом насумичног узорковања по методологији IAEA-TECDOC-1415. Узорци тла су сушени на ваздуху у затвореном простору, у просторији на собној температури око две недеље. Затим су узорци раздвајани, очишћени од страног материјала и просејани кроз најлонско сито од 2 mm. Псеудоукупни садржаји тешких метала у земљиштима добијен су влажном киселинском разградњом у затвореном систему (рефлукс) са додатком водоник-пероксида (30%).

9.5.1.4. Узорковање, припрема и анализа вода

Узорци воде сакупљани су у полиетиленским боцама да би били довољно чисти. За правилно чување узорци се не филтрирају, већ се закисељавају са (1:1) азотном киселином до $\text{pH} < 2$ (3 ml (1:1) HNO_3 по литру узорка довољно је за већину узорака природне и воде за пиће). Потребно је било да се 500 ml конзервираних узорака воде благим загревањем на $85\text{ }^\circ\text{C}$, без кључања, упари на око 20 ml. Раствор узорка је квантитативно пренет у одмерни балон од 50 ml, разблажен дејонизованим водом и чуван у фрижидеру на $85\text{ }^\circ\text{C}$ до анализе.

9.6. Кластер анализа

Кластер анализа служи за груписање јединица посматрања у групе или класе тако да се сличне јединице нађу у истој класи (кластеру) (Miller and Miller 2005). Груписање се врши на основу резултата (скора), који се израчунава према вредности обележја по свим варијаблама, за сваку јединицу посматрања посебно. Метод који се користи за класификацију мора бити потпуно нумерички, а број класа се обично не зна унапред.

Типови кластер анализе

Многи алгоритми су коришћени за кластер анализу. Ипак, два типа су се издвојила као најбоља. Први је хијерархијски метод, који као крајњи резултат има дендрограм. То је графички приказ кластера (група) у облику стабла повезивања. Прво се врше израчунавања удаљености свих јединица међусобно, а затим се групе формирају путем техника спајања или раздвајања. Техника спајања (агломеративни, хијерархијски метод) полази од тога да је свака јединица сама у групи од једног члана. Блиске групе се постепено спајају док се на крају не нађу све јединице у једној групи. Код технике раздвајања иде се обрнутим редоследом, где се од једне групе

стварају две, па од те две следеће две и тако све док свака јединица посматрања не буде посебно. То је такозвани дивизиони хијерархијски метод, који се примењује много ређе него агломеративни.

Други приступ, нехијерархијски, врши рашчлањивање тако да јединице могу да се крећу из једне у другу групу у различитим фазама анализе. Постоји много варијација у примени ове технике, али суштина је да се прво пронађе тачка груписања око које се налазе јединице, на више или мање произвољан начин, а затим се израчунавају нове тачке груписања на основу просечне вредности јединица. Јединица посматрања тада се помера из једне у другу групу ако је ближа новоизрачунатој тачки груписања. Процес се одвија итеративно, све до постизања стабилности за унапред задани број група. У истраживањима се највише користи споменути хијерархијски „агломеративни“ метод.

Single Linkage („Nearest Neighbour“): Једноструко повезивање (метода најближег суседа). Прва два објекта која се повезују у кластер су она два која имају најмању међусобну удаљеност (највећу сличност). Удаљеност између новог кластера и појединог објекта одређује се као најмања удаљеност између тог објекта и чланова већ формираног кластера. У сваком од следећих корака удаљеност два кластера одређује се као удаљеност њихова два најближа члана.

Complete Linkage („Furthest Neighbour“): Потпуно повезивање (метода најдаљег суседа). Код ове методе удаљеност између два кластера рачуна се на основу удаљености између два најудаљенија члана.

Upgma - Average Linkage Between Groups („Unweighted Pair-Group Method using Arithmetic Averages“): Просечна веза између група. Дефинисана удаљеност између два кластера као просек удаљености између свих парова који се могу дефинисати између два објекта. Овај метод као што се види узима у обзир информације о свим паровима објеката између два кластера.

Average Linkage Within Groups: Просечна веза унутар група. Овај метод комбинује кластере тако да просечна удаљеност између чланова новог кластера буде што мања. Тако се удаљеност између два кластера дефинише као просечна удаљеност између свих објеката који би сачињавали нови кластер од та два постојећа.

Ward's Method: За сваки кластер израчунају се аритметичке средине за сваку варијаблу. Затим се за сваки објект рачуна квадрирани Еуклидова удаљеност до аритметичке средине кластера. Сумирају се удаљености за све чланове кластера. Спајају се они кластери за које је укупна (заједничка) сума ових одступања најмања.

Centroid Clustering Method: Одређује удаљеност између кластера као удаљеност између аритметичких средина оба кластера (њихових центроида). Недостатак центроидног метода јесте у томе што се почетна удаљеност два кластера може смањити између два сукцесивна корака анализе. Кластери спојени у каснијим фазама су више различити него они спојени у ранијим корацима.

Median Clustering Method: Код методе медијана два кластера која се спајају пондерисана су једнако приликом одређивања центроида, без обзира на број објеката у сваком од њих. Квадрирана Еуклидова удаљеност користи се код овог метода као и код претходног (центроидног).

Мерење удаљености

Постоји већи број различитих мера удаљености или сличности између објеката. Последица употребе различитих мера разликовања објеката јесте да се појединим карактеристикама података придаје различит значај (нпр. придавање већег значаја већим разликама; узимање у обзир највеће или најмање поједине разлике између два објекта). Избор мере условљен је важношћу неких карактеристика података у специфичној ситуацији у којој се врши кластеризација објеката.

Основна разлика постоји између мера сличности и мера удаљености. Термин сличност често се користи као синоним за повезаност или корелацију. За израчунавање удаљености јединица посматрања обично се користи Еуклидова функција.

Варијабле су углавном стандардизоване пре израчунавања удаљености да би све биле у једнаком положају. То значи да ће аритметичка средина за сваку варијаблу бити једнака нули, а стандардна девијација јединици. Нажалост, стандардизација има и један негативан ефекат, а то је што се на тај начин минимизирају разлике између кластера. Неке кластер анализе почињу са израчунавањем главних компоненти да би се смањио број оригиналних варијабли. На овај начин се смањује рачунски део посла у кластер анализи, али се тако добијају и другачији резултати. Ипак, данас се углавном због тога анализа главних компоненти избегава.

9.6.1. Статистичке анализе количина елемената у земљишту

У нашим истраживањима као статистички алат коришћена је анализа методом главне компоненте. Коришћена је са циљем оцењивања скупа података, смањења његових димензија и очувања већине статистичких

информација. PCA дозвољава постављење корелираних односа међу испитиваним варијаблама.

Циљ статистичке анализе резултата био је проналажење корелације између садржаја елемената у земљишту. У првом кораку статистичке евалуације Колмогоров–Смирнов тест (ниво значајности је био 0,05) коришћен је за испитивање нормалне дистрибуције концентрација одређиваних елемента. Тест је показао да за дате количине елемената није било нормалне дистрибуције за све узорке. Оригинални подаци су \ln трансформисани и коришћени за даље анализе. Пирсонова корелациона матрица добијена је коришћењем \ln трансформисаних вредности концентрација испитиваних елемената. На основу извршене PCA анализе, закључено је да можемо користити само четири фактора – концентрације Al, As, Ba и Ca да би се ефикасно пратило загађење истраженог подручја североисточног дела Косова.

Такође, резултати ротираних PCA анализе дају нам драгоцене податке о начину како можемо смањити As, Cu и Zn у испитиваном земљишту контролисано повећавајући концентрације Al и K. Дакле, коришћењем PCA анализе значајно штедим време и новац у праћењу загађења токсичним елементима и добијамо информације о томе како можемо евентуално планирати ремедијацију подручја загађеног тешким металима, какав је део територије Косова и Метохије, који је оптерећен постројењима „Трепче“ и рудницама угља и минерала у централном подручју.

Резултати студије, узимајући у обзир количине токсичних елемената, такође су истакли утицај индустријске и рударске делатности на присуство различитих елемената у земљишту на ширем простору Косова, али и условљеност геолошким карактеристикама. Такође, статистичка анализа даје нам минимални број фактора који се могу са сигурношћу одабрати за праћење загађења токсичним елементима, чиме се штеди време, новац и здравље људи, што је, у крајњем циљу свих ових истраживања, и најважније.

9.7. Развој, оптимизација и валидација метода за анализу трагова метала у земљишту и води

У овом делу поглавља биће представљено у првој групи научних истраживања неколико предложених кинетичко-спектрофотометријских метода за одређивање нано- и ултрамикро-количина јона тешких метала на бази њиховог каталитичког или инхибиторног дејства у хомогеним оксидо-редукционим реакционим системима. Друга група радова приказује примену

ICP-OES технике и делимично ICP-MS као осетљивије технике за одређивање трагова метала у различитим оксидационим стањима и праћење великог броја елемената на ширем подручју територије јужне Србије са већим бројем испитиваних узорака, вода, земљишта, биљака и пољопривредних производа (Micić et al. 2015).

9.7.1. Кинетичке методе за анализу трагова метала у реалним узорцима применом индикаторског кумарин-перманганатног система

У оквиру ранијег кинетичко-спектрофотометријског истраживања аналитике металних јона примењен је индикаторски кинетичко-спектрофотометријски систем – реакција оксидације 4-хидроксикумарина помоћу KMnO_4 на 525 nm, који је ограничен са становишта хемијске стабилности перманганата као стандардног раствора. Применом овог индикаторског система развијене су нове и осетљиве кинетичке методе и процедуре за одређивање јона метала као што су Mn(II) , Mo(VI) , Th(IV) , V(V) и Au(III) . Предложене кинетичке методе су валидиране и примењене на реалне узорке. Методе за одређивање Mn(II) , Th(IV) , V(V) успешно су примењене на узорцима речних и отпадних вода, применом одговарајућих маскирних реагенса за уклањање интерференци из матрикса. Група ових радова приказује развој, оптимизацију, валидацију и аналитичку примену за одређивање металних јона са еколошке тачке гледишта. Први од ових радова (Micić et al. 2006) описује једноставну, селективну и осетљиву кинетичку методу за одређивање трагова мангана (Mn) на основу његовог каталитичког дејства на реакцију оксидације 4-хидроксикумарина KMnO_4 у присуству хлороводоничне киселине, на $\text{pH} = 1,35$ на $25\text{ }^\circ\text{C}$. Индикаторска реакција је праћена спектрофотометријски мерењем смањене апсорпције, методом континуалних варијација параметара који утичу на брзину хемијске реакције, тј. оптимизацију концентрације реакционих параметара, и температуре реагенса. Калибрациона крива је линеарна у опсегу концентрација $20\text{--}200\text{ ng/cm}^3$. Вероватна релативна грешка била је у интервалу $10,52\text{--}3,10\%$ за опсег концентрација $20\text{--}200\text{ ng/cm}^3$. Одређени су ефекти интерференције страних јона у процени селективности предложене кинетичко-спектрофотометријске методе. Утврђено је да развијена метода има релативно добру селективност, осетљивост, једноставност и брзину.

У даљем раду према истом методолошком поступку развоја и валидације предложене су у истом индикаторском систему, валидиране и примењене у узорцима различитих вода, методе за одређивање садржаја Mo(VI) , Th(IV) ,

V(V). У том смислу су наведени параметри метода у погледу осетљивости, тачности, прецизности и робусности (Micić et al. 2006a, 2011).

Једноставна и брза кинетичка метода развијена је за одређивање микроколичине Th(IV) у узорцима природних вода, на собној температури са високом аналитичком учесталошћу мерења, тј. брзином. Примена предложене метода за одређивање Th(IV) веома је једноставна. На основу добијене кинетике успостављене су кинетичке једначине података. Метода има предност у погледу селективности, економичности, лако доступних хемикалија и инструментација, као и једноставну и евентуалну примену на многе реалне узорке који садрже веће количине торијума у комплексној матрици (вода, угаљ, стене и руде). Поступак развијене кинетичке методе показује тачност, прецизност и селективност за анализу Th(IV) на нивоу трагова (Micić et al. 2011).

Такође применом истог индикаторског система развијена је нова кинетичка метода за једноставно, брзо и селективно одређивање трагова ванадијума(V) ($0,5\text{--}5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) на основу његовог инхибиционог дејства на оксидациону реакцију 4-хидроксикумарина помоћу KMnO_4 у киселој средини (Micić et al. 2015). Предложена кинетичка метода коришћена је за одређивање ванадијума у различитим узорцима воде без његовог претходног одвајања.

Инхибиционо дејство ванадијума(V) на реакцију оксидације 4-хидроксикумарина (4-OH-coum) помоћу KMnO_4 у киселој средини коришћено је за развој једноставне кинетичке методе и његово одређивање. За обраду кинетичких података коришћена је метода фиксног периода применом спектрофотометријске методе. Приликом коришћења поменуте методе за одређивање ванадијума(V) у различитим узорцима воде интерферирају једињења Mn, Mo и Au, а њихов утицај се може елиминисати помоћу маскирајућих лиганата. Тако је развијена кинетичка метода за одређивање трагова ванадијума без његовог прелиминарног изоловања, што значајно скраћује време анализе. Примену предложеног метода значајно побољшава додавање маскирајућих лиганата за уклањање компоненти које стварају сметње. Остале предности предложене методе су једноставност рада, ниски трошкови, ниска потрошња реагенаса и узорака, и, што је веома важна чињеница: смањени губици трагова ванадијума и смањење опасности од загађења. Осим тога, метод се одликује високом прецизношћу, коректношћу и селективношћу у анализи ванадијума у микроколичини. Једноставна, је селективна и осетљива кинетичка метода за одређивање количине у траговима молибдена на основу његовог инхибиторног дејства на реакцију оксидације 4-хидроксикумарина помоћу KMnO_4 у присуству хлороводоничне киселине, на pH 1,75 на 25 °C (Micić et al. 2006a). Брзина индикаторске

реакције праћена је спектрофотометријски мерењем смањења апсорбације KMnO_4 на 525 nm. Процедура укључује оптимизацију концентрације и температуре реагенса, с обзиром на то да је брзина коришћена за одређивање трагова метала применом интегралне варијанте тангесне методе. Калибрациони графикон био је линеаран у опсегу концентрација од 20 до 200 ng/cm^3 молибдена, са релативном грешком у интервалу 10,52-3,10% за опсег концентрација 20–200 ng/cm^3 молибдена, респективно. Одређени су ефекти интерференције страних јона за процену селективности методе. Утврђено је да развијена метода има релативно добру селективност, осетљивост, једноставност и брзину мерења.

9.7.2. Кинетичке методе за анализу трагова метала у реалним узорцима применом индикаторског система азо-боја и водоник-пероксида

Имајући у виду нестабилност перманганата и синтезу кумарина, са свим нежељеним реакцијама, кинетичко истраживање одређивања трагова јона метала настављено је са другим индикаторским реагенсима ради поједностављења, али и са циљем побољшања аналитичке перформансе предложених метода. Индикатор систем као реакција оксидације: динатријум-6-хидрокси-5-[(4-сулфофенил)азо]-2-нафталенсулфонска киселина (вештачка боја, Sunset Yellow FCF, E110, SY) помоћу хидроген-пероксида у боратном пуферу. Такође, вештачка азо-боја: тартразин (три-натријум-5-хидрокси-1-(4-сулфофенил)-4-[(4-сулфофенил)азо]пиразол-3-карбоксилат), у реакцији оксидације са H_2O_2 , коришћен је као индикаторски реакциони систем. Sunset Yellow и Tartrazine су азо-синтетичке боје растворљиве у води, које се широко користе као адитиви у прехранбеној индустрији. Доступан је низ метода за њихову анализу појединачно или истовремено у смешама. Боје за храну могу бити природне или синтетичке, и оне су коришћене за оптимизацију боје хране, јер су свежина, мирис и сви укуси повезани са бојом хране. Међутим, синтетичке боје могу бити токсичне, посебно ако се конзумирају у великим количинама (алергија код деце и осетљивих особа). Дакле, у овој групи радова кинетичке методе за одређивање, Cu, Co, Pb, Au, али и SCN^- анјона на основу инхибиторног дејства на кинетичко-каталитичке реакције развијене су, валидиране и примењене у различитим реалним узорцима.

Предложена метода за одређивање кобалта је једна од најосетљивијих метода за његово кинетичко одређивање у наноколичинама (Micić et al. 2009). Показала је високу осетљивост, а заснована је на његовом јаком

каталитичком ефекту у реакцији оксидације динатријум-6-хидрокси-5-[(4-сулфофенил)азо]-2-нафталенсулфонска киселина (вештачка боја, Sunset Yellow FCF, E110, SY) водоник-пероксидом у боратном пуферу на pH = 9,5. Брзина реакције праћена је спектрофотометријски, SY на 478,4 nm. Оптимални услови индикаторске и основне реакције (температура, концентрација реагенса, pH) у погледу максималне осетљивости и селективности методе утврђени су као максимална разлика брзине двеју реакција, а обрада резултата вршена је диференцијалном методом тангеса. Утврђен је линеарни опсег концентрација 1,18–17,67 ng/cm³ и 17,67-58,90 ng/cm³ Co(II).

Разрађена је (Micić et al. 2009) и осетљива и брза кинетичка метода за одређивање Cu(II) и валидирана на основу његовог каталитичког ефекта на оксидацију динатријум-6-хидрокси-5-[(4-сулфофенил)азо]-2-нафталенсулфонска киселина са водоник-пероксидом у боратном пуферу на pH = 10,5. Реакција је праћена спектрофотометријским путем мерења смањења апсорбанције SY на 478,4 nm. Калибрациона крива је линеарна од 25 до 318 ng/ml Cu(II) јона. Граница детекције (LOD) (3σ) је 2,05 ng/ml, а граница квантификације (10σ/S) је 16,67 ng/ml. Предложени кинетички поступак је успешно примењен на праћење концентрације Cu(II) у узорцима воћа, вина и млека из различитих географских области са различитим еколошким загађењем. Резултати добијени предложеним кинетичким поступком били су у доброј сагласности са оним добијеним ICP-OES методом као поузданом методом. Предложена кинетичка метода је корисна за праћење квалитета пића или воћа, зависно од концентрације Cu(II), због његове важне нутритивне улоге али и могућег токсичног ефекта ако се прекорачи дозвољена доза и његовог депоновања, нарочито у мозгу, јер изазива неуролошка обољења.

У даљем истраживању овог индикаторског система (Micić et al. 2014), приказана је ефикасна, високо осетљива, брза и селективна кинетичка метода за одређивање трагова Cu(II) и примењена за његову квантификацију у различитим узорцима вода и животне средине. Метода се заснивала на каталитичком дејству трагова Cu(II) на редокс реакцију вештачке азо-боје тартразин (три-натријум-5-хидрокси-1-(4-сулфофенил)-4-[(4)сулфофенил]-азо]пирозол-3-карбоксилат), са H₂O₂. Оптимални услови успостављени су у погледу концентрације и температуре реагенса, а линеарност методе добијена је у опсегу концентрација од 13 до 318 ng/ml Cu(II) са границом детекције (LOD) (3sb/m) је 2 ng/ml и границом квантификације (LOQ) (10sb/m) 7 ng/ml.

Једноставна, брза, зелена аналитичка кинетичка метода за одређивање микроколичине јона Au(III) такође је утврђена и пријављена (Micić et al. 2016)

у истом индикаторском кинетичком систему. Метода се заснивала на инхибиторном ефекту трагова јона Au(III) на редокс реакцију између динатријум-6-хидрокси-5-[(4-сулфофенил)азо]-2-нафталенсулфонат (Sunset Yellow FCF, E110, SY, вештачка азо-боја) и водоник-пероксида, у алкалној средини боратног пуфера. Сви експериментални параметри који утичу на одређивање: концентрације реагенса, рН и температура испитани су и оптимизовани. Радни експериментални услови постављају се према највећој осетљивости предложене кинетике метода за одређивање Au(III) јона. Линеарност методе добијена је у опсегу 1,97–59,07 µg/ml од Au(III) јона са релативном стандардном девијацијом од 3,66–0,43%, респективно. Утицај ефеката интерференције главних Au(III) јона на одређивање и њихове границе испитивани су при константној концентрацији Au(III) од 39,39 ng/ml. Резултати одређивања Au(III) јона у узорцима добијени предложеном кинетичком методом и резултати компаративне ICP-OES методе били су у доброј сагласности и статистички прихватљиви.

9.7.3 Савремене спектрохемијске методе за анализу трагова метала у реалним узорцима

Имајући у виду ограничења спектрофотометријских техника у погледу селективности и брзине аналитичких мерења, даља истраживања концентрације тешких метала била су усмерена на анализу већег броја узорака на присуство токсичних јона у узорцима воде, земљишта и хране, кроз које токсични метали улазе у ланац исхране, применом доминантних савремених аналитичких техника елементалне анализе, попут ICP-OES и ICP-MS, посебно на територији Косова и Метохија (Micic et al. 2015). Процес валидације мерења на основу ICP-OES техника укључивао је прецизност, тачност, линеарност калибрационе криве, детекцију (LOD) и границе квантификације (LOQ). Тачност и прецизност методе су тестирани коришћењем NIST Certificate of Analysis for CRM reference material SRM-2709 А. Концентрације одабраних елемената који круже ланцем исхране (поврће) на територији Косова и Метохије одређиване су ICP-OES методом. Израчунат је дневни унос метала и добијен је индекс ризика за здравље. Статистичка анализа дала је бројне позитивне корелације између концентрација одабраних елемената у поврћу. Као резултат анализе главних компоненти добијено је 15 нових варијабли које су окарактерисане сопственим вредностима. Урађене статистичке анализе показале су велики број позитивних и негативних корелације између концентрација одабраних

елемената (23) у поврћу. Редослед здравствених количника за тешке метале пратио је опадајући ред $Zn=Mn>Pb>Cu>Ni>Fe>Cd>Co>Cr$.

Здравствени коефицијенти за све испитиване токсичне метале били су испод 1 (један), што се сматра безбедним. Идеја ширег испитивања концентрације тешких метала и поређења резултата заснована је на чињеници да Косово и Метохија имају специфичан геоморфолошки састав, под снажним антропогеним утицајем рударске и металуршке делатности. Ово је прво истраживање овог типа ширег подручја Косова и Метохије које поседује значајно рудно богатство. Одређене су концентрације 20 елемената: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Si, V и Zn користећи ICP-OES методу. Појединачни опсег концентрација токсичних елемената: олово (Pb) 0,044–14,98 g/kg, арсен (As) 0,007–0,33 g/kg, кадмијум (Cd) 0,004–0,044 g/kg, а хром (Cr) 0,053–0,245 g/kg.

Просторна дистрибуција токсичних елемената описана је коришћењем мапа дистрибуције. Да би се открило груписање узорака, анализирана је главна компонента и утврђен је кластер. (Simonović et al. 2018). Резултати студије истакли су утицај индустријских и рударских активности на елементарни садржај метала у земљишту на ширем простору Косова, посебно узимајући у обзир количине токсичних елемената. Такође, извршена статистичка анализа омогућава одређивање главних компонената чиме се добија у економичности и брзини мониторинга токсичних елемената у земљишту.

У нашим истраживањима са аспекта „зелене хемије“ у делу о испитивањима кретања тешких метала осврнули смо се на примену раније предложене кинетичке-спектрофотометријске методе за мерење концентрације металних јона пре и после третмана електрохемијски синтетизованих ферата ради њиховог уклањања из еколошких узорака (Micić 2019). У овим радовима приказана је примена електрохемијски генерисаног ферата Na_2FeO_4 , за елиминацију Th(IV) и Pb(II) јона из узорака воде као коагулационог агенса. Торијум је токсични радиоактивни елемент који се често користи као гориво за нуклеарне реакторе.

Анализирани узорци природне воде оптерећени Th(IV) јоном третирани су раствором ферата (VI) под препорученим условима електрохемијски синтетизованих раствора ферата и Th(IV) је квантификован претходно утврђеном кинетичком методом. Уклањање Th(IV) јона фератима успешно је потврђено поређењем концентрације Th(IV) пре и после третмана фератима(VI). Једноставна кинетичко-спектрофотометријска метода успешно је примењена за одређивање концентрације Th(IV), што указује на смањивање концентрације Th(IV) у узорцима воде применом ферата (VI).

9.8. Закључак

У овом поглављу, на основу помињане студије, истакнут је аналитичко-методолошки приступ одређивања тачних концентрација јона појединих тешких метала на бази њиховог кинетичког дејства у различитим оксидационим хемијским системима. Приказани резултати развоја и валидације метода такође су разматрани са аспекта њихове примене у сложеним матриксама животне средине у којој се налазе и одакле се врши њихова биогеохемијска трансформација, са посебним освртом на узорке воде и хране, тј. пратећи њихову хемодинамику. Студија је приказала компаративну анализу трагова тешких метала у различитим узорцима воде, земље, али и хране, пића, итд., користећи две квантитативне технике различите по аналитичким перформансама у корист савремених метода попут ICP-OES.

Резултати наведене студије истакли су и утицај индустријске и рударске делатности и геолошких карактеристика тла на садржај тешких метала у води и земљишту на ширем простору Косова и Метохије, посебно узимајући у обзир количине токсичних елемената. Такође, примењена статистичка анализа главних компонената омогућава избор минималног броја фактора који се могу користити за праћење загађења површинских хоризоната земљишта изазваног присуством метала из различитих извора, с циљем мониторинга ових загађивача у близини извора загађивања различитог порекла. Брзе и тачне информације о концентрацији било ког загађивача важне су за праћење загађивача ради заштите животне средине, укључујући и токсичне тешке метале у процесу биомагнификације, који су предмет ових истраживања, чији резултати повезују природне и антропогене изворе загађивања и концентрације тешких метала у главним конституентима животне средине - води и земљишту.

Литература

- Abdu N, Abdullahi, Abdulkadir A (2017) Heavy metals and soil microbes. *Environ. Chem. Lett.* 15:65–84. doi:10.1007/s10311-016-0587-x
- Alvarez E, Fernandez-Marcos ML, Vaamonde C, Fernandez-Sanjurjo MJ (2003) Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *Sci. Total Environ.* 313:189–197. doi:10.1016/S0048-9697(03)00261-4
- Almas A, Singh BR, Sveittrup TE (1995) The impact of the nickel industry in Russia on concentrations of heavy metals in agricultural soils and grass in Sor-Varanger, Norway. *Nor. J. Agr. Sci.* 9:61–74

- Besnard PM, He C, Roberts M (1999) Distribution of copper in champagne vineyards soils, as influenced by organic amendments. 5th Int. Conf. Biogeochem. Trace Elements, Vienna, pp 416–417
- Duffus J (2002) Heavy metals – a meaningless term? (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 74:793–807. doi:10.1351/pac200274050793
- Kabata -Pendias A, Pendias H (1999) Biogeochemistry of trace elements, second ed. Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish).
- Kabata -Pendias A, Pendias H (2001) Trace Elements in Soils and Plants, Third ed. Boca Raton, CRC Press. USA
- Keegel T, Moyle M, Dharmage S, Frowen K, Nixon R (2009) The epidemiology of occupational contact dermatitis (1990–2007): A systematic review. Int. J. Dermatol. 48:571–578. doi:10.1111/j.1365-4632.2009.04004.x
- Keller C, Kayser A, Keller A, Schulin R (2001) Heavy-metal uptake by agricultural crops from sewage sludge treated soils of the upper Swiss Rhine Valley and the effect of time, in: Iskandar IK (Ed.), Environmental restoration of metals-contaminated soils, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp 273–291.
- Miller J, Miller JC (2005) Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. Pearson/Prentice Hall
- Mitić S, Micić RJ, Budimir M (2009b) Highly sensitive determination of Traces of Co(II) in pharmaceutical and urine samples using kinetic-spectrophotometric method. Anal. Lett. 42(7):935. doi:10.1080/00032710902809017
- Mitić S, Micić RJ, Simonović RM (2009a) Analytical application of food dye Sunset Yellow for the rapid kinetic determination of traces of copper(II) by spectrophotometry. Food Chem. 117(3):461–465. doi:10.1016/j.foodchem.2009.04.042
- Micić R (2021b) The role of analytical chemistry of metal ions in monitoring the quality of the environment. The first international conference on sustainable environment and technologies „Create sustainable community“, Belgrade, pp 57–66.
- Micić R, Manojlović D, Kodranov I, Acković J (2021a) Toxic Metals in Soil Samples near Source of Pollution with Ecological Risk in Northern Kosovo and Metohija. The first international conference on sustainable environment and technologies „Create sustainable community“, Belgrade, pp 233–240
- Micić R, S Mitić S, Pavlović A, Tošić S, Mitić M (2011) Kinetic determination of thorium by its catalytic effect in environmental water samples. J. Radioanal. Nucl. Chem. 288(3):845–850. doi:10.1007/s10967-011-1009-y
- Micić R, Simonović R, Petković B (2006a) Kinetic spectrophotometric determination of traces of molybdenum(VI) by its inhibitory effect on the oxidation of 4-hydroxycoumarine by potassium permanganate. Anal. Sci. 22:793–796. doi:10.2116/analsci.22.793
- Micić RJ, Jokic AB, Simonović RM, Arsic BB, Mitić MN, Galonja-Coghill T, Cekerevac MI, Nikolić-Bujanović Lj (2019) Application of Electrochemically Synthesized Ferrates (VI) for the Removal of Th(IV) From Natural Water Samples. J. Water Chem. Technol. 41(2):101–104. doi:10.3103/S1063455X19020061

- Micić RJ, Mitić S, Pavlovic AN, Kostic DA, Mitić MN (2014) Application of tartrazine for sensitive and selective kinetic determination of Cu(II) traces. *J. Anal. Chem.* 69:1147–1152. doi:10.1134/S1061934814120107
- Micić RJ, Mitić SS, Arsić BB, Jokić AB, Mitić MN, Kostić DA, Pavlović AN, Čekerevac MI, Nikolić-Bujanović Lj, Spalevic Z (2015) Statistical characteristics of selected elements in vegetables from Kosovo. *Environ. Monit. Assess.* 187:389. doi:10.1007/s10661-015-4606-3
- Micić RJ, Simonović R, Mitić SS, Kostić DA, Mitić M, Pavlović Lj (2015) Development and use of the kinetic method for determination of trace amounts of vanadium (V) in water samples from objects of the environment. *J. Water Chem. Technol.* 37:166–171. doi:10.3103/S1063455X15040037
- Micić RJ, Simonović RM, Petković B (2006b) Kineticspectrophotometric determination of traces of manganese(II) by its catalytic effect on oxidation of 4-hydroxycoumarin with potassium permanganate in river water samples. *Anal. Lett.* 39(2):425–433. doi:10.1080/00032710500477258
- Мицић Р, Манојловић Д, Кодранов И, Ацковић Ј, Арсенијевић А, Радосављевић Ж (2021) Садржај и дистрибуција тешких метала у реци Ибар током поплава и изливања јаловишта. 57. Саветовање српског хемијског друштва, Крагујевац, стр 67
- Moore MR (1989) The percutaneous absorption of lead-203 in humans from cosmetic preparations containing lead acetate, as assessed by whole-body counting and other techniques. *Food Cosmet. Toxicol.* 18:399–409. doi:10.1016/0015-6264(80)90197-2
- Pawel P (2009) Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *Trends Analyt. Chem.* 28(1):117–128. doi:10.1016/j.trac.2008.09.015
- Praveena SM, Pradhan B, Aris AZ (2017) Assessment of bioavailability and human health exposure risk to heavy metals in surface soils (Klang district, Malaysia). *Toxin rev.* 37(3):195–205. doi:10.1080/15569543.2017.1350193
- Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и методама за њихово испитивање (Службени гласник Републике Србије, број 23/94)
- Rabinowitz MB, Wetherill GW, Kopple JD (1976) Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *J. Clin. Investig.* 58:260–270. doi:10.1172/JCI108467
- Simonović S, Sejmanović D, Micić R, Arsić B, Pavlović A, Mitić S, Jokić A, Valjarević A, Micić A (2018) Chemometrics based on the mineral content as a tool for the assessment of the pollution of top soils. *Toxin. Rev.* 38(2):160–170. doi:10.1080/15569543.2018.1434797
- Сталовић Б, Ђорђевић С (2013) Оптичка емисиона спектроскопија са индуктивно куплованом плазмом (ICP-OES) као аналитичка техника за детекцију тешких метала у биолошком материјалу. *MD-Medical Data.* 5:053–057

- Sunderman Jr FW (2004) Nickel, in: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoeppler M (Eds.), Elements and their compounds in the environment. Second ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp 841–865
- Sharma S (2015) Heavy Metals in Water. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Fergusson J (1990) The Heavy Elements, Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, Oxford
- Finkelman R (2005) Sources and Health Effects of Metals and Trace Elements in our Environment: An Overview, in Moore TA, Black A, Centeno JA, Harding JS, Trumm DA (Eds.), Metal Contaminants in New Zealand. University of Canterbury Press, Christchurch New Zealand, pp 25–46
- Freedman B, Hutchinson TC (1980) Pollutant inputs from the atmosphere and accumulations in soils and vegetation near a nickel-copper smelter at Sudbury, Ontario, Canada. *Canad. J. Bot.* 58:108–132. doi:10.1139/b80-014
- Han F, Su Y, Monts D, Plodinec M, Banin A, Triplett B (2003) Assessment of global industrial-ageanthropogenic arsenic contamination. *Sci. Nat.* 90:395–401. doi:10.1007/s00114-003-0451-2
- Hanninen H (1979) Subjective symptoms in low-level exposure to lead. *Neurotoxicology*, 1:333–348
- Harmanescu M, Alda LM, Bordean DM, Gogoasa I, Gergen I (2011) Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area; a case study: Banat County, Romania. *Chem. Cent. J.* 5:64. doi:10.1186/1752-153X-5-64
- Howe PD, Malcolm HM, Dobson S (2004) Manganese and its compounds: environmental aspects. WHO, Geneva, CICAD No 63
- Wuana AR, Okieimen FE (2011) Review artical Heavy metals in contaminated soils: A review of cources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. Internationa lScholarly research Network ISRN Ecology Volume 2011.

Toxic metals in water and soil

Ruzica Micić

Summary

Industrialization and the development of modern civilization in general brought with it large amounts of heavy metals that were dispersed in the environment. Rapid screening technology for the detection of major and trace elements as well as heavy metals in various environmental samples was the goal of our research in this very topical area from an ecological and human health point of view. In this sense, the objectives of this study were to determine the limits of detection, accuracy, repeatability, selectivity and efficiency of different analytical methods in elemental analysis, especially traces of toxic elements. To assess the state of the environment, it is necessary to carry out a complete analysis of microelements using different analytical methods, as well as the preparation of samples, especially soil. Heavy metals that are extremely toxic are arsenic, lead, mercury, cadmium, chromium, copper and nickel, and given their extremely negative impact on human health, and mutation and lethal outcomes, their concentration in environmental samples must be accurately and precisely measured, especially in its primary components, water, soil and air. The aim of the measurement is to monitor, control and determine the presence of pollutants, but also to identify sources of pollution that threaten the living environment, the living world and, ultimately, humans, the last in the food chain.

Keywords: Heavy metals, soil, water, environmental samples, kinetic methods, ICP-OES

