

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nemanja M. Barać

**MOBILNOST I BIODOSTUPNOST ODABRANIH
ELEMENTATA U POLJOPRIVREDNOM
ZEMLJIŠTU ALUVIONA REKE IBAR**

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nemanja M. Barać

**MOBILITY AND BIOAVAILABILITY OF SELECTED
ELEMENTS IN AGRICULTURAL LAND OF THE
IBAR RIVER ALLUVIUM**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentor:

dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

dr Aleksandar Ćorac, vanredni profesor
Univerzitet u Prištini, Medicinski fakultet

dr Mirjana Ristić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Dragana Živojinović, docent
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Dragan Manojlović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija predstavlja rezultat projekta "Industrija proizvodnje olova i cinka, posledice po stanovništvo i uređenje i zaštita ekosistema" iz programa tehnološkog razvoja i oblasti uređenja, zaštite i korišćenja voda, zemljišta i vazduha, ev. broj TR-37016 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Analiza uzoraka je vršena na Katedri za analitičku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu i na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Ovom prilikom bih želeo da se zahvalim rukovodiocu projekta prof. dr Aleksandru Ćorcu na svemu što je pratilo naš zajednički rad, korisnim savetima i svesrdnoj pomoći na koju sam mogao uvek da računam.

Posebno i neizmerno sam zahvalan svom mentoru prof. dr Radi Petrović na nesebično pruženoj pomoći, savetima, strpljenju i razumevanju koje je imala sve vreme tokom izrade i pisanja radova i ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Draganu Manojloviću bez čije bezrezervne pomoći čitav rad ne bi bio izvodljiv. Takođe se zahvaljujem doc. dr Dragani Živojinović i prof. dr Jeleni Mutić na pomoći tokom pisanja i objavljivanja radova i prof. dr Mirjani Ristić na pokazanom interesovanju i korisnim savetima prilikom izrade konačne verzije ove doktorske disertacije.

Naročito bih se zahvalio svojoj porodici, supruzi Nikoleti i sinu Andreju na ogromnoj podršci, strpljenju i razumevanju koje su mi ukazali tokom izrade ove doktorske disertacije.

Mobilnost i biodostupnost odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu aluviona reke Ibar

Zagađenje zemljišta toksičnim elementima predstavlja globalni problem, imajući u vidu mogućnost njihove mobilizacije u hidrosferu i biosferu, usled čega mogu predstavljati opasnost po zdravlje ljudi. Akumulacija toksičnih elemenata, metala i metaloida, u poljoprivrednom zemljištu je danas od sve većeg interesa zbog pitanja bezbednosti hrane i potencijalnih zdravstvenih rizika, kao i zbog njihovog štetnog uticaja na ekosistem. U cilju procene mobilnosti i bioraspoloživosti određenih hemijskih elemenata u zemljištu, potrebno je da se pored ukupnog sadržaja, odredi i njihov sadržaj u različitim fazama zemljišta, jer ukupni sadržaj pruža ograničene informacije o mobilnosti i biodostupnosti.

U tom kontekstu predmet istraživanja ove doktorske disertacije predstavlja analiza uzoraka poljoprivrednog zemljišta primenom sekvencijalnog ekstrakcionog postupka, radi utvrđivanja mobilnosti i potencijalne biodostupnosti odabranih elemenata (Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb, Hg, Ni i Cr), odnosno mogućnosti kontaminacije gajenih poljoprivrednih kultura. U cilju ispitivanja akumulacije odabranih elemenata u povrtarskim kulturama analizirani su uzorci plodova krompira (*Solanum tuberosum* L.) i kukuruza (*Zea mays* L.), dve biljke koje se široko uzgajaju na području istraživanja. Analiza sadržaja odabranih elemenata u prikupljenim uzorcima sprovedena je primenom indukovano spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES).

Ukupno je analizirano 78 uzoraka poljoprivrednog zemljišta prikupljenih na području istraživanja. Pored toga, analizirano je 58 uzoraka ploda kukuruza i 55 uzoraka ploda krompira. Istraživanje je sprovedeno u oblasti srednjeg i donjeg toka reke Ibar, između gradova Kosovske Mitrovice na jugu i Kraljeva na severu, u dužini od 130 km. Uzorkovanje je bilo prilagođeno morfologiji doline reke i razmatrane su samo poljoprivredne površine. Područje srednjeg toka reke Ibar se prostire od Kosovske Mitrovice na jugu do Raške na severu i poznato je kao jedno od najvažnijih područja za proizvodnju olova i cinka na Balkanu i u Evropi. U ovom delu nalazi se nekoliko rudnika,

flotacijskih postrojenja i ostalih rudarsko-metalurških kompleksa čijim je aktivnostima u prošlosti generisana ogromna masa industrijskog otpada, koji je uglavnom deponovan uz obalu srednjeg toka reke Ibar.

Dobijeni rezultati istraživanja analizirani su hemometrijskim metodama u cilju definisanja razlika u koncentracijama i porekla ispitivanih elemenata u uzorcima zemljišta i analiziranim biljkama. Primenom analize glavnih komponenti (engl. *Principal Component Analysis*, PCA) i hijerarhijske klusterske analize (engl. *Hierarchical Cluster Analysis*, HCA) utvrđeno je da je prisustvo Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb i Hg u poljoprivrednom zemljištu područja istraživanja antropogenog porekla i da njihova međusobna povezanost i sličnost ukazuju da se rudarsko-topioničarske aktivnosti i odlaganje industrijskog otpada mogu identifikovati kao izvori zagađenja poljoprivrednog zemljišta pomenutim elementima. Imajući u vidu da Ni i Cr pripadaju zasebnoj glavnoj komponenti i da su formirali poseban klaster, definisani su kao „faktor primarnih minerala zemljišta”, sugerišući da matična stena i naknadni pedogeni procesi predstavljaju osnovne faktore koji utiču na sadržaj i raspodelu ova dva metala u zemljištu područja istraživanja.

Na osnovu rezultata BCR (franc. *Bureau Communautaire de Référence*) sekvencijalne ekstrakcije, zaključeno je da Pb/Zn industrijske aktivnosti imaju značajan uticaj na mobilnost i potencijalnu biodostupnost odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu. Koncentracije Pb, Zn, Cd i As u mobilnim frakcijama bile su značajno više u uzorcima zemljišta srednjeg toka u odnosu na zemljište donjeg toka reke. Korelacionom analizom potvrđeno je da su prve tri faze BCR sekvencijalne ekstrakcije najvažnije za apsorpciju analiziranih elemenata iz zemljišta od strane kukuruza i krompira. Izračunate vrednosti transfer faktora (*TF*) ukazuju da se Zn i Cu kao esencijalni elementi lakše prenose iz zemljišta ka plodovima kukuruza i krompira u odnosu na ostale ispitivane elemente. Na osnovu izmerenih koncentracija u plodovima biljaka zaključeno je da se Cd, As, Cu, Cr i Ni značajno više akumuliraju u plodu krompira u odnosu na zrno kukuruza. Međutim, u slučaju cinka situacija je obrnuta. Dobijeni rezultati su pokazali da koncentracije arsena i kadmijuma prekoračuju

maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) definisane na nivou Republike Srbije i Evropske unije u preko 40 % analiziranih uzoraka krompira, dok olovo prekoračuje MDK u 94 % uzoraka krompira i 74 % uzoraka ploda kukuruza. Dobijeni rezultati sveukupnog potencijalnog hroničnog indeksa opasnosti (*HI*) po zdravlje konzumenata analiziranih biljaka ukazuju da se može javiti povećan rizik po zdravlje konzumacijom krompira uzgajanog na području istraživanja. U formiranju *HI* vrednosti za uzorke krompira značajan uticaj imaju vrednosti količnika opasnosti (*HQ*) za olovo i arsen, dok su *HQ* vrednosti ostalih elemenata bile značajno manje, što znači unos Zn, Cd, Ni, Cr i Cu kroz uobičajenu potrošnju krompira i kukuruza verovatno neće imati negativne zdravstvene efekte.

Ključne reči: Potencijalno toksični elementi, poljoprivredno zemljište, sekvencijalna ekstrakcija, *Zea mays* L., *Solanum tuberosum* L., hemometrijska analiza, mobilnost, biodostupnost.

Naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK broj: 549.24/.25 : 627.41"lbar"(043.3)

Mobility and Bioavailability of Selected Elements in Agricultural Land of the Ibar River Alluvium

Soil contamination by toxic elements is a global problem taking into account the possibility of mobilization in the hydrosphere and biosphere, which could impose a risk to human health. The accumulation of toxic elements, metals and metalloids, in agricultural soil is of increasing interest due to food safety issues and the potential health risk as well as due to their harmful effect on the ecosystem. In order to evaluate the mobility and bioavailability of certain chemical elements in the soil, it is necessary to evaluate, in addition to the total content, their contents in various soil fractions because the total content of elements provides limited information about their mobility and bioavailability.

In this regard, the subject of the present research is the analysis of the agricultural soil samples by using sequential extraction procedure in order to determine the mobility and potential bioavailability of the selected elements (Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb, Hg, Ni and Cr), *ie* the possibility of contamination of the cultivated crops. In order to investigate the accumulation of the selected elements in vegetable crops, edible parts of potato (*Solanum tuberosum* L.) and maize (*Zea mays* L.), were analyzed. Analysis of the selected elements content in the soil and plants samples was performed by using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

A total number of 78 agricultural soil samples, 58 samples of maize and 55 samples of potato were collected in the study area and analyzed for content of the selected elements. The research was conducted in the middle and lower course of the Ibar river between cities of Kosovska Mitrovica in the south, and Kraljevo in the north of the study area, in the length of 130 km. Sampling was adapted to the morphology of the Ibar river valley and only agricultural sites were considered. The area of the middle course of the Ibar river extends from Kosovska Mitrovica to Raška and is known as one of the most important area for the lead and zinc production in the Balkans and in Europe. In this part of the study area, there are several mines, flotation plants and

other mining-metallurgical complexes whose activities in the past generated a huge mass of industrial wastes that mainly deposited along the river banks.

The obtained results were analyzed by chemometric methods in order to define the differences in the concentrations of the selected elements in analyzed soil and plant samples. By application of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) it was found that the Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb and Hg in agricultural soil have anthropogenic origin and their relationships and similarity indicate that the mining and smelting activities and industrial waste disposal can be identified as sources of agricultural soil pollution by mentioned elements. Considering that Ni and Cr belong to separate principal component and formed a separate cluster, they are defined as "factor of the soil primary minerals", suggesting that the parent rock and the subsequent pedogenic processes are the main factors affecting the content and the distribution of these two metals in the soil of the study area.

Based on the results of the BCR sequential extraction, it was found that the Pb/Zn industrial activities have a significant impact on the mobility and potential bioavailability of selected elements in agricultural land. The Pb, Zn, Cd and As concentrations in the "mobile" fractions of soil samples collected in the middle river course were significantly higher in relation to the soil samples collected in the lower course of the Ibar river. Correlation analysis confirmed that the elements content extracted in the first three phases of BCR sequential extraction was the most important for absorption from the soil by maize and potato plants. Calculated transfer factor (*TF*) values indicate that Zn and Cu as essential elements, are more readily transferred from soil to the edible parts of potato and maize in relation to the other analyzed elements. It was found that Cd, As, Cu, Cr and Ni were significantly higher accumulated in the potato than in maize edible parts, but, in the case of Zn, the findings are opposite. The results indicate that the As and Cd concentrations exceed the Serbian and the European Union maximum permissible concentrations in over 40 % of the analyzed samples of potatoes, while Pb concentrations exceed maximum permissible concentrations in 94 % of potato samples and 74 % of maize samples. The

results of the calculated hazard index (HI) to the health of consumers of the analyzed plants, indicates that increased health risk can occur by consumption of potatoes cultivated in the study area. The HI values for the potato samples were largely influenced by Pb and As hazard quotient (HQ) values, while HQ values of other elements were considerably smaller, which means that the chronic daily intake of Zn, Cd, Ni, Cr and Cu through the consumption of potatoes and maize is unlikely to have negative health effects.

Keywords: Potentially toxic elements, agricultural soil, sequential extraction, *Zea mays* L., *Solanum tuberosum* L., chemometric analysis, mobility, bioavailability.

Scientific field: Environmental Engineering

UDC number: 549.24/.25 : 627.41"lbar"(043.3)

SADRŽAJ:

Spisak skraćenica i simbola:.....	i
Spisak slika:	v
Spisak tabela:	vii
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	7
2.1. Kratak istorijat razvoja industrijske proizvodnje na području istraživanja i literaturni pregled dosadašnjih istraživanja	7
2.2. Zemljište, koncept i definicija.....	14
2.2.1. Faktori koji utiču na proces nastajanja zemljišta	15
2.2.2. Profil zemljišta	18
2.2.3. Sastav zemljišta	20
2.2.3.1. Čvrsta faza zemljišta	20
2.2.4. Tekstura i klasifikacija zemljišta	24
2.3. Analiza hemijskih elemenata u zemljištu	26
2.3.1. Specijacija hemijskih elemenata	26
2.3.2. Sekvencijalna ekstrakcija – metoda za frakcionisanje hemijskih elemenata u životnoj sredini.....	28
2.3.2.1. Faze sekvencijalne ekstrakcije	34
2.3.3. BCR sekvencijalna ekstrakcija	40
2.4. Indukovano spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES) 44	
2.4.1. Indukovano spregnuta plazma (ICP)	45
2.4.2. Spektrometri i detektori	49
2.4.3. Merenje sadržaja elemenata	50
2.5. Hemometrijski pristup obrade podataka	51
2.5.1. Testiranje statističkih hipoteza	51
2.5.2. Korelaciona analiza	55
2.5.3. Analiza glavnih komponenti (<i>Principal Component Analysis</i>)	57
2.5.4. Analiza grupisanja (<i>Cluster Analysis</i>)	63
2.5.4.1. Hijerarhijsko i nehijerarhijsko povezivanje objekata u klastere.....	64
2.5.5. Primena PCA i HCA u analizi zemljišta	67
3. EKSPERIMENTALNI DEO	72
3.1. Plan rada	72
3.2. Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta i uzgajanih biljaka	72

3.3. Priprema uzoraka za analizu	76
3.4. Priprema laboratorijskog materijala i reagenasa	77
3.4.1. Priprema rastvora za ekstrakciju	77
3.5. Postupak BCR sekvencijalne ekstrakcione procedure.....	78
3.6. Mikrotalasna digestija uzoraka krompira i kukuruza.....	80
3.7. Uređaji i oprema korišćeni u eksperimentalnom radu	80
3.8. Kontrola kvaliteta	81
3.9. Fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka zemljišta	82
3.9.1. Kapacitet izmene katjona	82
3.9.2. Određivanje teksture zemljišta.....	83
3.9.3. Organska materija i pH	85
3.10. Procena zagađenja i rizika	85
3.10.1. Indeks geoakumulacije (I_{geo})	85
3.10.2. Indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI).....	87
3.10.3. Kod procene rizika (RAC)	89
3.10.4. Indeks zagađenja (PLI)	90
3.10.5. Transfer faktor (TF)	91
3.10.6. Procena rizika po zdravlje ljudi	91
3.11. Statistička obrada podataka.....	92
4. REZULTATI I DISKUSIJA	94
4.1. Sertifikovani referentni materijal	94
4.2. Fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka zemljišta	95
4.3. Pseudo-ukupni sadržaj odabranih elemenata u zemljištu	97
4.3.1. Hemometrijska analiza pseudo-ukupnog sadržaja odabranih elemenata u zemljištu.....	101
4.3.1.1. Korelaciona analiza	105
4.3.1.2. Analiza glavnih komponenti (<i>Principal Component Analysis</i>)	107
4.3.1.3. Analiza grupisanja (<i>Cluster Analaysis</i>)	113
4.3.2. Procena zagađenja i rizika	117
4.3.2.1. Indeks geoakumulacije (I_{geo}).....	117
4.3.2.2. Indeks potencijalnog ekološkog rizika	122
4.3.2.3. Indeks zagađenja (PLI)	128

4.4. Frakcionisanje odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu	130
4.4.1. Hemometrijska analiza frakcionisanja elemenata u zemljištu	133
4.4.1.1. Identifikacija osnovnih supstrata odabranih elemenata u zemljištu	142
4.4.1.2. Analiza glavnih komponenti (<i>Principal Component Analysis</i>)	146
4.4.1.3. Analiza grupisanja (<i>Cluster Analaysis</i>)	151
4.5. Sadržaj odabranih elemenata u analiziranim biljkama	153
4.5.1. Transfer odabranih elemenata iz zemljišta	153
4.5.2. Koncentracije odabranih elemenata u analiziranim biljkama	156
4.5.3. Korelaciona analiza	164
4.5.4. Zdravstveni aspekti konzumiranja <i>Zea mays</i> L. i <i>Solanum tuberosum</i> L.	168
5. ZAKLJUČAK	170
6. LITERATURA	173
PRILOZI	195
Biografija autora	209
Izjava o autorstvu.....	210
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	211
Izjava o korišćenju.....	212

Spisak skraćenica i simbola:

ADAS – Služba za poljoprivredni razvoj Velike Britanije (engl. *Agricultural Development and Advisory Service*)

ANOVA – Analiza varijansi (engl. *Analysis of Variance*)

BBA – Savezni nemački biološki istraživački centar za poljoprivredu i šumarstvo (nem. *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*)

BCR – Zajednica zavoda za reference (franc. *Bureau Communautaire de Référence*)

CCD – Detektor sa kuplovanim naelektrisanjem (engl. *Charge-Coupled Device*)

C_d – Stepen zagađenja (engl. *Contamination Degree*)

CDC – Centar za kontrolu i prevenciju bolesti SAD (engl. *Centers for Disease Control and Prevention*)

CDI – Hronični dnevni unos (engl. *Chronic Daily Intake*)

CEC – Kapacitet izmene katjona (engl. *Cation Exchange Capacity*)

C_f^i – faktor zagađenja (engl. *Contamination Factor*)

CID – Detektor sa ubrizgavanjem naelektrisanja (engl. *Charge-Injection Device*)

CRM – Sertifikovani referentni materijal (engl. *Certified Reference Material*)

CTD – Uređaj za prenos naelektrisanja (engl. *Charge-Transfer Device*)

DL – Granica detekcije (engl. *Detection Limit*)

DTPA – Dietilentriamin-pentasilčetna kiselina (engl. *Diethylenetriamine-pentaacetic acid*)

EC – Evropska komisija (engl. *European Commission*)

EDTA – Etilendiamin-tetrasilčetna kiselina (engl. *Ethylenediamine-tetraacetic acid*)

E_r^i – Faktor potencijalnog ekološkog rizika (engl. *Potential Ecological Risk Factor*)

EF – Faktor obogaćenja (engl. *Enrichment Factor*)

ESS – Suma kvadrata unutar klastera (engl. *Error Sum of Squares*)

EU – Evropska unija (engl. *European Union*)

FAO – Organizacija ujedinenih nacija za ishranu i poljoprivredu (engl. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*)

GIS – Geografski informacijski sistem (engl. *Geographic Information System*)

GPS – Globalni pozicioni sistem (engl. *Global Positioning System*)

GV – Granična vrednost (engl. *Target Value*)

HCA – Hijerarhijska klaster analiza (engl. *Hierarchical Cluster Analysis*)

HQ – Količnik opasnosti (engl. *Hazard Quotient*)

ICP-OES – Indukovano spregnuta plazma optička emisijska spektrometrija (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

I_{geo} – Indeks geoakumulacije (engl. *Index of Geoaccumulation*)

IRMM – Institut za referentne materijale i merenja Evropske komisije (engl. *European Commission Institute for Reference Materials and Measurements*)

ISO – Međunarodna organizacija za standardizaciju (engl. *International Organization for Standardization*)

ISSS – Međunarodno društvo za proučavanje zemljišta (engl. *International Society of Soil Science*)

KMO – *Kajzer-Mejer-Olkin*-ov pokazatelj

K-S – *Kolmogorov-Smirnov* test

Md – Medijana (engl. *Median*)

MDK – Maksimalno dozvoljena koncentracija (engl. *Maximal Permissible Limit, MPL*)

OM – Organska materija (engl. *Organic Matter*)

p – Nivo značajnosti (engl. *Significance Level*)

p. a. – *Pro Analysis*

PC – Glavna komponenta (engl. *Principal Component*)

PCA – Analiza glavnih komponenti (engl. *Principal Component Analysis*)

PCB – Polihlorovani bifenili (engl. *Polychlorinated biphenyls*)

PLI – Indeks zagađenja (engl. *Pollution Load Index*)

PSD – Raspodela veličine čestica (engl. *Particle Size Distribution*)

PTFE – Politetrafluoretilen (engl. *Polytetrafluoroethylene*)

QL – Granica kvantifikacije (engl. *Quantification Limit*)

r – Koeficijent korelacije (engl. *Correlation Coefficient*)

RAC – Kod procene rizika (engl. *Risk Assessment Code*)

RfDo – Referentna doza (engl. *Reference Dose*)

RI – Indeks potencijalnog ekološkog rizika (engl. *Potential Ecological Risk Index*)

RMHK – Rudarsko-metalurško-hemijski kombinat

RSD – Relativna standardna devijacija (engl. *Relative Standard Deviation*)

RV – Remedijaciona vrednost (engl. *Intervention Value*)

SCE – Sekvencijalna hemijska ekstrakcija (engl. *Sequential Chemical Extraction*)

SD – Standardna devijacija (engl. *Standard Deviation*)

SEP – Sekvencijalna ekstrakciona procedura (engl. *Sequential Extraction Procedure*)

SES – Sekvencijalna ekstrakciona šema (engl. *Sequential Extraction Scheme*)

SET – Sekvencijalni ekstrakcioni test (engl. *Sequential Extraction Test*)

SM&T – Evropski program za merenje, testiranje i standardizaciju (engl. *EU Standards Measurement and Testing Programm*)

SRPS – Srpski standard

SSD – Selektivno sekvencijalno rastvaranje (engl. *Selective Sequential Dissolution*)

SSE – Selektivna sekvencijalna ekstrakcija (engl. *Selective Sequential Extraction*)

SSEP – Kratka sekvencijalna ekstrakciona procedura (engl. *Short Sequential Extraction Procedure*)

SSSA – Društvo za proučavanje zemljišta SAD (engl. *Soil Science Society of America*)

S-W – Shapiro-Wilk test

TEA – Trietanolamin (engl. *Triethanolamine*)

TF – Transfer faktor (engl. *Transfer Factor*)

T_f^i – Koeficijent toksičnog odziva (engl. *Toxic Response Coefficient*)

U – Vrednost *Mann-Whitney U*-testa

UNSCEAR – Naučni komitet Ujedinjenih nacija za efekte atomske radijacije (engl. *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*)

US EPA – Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (engl. *United States Environmental Protection Agency*)

USDA – Departman za poljoprivredu Sjedinjenih Američkih Država (engl. *United States Department of Agriculture*)

VROM – Holandsko Ministarstvo građevine, prostornog planiranja i zaštite životne sredine (hol. *Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer*)

WHO – Svetska zdravstvena organizacija (engl. *World health organization*)

Z – Vrednost *Wilcoxon Signed-Rank* testa

λ – Svojtvena vrednost (engl. *Eigenvalue*)

\bar{x} – Srednja vrednost (engl. *Mean Value*)

Spisak slika:

Slika 1. Horizonti u dubinskom profilu zemljišta.....	19
Slika 2. Raspodela zemljišnih frakcija po veličini prema ISSS, USDA, ADAS i BBA	24
Slika 3. Teksturni trougao za klasifikaciju zemljišta prema ISSS i USDA (Moeys, 2016)	25
Slika 4. Različiti pristupi koji se primenjuju u određivanju sadržaja elemenata u zemljištu (prikazani procenti su ilustrativnog karaktera i zavise od uzorka koji se analizira) (Rao <i>et al.</i> , 2008).....	29
Slika 5. Povećanje broja publikacija sa primenom sekvencijalne ekstrakcije za frakcionisanje metala u tragovima u poslednjih 20 godina (Izvor: Web of Science, parametri za pretragu: „sequential extraction” i „meta*”)	34
Slika 6. Osnovne komponente ICP-OES instrumenta (Boss i Fredeen, 2004).....	44
Slika 7. Plazmenik sa različitim temperaturnim zonama (Xiandeng i Bradley, 2000)....	46
Slika 8. Radijalno (iznad) i aksijalno (ispod) posmatranje plazme (Agilent Technologies, 2012).....	48
Slika 9. <i>Cattell</i> -ov kriterijum scree testa za određivanje glavnih komponenti	61
Slika 10. Dendrogram (Kovačić, 1994)	64
Slika 11. Mere udaljenosti između objekata (Živojinović, 2013)	66
Slika 12. Područje istraživanja.....	74
Slika 13. Operacija uzorkovanja (De Zorzi <i>et al.</i> , 2005).....	75
Slika 14. Primer sistematskog slučajnog uzorkovanja (IAEA-TECDOC-1415, 2004).....	75
Slika 15. Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta	76
Slika 16. Teksturni trougao analiziranih uzoraka zemljišta	96
Slika 17. Pseudo-ukupne koncentracije odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu u srednjem ($n = 38$) i donjem ($n = 36$) toku reke Ibar (crveni kvadratići predstavljaju vrednosti medijana).....	103
Slika 18. Grafički predstavljene <i>eigen</i> -vrednosti glavnih komponenti – dijagram prevoja (<i>Scree plot</i>).....	108
Slika 19. Dijagram faktorskih opterećenja elemenata prve dve komponente	110
Slika 20. Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja (<i>Factor Loading</i>) u prostoru.....	111
Slika 21. Dijagram skorova prve dve komponente	113

Slika 22. HCA Dendrogram za elemente u uzorcima zemljišta po mernim mestima primenom <i>Ward Linkage</i> metode	114
Slika 23. HCA dendrogram povezanosti elemenata u uzorcima zemljišta.....	116
Slika 24. Vrednosti indeksa geoakumulacije (I_{geo}) odabranih elemenata u analiziranom zemljištu u odnosu na klasifikaciju	120
Slika 25. <i>PLI</i> vrednosti po mernim mestima i zonama područja istraživanja.....	128
Slika 26. Prosečna procentualna raspodela odabranih elemenata u analiziranom zemljištu po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije ($n = 78$)	130
Slika 27. Grafički predstavljene <i>eigen</i> -vrednosti glavnih komponenti – dijagram prevoja (<i>Scree plot</i>).....	148
Slika 28. Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja prve dve komponente	150
Slika 29. Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja u prostoru prve tri komponente	150
Slika 30. HCA dendrogram frakcija elementa u uzorcima zemljišta	152
Slika 31. Koncentracije odabranih elemenata u plodovima kukuruza (<i>Zea mays</i> L.) i krompira (<i>Solanum tuberosum</i> L.) [mg kg^{-1} sveže mase] (crvene horizontalne linije označavaju MDK ili toksične nivoe u zavisnosti od elementa)	161
Slika 32. Hronične dnevne doze i rizici po zdravlje konzumenata plodova kukuruza i krompira u srednjem i donjem toku reke Ibar	169

Spisak tabela:

Tabela 1. Tesijerova sekvencijalna ekstrakciona procedura (Tessier <i>et al.</i> , 1979)	32
Tabela 2. Neke od reprezentativnih sekvencijalnih ekstrakcija (Filgueiras <i>et al.</i> , 2002)	33
Tabela 3. Modifikovana BCR sekvencijalna ekstrakcija (Rauret <i>et al.</i> , 1999)	43
Tabela 4. Ishodi odlučivanja u testiranju hipoteza	53
Tabela 5. Interpretacija vrednosti koeficijenta korelacije	55
Tabela 6. Ulazni podaci za PCA analizu	58
Tabela 7. Klasifikacija indeksa geoakumulacije (I_{geo})	86
Tabela 8. Klasifikacija vrednosti faktora (C_f^i) i stepena (C_d) zagađenja ($n = 9$ elemenata)	88
Tabela 9. Klasifikacija vrednosti faktora potencijalnog ekološkog rizika (E_f^i) i indeksa potencijalnog ekološkog rizika (RI) (Hakanson, 1980)	89
Tabela 10. Klasifikacija rizika prema vrednosti RAC	89
Tabela 11. Rezultati određivanja sadržaja elemenata u CRM BCR®-701, IRMM (jezerski sediment).....	94
Tabela 12. Fizičko-hemijske karakteristike zemljišta	95
Tabela 13. Spearman-ova korelaciona matrica određenih parametara u uzorcima zemljišta ($n = 30$).....	96
Tabela 14. Konstante za različite metale (VROM, 2000; RS Uredba, 2010).....	98
Tabela 15. Pseudo-ukupni sadržaj odabranih elemenata u analiziranom zemljištu [mg kg^{-1} suve mase]	98
Tabela 16. Spearman-ova korelaciona matrica pseudo-ukupnog sadržaja odabranih elementa u zemljištu ($n = 78$)	105
Tabela 17. Pearson-ova matrica koeficijenta linearne korelacije	107
Tabela 18. Kajzer-Majer-Olkin-ova mera adekvatnosti uzorkovanja i Bartlett-ov test sferičnosti	108
Tabela 19. Rezultati PCA za pseudo-ukupne koncentracije analiziranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu	109
Tabela 20. Početno određivanje glavnih komponenti sa vrednostima faktorskih opterećenja i komunalitetima	109

Tabela 21. <i>Varimax</i> rotirana matrica glavnih komponenti sa vrednostima faktorskih opterećenja i komunalitetima	111
Tabela 22. Vrednosti faktora zagađenja (C_f^i) po odabranom elementu i stepena zagađenja (C_d) po mernom mestu	124
Tabela 23. Potencijalni ekološki rizik zagađenja analiziranog zemljišta odabranim elementima.....	126
Tabela 24. Deskriptivna i test statistika sadržaja odabranih elemenata u ekstraktima zemljišta [mg kg^{-1} suve mase].....	132
Tabela 25. <i>Spearman</i> -ova korelaciona matrica sadržaja odabranih elemenata i potencijalnih zemljišnih supstrata.....	145
Tabela 26. <i>Pearson</i> -ova matrica koeficijenta linearne korelacije ($n = 78$).....	147
Tabela 27. <i>Kajzer-Majer-Olkin</i> -ova mera adekvatnosti uzorkovanja i <i>Bartlett</i> -ov test sferičnosti	148
Tabela 28. <i>Varimax</i> rotirana matrica glavnih komponenti sa vrednostima faktorskih opterećenja i komunalitetima	149
Tabela 29. Deskriptivna statistika koncentracija odabranih elemenata u plodovima kukuruza (<i>Zea mays</i> L.) i krompira (<i>Solanum tuberosum</i> L.) [mg kg^{-1} sveže mase].....	155
Tabela 30. <i>Spearman</i> -ovi korelacioni koeficijenti između frakcija elemenata u uzorcima zemljišta i odgovarajućih koncentracija u uzorcima krompira i kukuruza	165
Tabela 31. Hronične dnevne doze i rizici po zdravlje konzumenata.....	168

1. Uvod

Pored vode i vazduha, zemljište predstavlja jedan od tri ključna činioca životne sredine. Zemljište je prirodna tvorevina nastala hemijskim i fizičkim promenama geološke podloge, uz učešće živih organizama, pod dejstvom različitih klimatskih faktora. Kao takvo, zemljište predstavlja svojevrsan trofazni sistem koga čine čvrsta, tečna (zemljišni rastvor) i gasovita faza (zemljišni vazduh). U procesima koji se odvijaju u zemljištu ove faze su u tesnoj međusobnoj vezi, kako direktno, tako i uz učešće živih organizama, koji uslovno predstavljaju četvrtu fazu zemljišta (živu fazu). Ljudska aktivnost i intenzivna industrijalizacija tokom dugog niza godina, doprineli su oslobađanju različitih zagađujućih materija u životnu sredinu, naročito u razdoblju nakon Drugog svetskog rata (Alloway, 1999). Među njima, joni teških metala predstavljaju značajne zagađujuće supstance, imajući u vidu njihovu toksičnost, široku rasprostranjenost, nemogućnost biološke razgradnje, mogućnost bioakumulacije i akumulacije u zemljištu. Upravo zbog tih karakteristika, veliki broj publikacija u stručnoj i naučnoj literaturi za temu imaju praćenje zagađenja različitih tipova zemljišta teškim metalima (Popescu *et al.*, 2013; Kelepertzis, 2014; Li *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016).

Na osnovu opsežnih hemijskih analiza stena sakupljenih sa raznih delova Zemljine kugle, utvrđeno je da Zemljinu koru izgrađuju pretežno O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K i Na – 98,5 % (Kukin i Hadžić, 1994) i ovi elementi se nazivaju makroelementima. Elementi koji su prisutni u zemljištu u količinama manjim od 0,1 % (1000 mg kg^{-1}) (Kabata-Pendias, 2011) nazivaju se „elementi u tragovima“ ili „mikroelementi“ (engl. *Trace Elements*). Neki od elemenata u tragovima su esencijalni za mnogobrojne funkcije u živom organizmu i mogu se smatrati biogenim. Ovi elementi se nazivaju mikrohranljivi elementi, odnosno „mikronutrijenti“ i tu spadaju Zn, Cu, Mn, Fe, Ni, Co, Mo. Oni elementi koji se u zemljištu nalaze u tragovima, a nemaju fiziološku funkciju u organizmu, mogu biti štetni i opasni za biljke, životinje i čoveka, čak i pri niskim koncentracijama. Ovu grupu elemenata čine „toksični elementi“ (As, Cd, Pb, Hg, Cr,

Sb), a za obe navedene grupe često se koristi termin „teški metali“. Teški metali obuhvataju veoma heterogenu grupu elemenata. Ne postoji jasna i jedinstvena definicija teških metala, a i sam termin nikada nije definisan od strane nekog autoritativnog tela kao što je Međunarodno udruženje za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) (Duffus, 2002). U literaturi se može naći više definicija teških metala koje ih kategorišu na osnovu različitih karakteristika. Po pitanju gustine, teški metali predstavljaju elemente koji imaju gustinu $3,5 - 5 \text{ g cm}^{-3}$, $> 4 \text{ g cm}^{-3}$, $> 4,5 \text{ g cm}^{-3}$, $> 5 \text{ g cm}^{-3}$, $5,5 \text{ g cm}^{-3}$, $> 6 \text{ g cm}^{-3}$, $> 7 \text{ g cm}^{-3}$. Po pitanju relativne atomske mase, teški metali su metali: čija je relativna atomska masa veća od relativne atomske mase natrijuma, elementi velike relativne atomske mase (npr. Hg, Cr, Cd, As i Pb) koji mogu negativno uticati na žive organizme u malim koncentracijama i imaju tendenciju ulaska u lanac ishrane, metali relativne atomske mase koja je veća od 40, isključujući zemnoalkalne metale, lantanoide i aktinoide. Na osnovu atomskog broja u teške metale spada: metal čiji je atomski broj veći od atomskog broja Ca, metal čiji je atomski broj veći od 20, metal čiji je atomski broj između 21 (skanadijum) i 92 (uranijum) (Duffus, 2002).

U istraživanjima koja se bave životnom sredinom, termin teški metali se generalno koristi za toksične elemente u tragovima, pa čak i za one koji nisu toksični, koji se u nekoj sredini nalaze u koncentraciji višoj od prirodne (najčešće usled antropogenog uticaja), tako da im se generalno pripisuje uloga „loših“ metala. U svom tekstu „Teški metali – besmislen termin?“ koji je objavljen kao Tehnički izveštaj IUPAC-a, Dzon Dafes između ostalog napominje da i ako se termin „teški metali“ usvoji kao validan, njegovo korišćenje u literaturi kao sinonim za „loše“ metale je neopravdan, imajući u vidu da toksičnost predstavlja funkciju hemijskih karakteristika elemenata i bioloških karakteristika organizma koji se nalazi pod rizikom (Duffus, 2002). Pored termina „elementi u tragovima“ i „teški metali“, u literaturi je u upotrebi i termin „potencijalno toksični elementi“. Međutim pojedini autori smatraju da i ovaj termin nije prihvatljiv kao alternativa, jer su svi elementi/metali toksični u određenim oblicima i koncentracijama (Hodson, 2004). U zakonodavstvu Republike Srbije („Službeni glasnik RS“, br. 23/94), Cu, Zn i B predstavljaju štetne materije, dok su Cd, Pb, Hg, As, Cr, Ni i F definisani kao opasne materije (RS Pravilnik, 1994).

U istraživanju sprovedenom u okviru ove doktorske disertacije, poljoprivredno zemljište aluviona reke Ibar, analizirano je na sadržaj sledećih elementa: Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb, Hg, Ni i Cr. Kako bi se izbegla terminološka neslaganja, ovde su analizirani elementi predstavljeni zajedničkim nazivom – odabrani elementi.

Sadržaj i biogenih i toksičnih elementa u zemljištu kontrolisan je matičnim supstratom i tipom zemljišta, tako da i nezagađene sredine sadrže određene koncentracije ovih elemenata. Prema ISO terminologiji (SRPS ISO 11074:2001), ove koncentracije nazivaju se fonskim koncentracijama i definisane su kao prosečna koncentracija supstance geološkog i pedogenog porekla u ispitivanom zemljištu (Mihailović, 2015). Povišeni nivoi metala u zemljištu mogu biti prirodnog porekla ili se mogu javiti kao rezultat atmosferske depozicije sa zagađenih lokacija, navodnjavanja zagađenom vodom, korišćenja veštačkih đubriva, kao i industrijske aktivnosti (Yan *et al.*, 2007). Rudarsko-topioničke aktivnosti, pored odlaganja otpadnog mulja, predstavljaju najvažniji izvor zagađenja zemljišta raznim hemijskim elementima (Singh *et al.*, 2005) imajući u vidu da generišu velike količine različitog otpada koje sadrže visoke koncentracije metala (Marguí *et al.*, 2007).

Ponašanje određenog hemijskog elemenata u zemljištu zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta, kao što su pH, sadržaj organske materije, kapacitet izmene katjona, tekstura zemljišta, kao i od prirode asocijacije sa različitim zemljišnim supstratima (Li *et al.*, 2010). U cilju boljeg razumevanja mobilnosti i biodostupnosti hemijskih elemenata biljkama najbolje bi bilo poznavati količinu elementa iz zemljišta koja je na raspolaganju u rastvornom obliku. Ovo je od ključne važnosti jer ukupan sadržaj elemenata u zemljištu u većini slučajeva pruža ograničene informacije o njihovoj mobilnosti i biodostupnosti (Bakircioglu *et al.*, 2011a). Generalno, ukupan sadržaj metala u zemljištu eventualno može reflektovati njihovo poreklo, uzimajući u obzir sve relevantne parametre tokom metodologije istraživanja i eventualno dati procenu rizika u odnosu na zakonske smernice koje postoje u ovoj oblasti, a koje su različite u raznim državama.

Dakle, radi sagledavanje šire slike, neophodno je pored ukupne koncentracije elemenata odrediti njihovu raspodelu u različitim fazama geološkog materijala, zemljišta ili sedimenta. Najzastupljenija metoda kojom je to moguće postići je sekvencijalna ekstrakciona procedura (SEP). Sekvencijalna ili frakciona ekstrakcija je metoda kojom se sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći, selektivno rastvaraju određene, specifično vezane frakcije metala iz istog uzorka. Princip sekvencijalne ekstrakcije zasniva se na shvatanju da metali sa čvrstom fazom zemljišta mogu formirati veze različite jačine i da te veze delovanjem reagenasa rastuće jačine mogu biti postupno raskinute. Stoga, hemijsko frakcionisanje pruža informaciju o tome koliko su metali jako vezani za geološki supstrat i koliko se lako mogu mobilisati u hidrosferu i biosferu. Kako bi se ovo postiglo, primenjuje se nekoliko sekvencijalnih ekstrakcionih procedura (Tessier *et al.*, 1979; Pickering i Shuman, 1981; Beckett, 1989). Jedna od najšire primenjivanih SEP je razvijena SM&T programom Evropske unije (*EU Standards Measurement and Testing Programme*), raniji BCR (franc. *Bureau Communautaire de Référence*) koja se intenzivno koristi za frakcionisanje elemenata u uzorcima zemljišta (Borgese *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2013), sedimenta (Huang *et al.*, 2013; Sungur *et al.*, 2014), otpadnog mulja (Kazi *et al.*, 2005; Yuan *et al.*, 2015), taložnih čestica iz vazduha (Zhai *et al.*, 2014), industrijskog otpada (Kerolli-Mustafa *et al.*, 2015), itd. Prednost ovog analitičkog postupka je u tome što omogućava istovremeno sagledavanje raspodele elemenata u različitim fazama uzorka zemljišta, što se ne može postići primenom jednofaznih ekstrakcionih postupaka ili određivanjem ukupnog sadržaja.

Poboljšano razumevanje u odnosima dobijenih rezultata sekvencijalne ekstrakcije i biološkog preuzimanja hemijskih elemenata može se postići paralelnom analizom biotičkih uzoraka sa uzorcima medijuma u kome su rasli i razvijali se (Bacon i Davidson, 2008).

U cilju procene uticaja zagađenja životne sredine potencijalno toksičnim elementima, njihove akumulacije u zemljištu, bioakumulacije i eventualnog ulaska u lanac ishrane, neophodno je sakupiti i analizirati veliki broj uzoraka. Obiman set podataka dobijenih

hemijskom analizom i njihove složene veze, odnosno međuzavisnosti, potrebno je na pravi način obraditi i interpretirati kako bi se dobili pravilni zaključci u smislu određivanja njihovog porekla u životnoj sredini. Kako bi se ovo postiglo, pored univarijacionih i bivarijacionih, koriste se i multivarijacione statističke metode kod kojih se istovremeno posmatra i analizira više promenljivih.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je analiza sadržaja odabranih elemenata (Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb, Hg, Ni i Cr) u poljoprivrednom zemljištu i najčešće gajenim povrtarskim vrstama u srednjem i donjem toku reke Ibar. U istraživanju sprovedenom u okviru ove doktorske disertacije prikupljeno je ukupno 78 uzoraka poljoprivrednog zemljišta i 113 uzoraka biljaka sa lokacija srednjeg i donjeg toka reke Ibar od Kosovske Mitrovice do Kraljeva. Područje istraživanja je jednim delom (srednji tok reke Ibar od Kosovske Mitrovice do Raške) okarakterisano prisustvom industrijskih objekata i deponija kao potencijalnih izvora zagađenja životne sredine. Određivan je sadržaj odabranih elemenata u uzorcima zemljišta kroz četiri koraka BCR SEP, kori i jestivom delu krompira, kao i u klipu i zrnju kukuruza metodom indukovano spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES). Takođe, izvršena je i fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka zemljišta. U cilju analize, opisivanja, prezentacije i sumiranja dobijenih podataka, kao i radi utvrđivanja međusobne zavisnosti promenljivih, korišćena je deskriptivna statistička analiza, bivarijaciona i multivarijaciona analiza u okviru hemometrijskog pristupa eksperimentalnih podataka.

Ciljevi ove doktorske disertacije su: (i) određivanje raspodele odabranih elemenata u različitim frakcijama poljoprivrednog zemljišta aluviona reke Ibar primenom sekvencijalno ekstrakcionog postupka u svrhu procene njihove mobilnosti i potencijalne biodostupnosti, (ii) definisanje porekla odabranih elemenata u zemljištu primenom sekvencijalne ekstrakcije zemljišta, bivarijacione i multivarijacione analize, (iii) analiza povezanosti između sadržaja odabranih elemenata u različitim frakcijama zemljišta i akumulacije u biljkama uzgajanim na području istraživanja, kao i (iv) procena rizika prisustva odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu na osnovu njihovih pseudo-ukupnih i potencijalno biodostupnih koncentracija. Kao biljke biomonitori u

ovom radu izabrane su krompir (*Solanum tuberosum* L.) kao biljka sa podzemnim plodom i kukuruz (*Zea mays* L.), biljka sa nadzemnim plodom, povrtarske vrste koje se široko uzgajaju i konzumiraju na području istraživanja.

Rezultati ove doktorske disertacije poslužiće kao osnova za ispitivanje, analizu i monitoring kvaliteta poljoprivrednog zemljišta i uzgajanih poljoprivrednih proizvoda u aluvionu reke Ibar, ali i na ostalim područjima. U skladu sa tim, rezultati imaju kako naučni, tako i praktični značaj. Naučni, jer je osnova rada primena savremenih metoda u hemijskoj analizi poljoprivrednog zemljišta i proširenje znanja o mobilnosti hemijskih elemenata i njihovoj bioakumulaciji u oblasti u kojoj je bila zastupljena intenzivna prerada metala, sa posebnim akcentom na izbor i primenu hemometrijskih metoda za analizu podataka. Praktični, jer su analizirani realni uzorci poljoprivrednog zemljišta i gajenih kultura, pa se dobijeni rezultati mogu primeniti kao osnova za dalja istraživanja u ovoj oblasti u cilju unapređivanja procesa monitoringa.

2. Teorijski deo

2.1. Kratak istorijat razvoja industrijske proizvodnje na području istraživanja i literaturni pregled dosadašnjih istraživanja

Područje istraživanja koje je obuhvaćeno ovom doktorskom disertacijom se prostire od Kosovske Mitrovice do Kraljeva i obuhvata srednji i donji tok reke Ibar. Područje koje obuhvata severni deo autonomne pokrajine Kosova i Metohije, odnosno srednji tok reke Ibar, poznato je po proizvodnji olova i cinka. Mada ne postoje pisani dokumenti, prema tragovima koji se mogu naći u aktivnim rudnicima, istražnim i eksploatacionim radovima, začeci rudarstva na Kosovu i Metohiji verovatno datiraju oko 2000. godine pre nove ere, o čemu svedoče ostaci naselja blizu velikih ležišta, kao i ostaci starih rudarskih i topioničarskih aktivnosti. Najviše tragova prastarog rudarstva ima na obroncima Kopaonika, u predelu od Zaplanine i Belog Brda na severu, preko Trepče i Novog Brda na jugu, kao i u području Ajvalije, Janjeva, Rudnika, u okolini Peći. Takođe, treba napomenuti da se pojedina mesta na području Kosova i Metohije u starim antičkim spisima pominju kao „ispirališta zlata”, što novijim istraživanjima nije ni potvrđeno, ali ni opovrgnuto. Dolaskom Rimljana na Balkan eksploatacija mineralnih sirovina se nastavlja i dalje se razvija, da bi krajem VI i početkom VII veka padom Rimske imperije naglo prestala (Grupa autora, 2006).

Dolaskom Sasa, početkom XIII veka rudarstvo ponovo doživljava svoj uspon, mada se smatra da su se eksploatacijom ruda bavili Sloveni još u X veku. Tadašnja rudarska delatnost, u ovom području, prema nekim pretpostavkama, bila je među najrazvijenijim u Evropi. U rudarskim centrima kao što je Novo Brdo bili su predstavnici trgovačkih, zanatskih i plemićkih porodica iz Mletačke republike i drugih italijanskih gradova, predstavnici plemićkih porodica iz Dubrovnika, kao i zlatari i zanatlije iz mnogih, tada razvijenih područja Evrope. Dolazak Turaka na Balkan utiče na zastoj i

opadanje rudarskih aktivnosti, tako da krajem XV i početkom XVI veka rudarska proizvodnja skoro zamire (Grupa autora, 2006).

Posle oslobađanja ovog područja od turske vlasti javljaju se znaci oživljavanja rudarske proizvodnje, ali tek posle Prvog svetskog rata ulaže se značajniji kapital. Godine 1925. počinju opsežnija geološka istraživanja na ovom području, a glavni program eksploatacije je sproveden od strane Britanske kompanije „Selection Trust” koja je procenila da na ovom području leži ogroman potencijal i povoljni uslovi za eksploataciju olovo-cinkane (Pb/Zn) rude (Šajn *et al.*, 2013). Naredne godine formiran je ogranak firme pod nazivom „Trepča Mines Limited” i 1929. godine utvrđene su rezerve od 1750000 tona Pb/Zn rude „A” kategorije, da bi već 1930. godine počela eksploatacija ležišta „Stari Trg”, jednog od Trepčinih glavnih rudnika, koji je lociran nedaleko od Kosovske Mitrovice (Grupa autora, 2006). Rudnik je brzo dostigao stopu proizvodnje rude od 600000 – 700000 tona godišnje, što je dalo oko 5,7 miliona tona rude do 1940. godine, iz koje je dobijeno oko 625000 tona koncentrata olova, 685000 tona koncentrata cinka, 444000 tona koncentrata pirita i pomešanog koncentrata bakra i olova (Šajn *et al.*, 2013). Tako se javila potreba za izgradnjom nove topionice Pb/Zn rude u Zvečanu koja će preuzeti ulogu centralnog Trepčinog postrojenja. Ovaj pogon i čitav kompleks rudarsko-metalurško-hemijskog kombinata (RMHK) Trepča je radio u kontinuitetu do 2000. godine, kada je proizvodnja zaustavljena od strane NATO trupa. Kolika je važnost ovog kompleksa govori i podatak da su nacističke trupe, tokom okupacije Jugoslavije u Drugom svetskom ratu, iz Starog trga crpile 40 % potrebe za olovom koje se koristilo u tadašnjoj nemačkoj industriji (Borgna *et al.*, 2009). Svoj puni razvoj rudarstvo na Kosovu i Metohiji, pa samim tim i priprema mineralnih sirovina, doživljava posle Drugog svetskog rata. Na teritoriji Kosova i Metohije nalazi se sedam rudnika čiji je ukupan kapacitet eksploatacije Pb/Zn rude iznosio oko 2,5 miliona tona godišnje. Ova ruda prerađivana je u četiri flotacijska postrojenja i to: u Zvečanu, Marevcu, Badovcu i Leposaviću. U sadašnjim uslovima svoju delatnost obavljaju rudnici „Crnac” i „Belo Brdo” i flotacija u Leposaviću, dok ostali rudnici, pa time i pogoni za flotaciju ne rade (Grupa autora, 2006).

Od samog početka, a i u kasnijem razvoju industrije, a naročito u poslednjih 80 godina, nije se vodilo dovoljno računa o životnoj sredini, kako u industrijskoj zoni, tako i u naseljenim mestima u području uticaja industrije. Tako je došlo do jednog paradoksa, da se naselja Kosovska Mitrovica, Zvečan, Leposavić i Rudnica nalaze između industrijskih pogona ili deponija, ili se čak industrija razvijala i u samim gradskim zonama.

Posledica svih ovih aktivnosti u okviru delatnosti RMHK Trepča je generisanje preko 56 miliona tona industrijskog otpada. Na području istraživanja nalazi se osam industrijskih deponija koje pokrivaju ukupnu površinu od preko 170 hektara, sa ukupnom masom od preko 44 miliona tona jalovine, koja potiče iz proizvodnje koncentrata olova i cinka i 2,7 miliona tona jalovine iz proizvodnje koncentrata bakra i magnetita (Barać *et al.*, 2015, 2016a). Većina ove jalovine je deponovana na poljoprivrednom zemljištu aluviona reke Ibar, uz samo korito reke. Eolacijom se sa sasušenih delova deponija i iz proizvodnih pogona raznose sitne frakcije koje sadrže više toksičnih komponenti, različitih hemijskih jedinjenja i elemenata. Usled infiltracije Pb, Cd, As, Sb i drugih zagađujućih supstanci, tlo se, posebno u području zagađenja, degradira i postaje nepogodno za obradu i poljoprivrednu proizvodnju, kao i za druge životne aktivnosti čoveka. Rečni tokovi, površinske i podzemne vode izložene su zagađenju otpadnim vodama iz proizvodnih pogona i sa deponija, kao i direktnim uticajem atmosferilija.

Imajući u vidu prethodno navedene činjenice, područje koje obuhvata srednji tok reke Ibar je veoma interesantno istraživačima koji se bave životnom sredinom i ponašanjem zagađujućih materija u svim njenim segmentima, kao i uticajem zagađenja na zdravlje ljudi. Iz tog razloga, objavljeno je više radova u vodećim međunarodnim naučnim časopisima iz oblasti zaštite životne sredine u kojima su prikazani rezultati istraživanja na području severnog dela Kosova i Metohije (Borgna *et al.*, 2009; Nannoni *et al.*, 2011a, 2011b; Boisa *et al.*, 2013; Gulan *et al.*, 2013; Šajn *et al.*, 2013; Ferati *et al.*, 2015; Kerolli-Mustafa *et al.*, 2015; Nannoni *et al.*, 2016; Brewer *et al.*, 2016). Uglavnom, dosadašnjim istraživanjima razmatrano je uže područje Kosovske Mitrovice

i Zvečana, imajući u vidu da je u toj oblasti stacioniran najveći broj postrojenja za proizvodnju olova i cinka.

Borgna i saradnici (Borgna *et al.* 2009) su u geohemijskom istraživanju, koje je sprovedeno na severnom delu Kosova i Metohije od Vučitrna do Leposavića, analizirali površinsko (0 – 20 cm) i dubinsko zemljište (preko 90 cm) dolina reka Ibra i Sitnice, na sadržaj više hemijskih elemenata. Zaključili su da koncentracije elemenata povezanih sa industrijskom proizvodnjom olova i cinka progresivno i značajno opadaju sa povećanjem udaljenosti od industrijskih tačaka kao i sa povećanjem dubine uzorkovanja zemljišta. U ovom radu zaključeno je da zagađenje uzrokovano rudarsko-topioničarskim aktivnostima utiče na prvih 50 cm dubine zemljišta. Takođe, Borgna i saradnici napominju da su glavni izvori zagađenja zemljišta teškim elementima topionica olova u Zvečanu, gde su i zabeležene najviše koncentracije Pb, Cu, As i Sb, i fabrika akumulatora, gde je zabeležena najviša koncentracija Zn. Takođe, u radu su zabeležene i visoke koncentracije Pb i Cd u povrtarskim kulturama koje prekoračuju maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) propisane od strane Evropske unije. U skladu sa tim, zaključili su da takva situacija nameće pitanje adekvatne zaštite Evropskog tržišta od uvoza nekontrolisanih namirnica iz ovog dela Balkana (Borgna *et al.*, 2009). Isti istraživački tim je objavio nekoliko radova koji su se fokusirali uglavnom na područje Kosovske Mitrovice (Nannoni *et al.*, 2011a, 2011b; Nannoni, *et al.*, 2016). U radu objavljenom 2011. godine, Nannoni i saradnici (Nannoni *et al.* 2011a) su prikazali rezultate istraživanja na poljoprivrednom zemljištu opštine Kosovska Mitrovica koje je uglavnom locirano na aluvionu reke Sitnice. U cilju određivanja ukupnog sadržaja As, Cd, Cu, Pb, Sb i Zn u zemljištu, sprašeni uzorak zemljišta su rastvarali u smeši koncentrovanih kiselina HF, HNO₃, HCl i HClO₄. Frakcionisanje zemljišta je vršeno u pet koraka, radi određivanja faze rastvorne u vodi, izmenljive, reduktabilne, oksidabilne i rezidualne faze. Dobijeni rezultati su pokazali da je ukupan sadržaj analiziranih elemenata bio u opsegu vrednosti karakterističnih za nezagađeno zemljište do vrednosti koje su karakteristične za zagađena zemljišta. Autori su zaključili da su frakcionisanjem zemljišta prepoznali tri obrasca raspodele odabranih elemenata među frakcijama: olovo je uglavnom izdvojeno u reduktabilnoj fazi, Cd u izmenljivoj i

reduktabilnoj, dok su As, Cu, Sb i Zn uglavnom bili povezani sa rezidualnom fazom zemljišta. Takođe, zaključeno je da su mobilne i potencijalno biodostupne količine analiziranih elemenata značajno veće u zagađenim nego u nezagađenim zemljištima i da kao takve predstavljaju veliki rizik za ugrožavanje kvaliteta useva, odnosno ulaska u lanac ishrane. Mobilnost elemenata u zagađenom zemljištu je bila u sledećem redosledu: Cd >> Zn >> Pb >> Sb > As > Cu (Nannoni *et al.*, 2011a). Ubrzo zatim objavljen je rad u kome su predstavljeni rezultati bioakumulacije teških metala u dve vrste kišnih glista (Nannoni *et al.*, 2011b). Autori su uz pomoć korelacione analize između koncentracija teških metala u dve vrste kišnih glista i koncentracija u vodenorastvornoj, izmenljivoj, reduktabilnoj i oksidabilnoj frakciji zemljišta pronašli statistički značajnu povezanost samo za Pb, Zn, Cd i Sb, odnosno za elemente kojima je zemljište najviše zagađeno. Zaključeno je da je adsorpcija ovih elemenata od strane kišnih glista bila u zavisnosti od izmenljive, reduktabilne i oksidabilne frakcije zemljišta i da je doprinos reduktabilne frakcije najvažnija za Pb i Zn koji su imali visoke koncentracije u ovom zemljišnom supstratu. Metali izdvojeni u reduktabilnoj frakciji zemljišta su povezani sa hidratanim oksidima gvožđa i mangana koji predstavljaju odlične „sakupljače” metala u zemljištu (Li *et al.*, 2015), najverovatnije zbog velike površine za adsorpciju i afiniteta prema drugim metalima (Cai *et al.*, 2015), i imaju važnu ulogu u kontroli njihove mobilnosti u životnoj sredini. Generalno visok nivo olova u reduktabilnoj fazi zemljišta je zabeležen i u drugim istraživanjima mobilizacije metala u zemljištu u okolini topionica olova i cinka u svetu (Schuwirth *et al.*, 2007; Rodríguez *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2015), kao rezultat antropogenih aktivnosti.

Takođe, Nannoni i saradnici (Nannoni *et al.*, 2016) su analizirali poljoprivredno zemljište na dubini od 20 cm aluviona reke Sitnice (najveća pritoka reke Ibar) i Ibra na području Kosovske Mitrovice i primenili prvi korak BCR SEP u cilju određivanja biodostupne količine potencijalno toksičnih elemenata (As, Cd, Co, Cu, Pb, Sb, U i Zn). Pored toga, određivan je i njihov ukupni sadržaj rastvaranjem sprasjenog uzorka zemljišta u smeši HF, HNO₃ i H₂O₂. Cilj ovog rada je bio utvrđivanje veze između zagađenosti zemljišta potencijalno toksičnim elementima i njihove biodostupnosti i procena uticaja potencijalno toksičnih elemenata na transfer u koren i translokaciju u zrno kukuruza.

Dobijeni rezultati su ukazali da je kukuruz u stanju da ograniči translokaciju neesencijalnih elemenata (As, Cd, Pb i Sb) u jestive delove, ali i da pored toga koncentracije Pb i Cd u zrnju kukuruza prekoračuju MDK za ljudsku upotrebu propisane od strane Evropske unije. Nažalost, ovakvo stanje zemljišta na ovom području se moglo i pretpostaviti zbog blizine industrijskih objekata i teškog zagađenja sedimenta i vode reke Sitnice teškim metalima (Ferati *et al.*, 2015), koja ima tendenciju izlivanja i plavljenja fluvijalnog zemljišta. Pored toga, grupa autora (Kerolli-Mustafa *et al.*, 2015) koja je ispitivala jarožit, industrijski otpad metalurgije cinka, primenom BCR SEP došla je do zaključka da kadmijum predstavlja najveći rizik po životnu sredinu na području Kosovske Mitrovice i da zaslužuje posebnu pažnju. Takođe, na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije ustanovljeno je da je mobilnost teških metala generalno veća u uzorcima jalovine prikupljene sa površine deponije, nego na dubini od 1 i 2 metra (Kerolli-Mustafa *et al.*, 2015).

U geohemijskom istraživanju površinskog zemljišta (0 – 5 cm), uz primenu geografsko-informacionih sistema (GIS) i mapiranja područja istraživanja radi definisanja prostorne raspodele zagađenja i geološke karakterizacije, na području opština Zvečan i Kosovska Mitrovica Šajn i saradnici (Šajn *et al.* 2013) su analizirali zemljište na sadržaj 36 hemijskih elemenata digestijom carskom vodom. Osnovni zaključak ovog opsežnog istraživanja je da ne postoji sumnja da su rudarsko-topioničarske aktivnosti jedan od glavnih faktora zagađenja urbanog zemljišta Zvečana i Kosovske Mitrovice, kao i aluvijalnog zemljišta reke Ibar gde se vrše intenzivne poljoprivredne aktivnosti. Poredeći svoje istraživanje sa nekoliko drugih istraživanja kontaminacije zemljišta u blizini Pb/Zn topionica u Sloveniji, Mežica (Žibret i Šajn, 2008) i Celje (Šajn, 2005) i Makedoniji, Veles (Stafilov *et al.*, 2008a) i Kavadarci (Stafilov *et al.*, 2008b) gde je ozbiljno zagađenje identifikovano na površini do 20 km², Šajn *et al.* (2013) podvlače da se područje Kosovske Mitrovice može smatrati najvećim kontaminiranim područjem na zapadnom Balkanu, pokrivajući površinu od oko 120 km².

Rezultati istraživanja koje su sproveli Gulan i saradnici (Gulan *et al.* 2013) na području severnog dela Kosovske Mitrovice i Zvečana govore da postoje visoke srednje

koncentracije radionuklida i teških metala u zemljištu i kao posledica toga povećana prosečna efektivna doza kod lokalnog stanovništva u odnosu na preporučene vrednosti UNSCEAR-a (engl. *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*). Takođe Gulan *et al.* (2013) naglašavaju jaku pozitivnu korelaciju između prirodnih radionuklida (^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K) i umereno negativnu sa veštačkim ^{137}Cs , dok je kod Cd, Cu, Pb i Zn pronađena značajna povezanost.

Dosadašnja naučna saznanja pokazuju nedvosmislenu vezu između zagađenja životne sredine industrijskim aktivnostima u oblasti Kosovske Mitrovice i prisustva olova u biogenom materijalu, kosi (Boisa *et al.*, 2013; Brewer *et al.*, 2016) i krvi (Brown *et al.*, 2010) uglavnom kod interno raseljenih lica, posebno dece, nastanjenih u blizini industrijskih lokacija. Takođe, utvrđeno je i veće prisustvo znakova i simptoma hroničnog saturnizma (trovanja olovom) kod populacije koja boravi u sredinama sa izraženijim zagađenjem životne sredine (Ćorac, 2008). Istraživanja koja su vršena u ovom području, u zenitu proizvodnje olova i cinka tokom 1978. i 1980. godine, ukazivala su na ekstremne koncentracije olova (čak i u odnosu na nivoe koji su tada bili dozvoljeni) u krvi kod radnika i dece iz nekoliko različitih vrtića u opštinama Kosovska Mitrovica i Zvečan (Popovac *et al.*, 1982). Tokom 60-tih godina dvadesetog veka nivo olova u krvi veći od $60\ \mu\text{g}/\text{dL}$ je smatran štetnim za zdravlje. Vremenom ovaj nivo se smanjivao na $40\ \mu\text{g}\ \text{dL}^{-1}$ (1970. god), $30\ \mu\text{g}\ \text{dL}^{-1}$ (1975. god), $25\ \mu\text{g}\ \text{dL}^{-1}$ (1981. god.), $10\ \mu\text{g}\ \text{dL}^{-1}$ (1991. god.) i konačno 2012. godine Centar za kontrolu i prevenciju bolesti SAD (engl. *Centers for Disease Control and Prevention*, CDC) je redukovao dozvoljeni nivo olova u krvi na $5\ \mu\text{g}\ \text{dL}^{-1}$ (CDC, 1991; Lalor *et al.*, 2001; Leafé *et al.*, 2015). Slična situacija sa povišenim nivoom olova u krvi zabeležena je i kod dece nastanjene u blizini aktivnog flotacijskog postrojenja u Leposaviću (Ćorac *et al.*, 2016).

2.2. Zemljište, koncept i definicija

Zemljište je od fundamentalnog značaja za procese koji se dešavaju u eko-sistemu i moglo bi se reći da predstavlja njegov temelj. Generalno, ne postoji opšte prihvaćena definicija zemljišta, već više njih. Hilgard je definisao zemljište kao „manje ili više rastresit i trošan materijal u kome, pomoću svog korenja, biljke nalaze utočište i hranu, kao i ostale uslove za rast” (Hilgard, 1906). Ovo je jedna od mnogih definicija koje zemljište razmatraju prvenstveno u svetlu proizvodnje i uzgajanja biljaka. Prema Raman-u „zemljište je gornji sloj čvrste zemljine kore koji je pod uticajem atmosfere i vremenskih uslova (engl. *Upper Weathering Layer*)” (Ramann, 1911, 1928), kojoj se Jacob Samuel Joffe, kao predstavnik ruske škole, protivi prvenstveno zbog toga što ne pravi razliku između zemljišta i rastresitog stenastog materijala. Prema Jofe-u (1936) zemljište predstavlja prirodnu masu, koja se obično sastoji od nekonsolidovanih horizonata (slojeva), promenljive je dubine i razlikuje se od osnovnog materijala na kom je formirano po morfologiji, fizičkim karakteristikama i konstituciji, hemijskim karakteristikama i sastavu, kao i biološkim karakteristikama (citirano u Jenny i Amundson, 1994). Vrlo sličnu definiciju, odnosno definicije koje mogu obuhvatiti prethodno navedene, daje Američko društvo za proučavanje zemljišta (engl. *Soil Science Society of America*, SSSA), prema kojoj zemljište „formira tanak sloj nekonsolidovanih materijala i organske materije na Zemljinoj površini koji služi kao prirodno sredstvo za rast kopnenih biljaka” ili predstavlja „prirodnu masu koja se sastoji od čvrste materije (minerala i organske materije), gasova i tečnosti, koja se javlja na površini Zemlje, a karakteriše ga jedna od dve sledeće osobine: horizonti ili slojevi koji se razlikuju u odnosu na početni materijal, a predstavljaju rezultat dodavanja, gubitka, transfera i transformacije energije i materije ili sposobnost da podrži korenje biljaka u prirodnom okruženju”.

Dakle, definicije zemljišta su mnogobrojne i različite i prvenstveno zavise sa kog aspekta su date. U svakom slučaju, zemljište predstavlja samostalan specifičan površinski rastresit sloj zemlje, koji je nastao dugotrajnim procesima i interakcijom između litosfere, hidrosfere, atmosfere i biosfere. Sam proces stvaranja zemljišta

naziva se pedogenezom i prolazi kroz faze fizičkog raspadanja matične podloge, mineralizacije (obogaćivanja mineralnim materijalima) i humifikacije (izdvajanja organskih materija). Faktori koji određuju ovaj proces (reljef, matični supstrat, klima, organski svet, starost terena, čovek) kao rezultat daju više ili manje plodna zemljišta.

2.2.1. Faktori koji utiču na proces nastajanja zemljišta

Proces nastajanja zemljišta (pedogeneza) za posledicu ima obrazovanje jedne nove sfere – pedosfere (grč. *Pedon - zemljište*) na površini Zemljine kore (litosfere). Faktori koji utiču na formiranje zemljišta se nazivaju pedogenetski faktori i u njih se svrstavaju svi faktori pod čijim uticajem protiče obrazovanje zemljišta. Prvi koji je ukazao na faktore koji uslovljavaju formiranje zemljišta je ruski naučnik Dokučajev 1886. godine, koji je u svojoj definiciji zemljišta izdvojio nekoliko prirodnih pedogenetskih faktora:

1. Geološki supstrat ili matična stena,
2. Klimatski faktori (toplota, voda, vetar i dr.),
3. Reljefski faktori (forme reljefa, nagib, ekspozicija i dr.),
4. Biološki faktori (biljke, životinje, mikroorganizmi) i
5. Vreme, odnosno starost terena.

Kao šesti faktor koji utiče na formiranje zemljišta pominje se i čovek, koji svojim korišćenjem zemljišta bitno utiče na procese u njegovom formiranju (Jenny i Amundson, 1994; Akinrinde, 2004; Đorđević i Radmanović, 2016).

Sva zemljišta su formirana na nekoj matičnoj steni (geološkom supstratu) koja ulazi u sastav litosfere. Litosfera se sastoji od tri vrste stena: magmatskih, metamornih i sedimentnih stena. Magmaatske i metamorfne stene čine preko 95 % Zemljine kore, ali pokrivaju samo 25 % njene površine. Sedimentne stene pokrivaju oko 75 % površine Zemljine kore, pa su zbog toga značajnije za obrazovanje zemljišta. Uloga matičnog supstrata u formiranju zemljišta je velika jer se osnovna masa materijala, iz kog je obrazovano zemljište (preko 90 %), dobija iz matične stene (Antić *et al.*, 2007). Kao takav, geološki supstrat utiče na više osobina zemljišta, kao što su mehanički, hemijski i mineraloški sastav.

Klima je veoma složen pedogenetski faktor koji na zemljište deluje preko atmosfere i sunčeve energije. Sunčeva svetlost koja dospeva u atmosferu, biosferu i pedosferu, glavni je izvor energije za život uopšte, pa samim tim i za pedogenezu. Pored uticaja na tok formiranja zemljišta, može se reći da klimatski faktori spadaju u najvažnije faktore što se tiče plodnosti zemljišta (Đorđević i Radmanović, 2016). Zemljišta u čijem je formiranju klima imala presudan uticaj nazivaju se klimatogena zemljišta.

Topogenim zemljištima se mogu nazvati zemljišta kod kojih je *reljef* imao odlučujuću ulogu prilikom formiranja. Ono što reljef karakteriše kao pedogenetski faktor je činjenica da u prvom redu deluje posredno, utičući na ostale faktore formiranja zemljišta. Dok matični supstrat, klima i vegetacija učestvuju u formiranju zemljišta svojom masom, odnosno materijom i energijom, reljef uslovljava njihovu preraspodelu. Smatra se da reljef pri obrazovanju zemljišta može imati direktan i indirektan uticaj. Direktan uticaj se ispoljava na nagibima i depresijama, dok je indirektan uticaj reljefa izražen delovanjem nadmorske visine i ekspozicije. Ekspozicija podrazumeva orijentaciju zemljišta ka različitim stranama sveta, dok se povećanjem nadmorske visine smanjuje temperatura vazduha i povećava količina padavina, što utiče na sastav vegetacije i na tok formiranja zemljišta (Jenny i Amundson, 1994; Akinrinde, 2004; Antić *et al.*, 2007). Formiranje zemljišta uslovljeno reljefom utiče na nivo podzemnih voda, eroziju i drenažu zemljišta. U regionima sa umereno do visokim padavinama gde postoji slobodna drenaža, razlike u površinskim slojevima zemljišta će biti veće (Pickering, 1986).

Biosfera (biljke, životinje, mikroorganizmi) predstavlja aktivan faktor u procesu nastajanja zemljišta. Biosfera ima aktivnu ulogu pošto organizmi za vreme svog života menjaju sastav i osobine zemljišta. Pasivna uloga organizama dolazi do izražaja posle njihove smrti kad oni svojim ostacima utiču na sastav i osobine tla. Smatra se da pedogeneza ne može biti abiotski proces i da počinje upravo početkom naseljavanja prvih organizama na nekom geološkom supstratu (Đorđević i Radmanović, 2016).

Nijedan od pedogenetskih faktora ne može tako brzo da izazove promene u zemljištu kao što to može učiniti *čovjek* (Antić *et al.*, 2007). Uloga čoveka može biti pozitivna ili

negativna, odnosno može da deluje korisno ili štetno. Koristan uticaj čoveka na zemljište odražava se u primeni svih mera koje imaju za cilj povećanje plodnosti zemljišta, a u tu spadaju đubrenje, navodnjavanje, odvodnjavanje, obrada zemljišta i dr. Negativan uticaj čoveka na zemljište može biti prouzrokovan nepravilnom primenom raznih agrotehničkih mera ili antropogenim zagađivanjem zemljišta emisijom zagađujućih materija iz industrije, termoelektrana, saobraćaja i drugih izvora štetnih i opasnih materija. Zemljišta na čije osobine i sastav je čovek ispoljio znatan uticaj se nazivaju antropogenim zemljištima.

Da bi se na nekom supstratu, pod uticajem klimatskih, reljefnih i bioloških faktora formiralo zemljište, neophodno je da protekne izvesno *vreme*. Vremenski interval koji je potreban za nastajanje određenog zemljišta biće kraći ukoliko je intenzivnije delovanje klimatskih i bio-faktora na matičnu stenu. Za oznaku starosti zemljišta, na koju između ostalih pedogenetskih faktora utiče i vremenski faktor, u pedologiji se razlikuju dva termina – apsolutna i relativna starost zemljišta. Apsolutna starost zemljišta se meri godinama od početka obrazovanja zemljišta do danas, dok se relativna starost zemljišta ne meri godinama, već brojem razvojnih stadijuma i faza kroz koje je zemljište prošlo tokom svog formiranja. Vremenski faktor utiče na građu profila, minerološki i hemijski sastav, kao i na fizičke i hemijske osobine zemljišta. Naročito se uticaj vremenskog faktora odražava na stepen diferenciranosti zemljišnog profila na genetske horizonte, odnosno na broj horizonata u zemljišnom profilu. Zemljište je utoliko starije ukoliko se razlikuje veći broj genetskih horizonata, kao i ukoliko je razlika prema sastavu i osobinama između njih veća (Antić *et al.*, 2007; Đorđević i Radmanović, 2016).

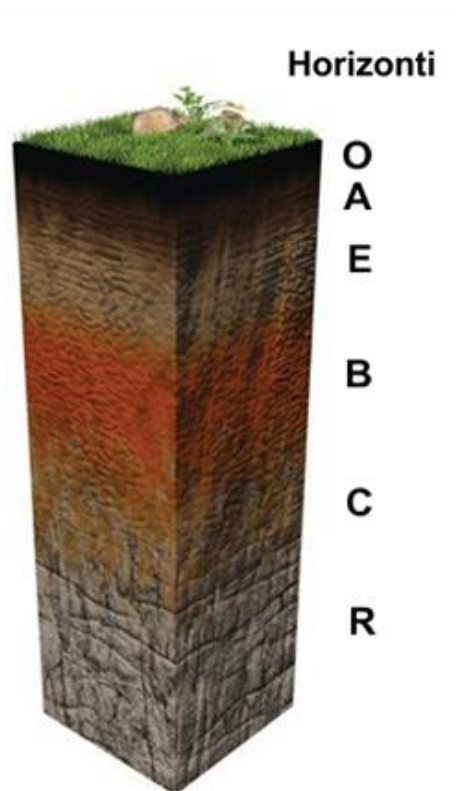
2.2.2. Profil zemljišta

Migracija supstanci u zemljištu uglavnom se odigrava odozgo nadole pod uticajem sile Zemljine teže. Tokom ove migracije zemljište se ponaša kao hromatografska kolona na kojoj se odvijaju adsorpcioni i desorpcioni procesi. Kao rezultat kretanja supstanci i biološke aktivnosti organizama, u zemljištu se formiraju slojevi određenih fizičkih, hemijskih i bioloških karakteristika koji se nazivaju horizonti. Zemljišni horizonti, paralelni sa površinom zemljišta, međusobno su povezani i čine celinu i kao takvi formiraju profil zemljišta. Razgraničavanje horizonata zemljišnog profila vrši se na osnovu boje, strukture, hemijskih, fizičkih i mehaničkih karakteristika.

Horizonti zemljišta se označavaju velikim abecednim slovima. Pored slova ponekad figuriraju i indeksi u vidu malih slova ili brojeva koji označavaju podhorizonte. Ruski naučnik Dokučajev je 1883. godine prvi upotrebio slova za označavanje zemljišnih horizonata. Površinski, prvi zemljišni sloj je označio slovom A, a matičnu stenu slovom C. Horizont između ova dva je dobio oznaku B. Od tada se razvojem pedologije broj horizonata i njihovih oznaka povećavao i danas ih ima oko trideset (Antić *et al.*, 2007). Neki od tipičnih profila sadrže pet zemljišnih horizonata O, A, E, B i C (oznaka R se odnosi na horizont koji predstavlja nepromenjeni stenski materijal) (Slika 1.).

Horizont O predstavlja najviši sloj zemljišta u kom uglavnom vladaju aerobni uslovi i pretežno sadrži organske supstance u različitom stepenu procesa razlaganja, sa malim primesama mineralnih komponenti. Organska materija u ovom sloju pretežno potiče od opalog lišća, trave, delova trulog drveća, itd. Boja ovog horizonta je tamno smeđa ili crna. Horizont A (humusno-akumulativni horizont) je lako uočljiv u odsustvu O horizonta i predstavlja gornji sloj zemljišta (engl. *Topsoil*). Horizont A ima najveći sadržaj humusa i mineralnih supstanci potrebnih za ishranu biljaka. Predstavlja sloj velike biološke aktivnosti, potpune transformacije organske materije u humus i njenog sjedinjavanja sa mineralnom komponentom u humusno-mineralni kompleks. Humus i mineralne supstance su dobro izmešane, tamne su boje i granularne strukture. Za travnjake i poljoprivredno zemljište, ovaj horizont predstavlja najviši sloj zemljišta i zonu korena. Horizont E (eluvijalni horizont) je obično svetlije boje u odnosu na

horizonte iznad i ispod njega. U nekim zemljištima svetlija boja je zbog prisustva peska i praha ili prevlake oksida gvožđa ili drugih jedinjenja koje mogu maskirati boju primarnih čestica. Ovaj horizont nastaje ispiranjem koloidne mineralne frakcije, uglavnom nerazorenih glinenih minerala i poseduje manji sadržaj gline u odnosu na naredni horizont. Horizont B (iluvijalni horizont) je gušći u odnosu na prethodne slojeve zemljišta, uglavnom zbog većeg sadržaja gline. Pored toga, ovaj sloj sadrži znatnu količinu oksida i hidrokksida gvožđa, aluminijuma i mangana. U zemljištima u kojima je izražen proces spiranja gvožđa i aluminijuma iz površinskih slojeva zemljišta u obliku rastvornih fulvokiselina, u B horizontu dolazi do mikrobiološke razgradnje organskog dela kompleksa, dok se joni metala talože u obliku oksida ili hidrokksida. Takođe, u ovom horizontu se talože sulfati i karbonati koji potiču iz zemljišnog rastvora. Boja ovog sloja može biti smeđa, crvenkasta ili žuta. Horizont C predstavlja rastresiti deo geološkog supstrata koji je u manjoj ili većoj meri izmenjen degradacionim procesima.



Slika 1. Horizonti u dubinskom profilu zemljišta
(<http://www.soils4kids.org/about>)

2.2.3. Sastav zemljišta

Bez obzira što zemljište u odnosu na čitavu Zemljinu koru čini neznatnu masu, jer predstavlja vrlo tanak sloj čija debljina ne prelazi 2-3 m, njegov značaj za prirodu i ljude je veoma velik (Đorđević i Radmanović, 2016). Zemljište predstavlja složeni trofazni i polidisperzni sistem, čiju čvrstu fazu čine mineralna (~45 %) i organska (~5 %) komponenta različitog hemijskog sastava i veličine čestica. Tečna faza zemljišta, odnosno zemljišni rastvor (25 – 30 %) čini voda sa rastvorenim gasovima i sastojcima čvrste faze, dok gasovitu fazu zemljišta čini zemljišni vazduh (25 – 30 %) (Akinrinde, 2004). U procesima koji se odvijaju u zemljištu, ove faze su u tesnoj međusobnoj vezi, kako direktno, tako i uz učešće živih organizama, koji uslovno predstavljaju četvrtu fazu zemljišta (živu fazu).

2.2.3.1. Čvrsta faza zemljišta

Čvrsta faza zemljišta predstavlja polidisperzni sistem sastavljen od čestica različite veličine raspoređenih tako da formiraju poroznu masu. Na taj način nastaje sistem pora različitih dimenzija, koje su međusobno manje ili više povezane. Čvrsta faza zemljišta se sastoji iz mineralnog (neorganskog) i organskog dela u koji su uključeni i živi organizmi. Odnos mineralnog i organskog dela varira u zavisnosti od prirode zemljišta i menja se sa horizontima istih zemljišnih profila. U proseku, apsolutno dominira mineralni deo u iznosu oko 90 – 95 masenih procenata (Ćirić, 1991).

Mineralni deo čvrste faze zemljišta vodi poreklo od stena i minerala koji čine zemljinu koru. Primarne su magmatske stene koje su nastale konsolidacijom magme, iz kojih su usled raspadanja, depozicije i sedimentacije nastale sedimentne stene. Treću grupu čine metamorfne stene koje su nastale metamorfozom magmatskih i sedimentnih stena pod različitim uslovima. U prirodi se može naći veći broj različitih minerala i stena koji nemaju isti uticaj na zemljište. Od minerala su najbitniji oni koji učestvuju u izgradnji stena (petrogeni minerali), a od stena one koje se najčešće javljaju na površini i služe kao supstrat za formiranje zemljišta. Sve mineralne materije zemljišta se dele na primarne i sekundarne (Ćirić, 1991; Đorđević i Radmanović, 2016).

Između ove dve grupe minerala sa pedološkog stanovišta postoje bitne razlike. Primarni minerali su obrazovani u drugačijim uslovima od onih koji vladaju u zemljištu (pedosferi), pa su samim tim nestabilni i raspadanjem daju kvalitativno nove minerale. Izuzetak čine kvarc i neki ređi magmatski minerali koji su vrlo stabilni i praktično se ne raspadaju (Ćirić, 1991), već se pod uticajem fizičkih faktora usitnjavaju do različitih granulometrijskih frakcija (prašine, peska, šljunka ili krupnijeg skeleta). Biogeni elementi neophodni za razvoj biljaka (K, Na, Ca, Mg i Fe) zastupljeni su u primarnim mineralima, ali su praktično nedostupni biljkama. Hemijskim procesima (rastvaranje, hidroliza, hidratacija) ili delovanjem određenih grupa mikroorganizama (silikatne bakterije) u zemljištu dolazi do veoma sporog razlaganja primarnih minerala i postepenog oslobađanja biogenih elemenata u oblicima koji biljke mogu koristiti. Međutim, količina ovih elemenata koja se oslonodi u toku godine nije dovoljna za ishranu biljaka u jednoj vegetacionoj sezoni. Zato se pri analizi uloge primarnih minerala sa aspekta ishrane biljaka može reći da udeo pojedinih biogenih elemenata u primarnim mineralima čini potencijalno bogatstvo zemljišta, ali ne obezbeđuje njegovu plodnost (Ćirić, 1991). Pored toga, primarni minerali svih frakcija, od praha do skeleta, ne vezuju vodu i druge jone zbog čega ne predstavljaju aktivnu fazu tla. Ali, njihov značaj, posebno kada je reč o sitnim frakcijama (prašina, pesak), u obrazovanju strukture zemljišta je neosporan.

Sekundarni minerali nastaju razlaganjem primarnih minerala. Najzastupljeniji sekundarni minerali u zemljištu su minerali gline, slojevite strukture koje predstavljaju glavne proizvode razlaganja silikata primarnih stena. Do sada je opisan veliki broj glinenih minerala, od kojih je desetak u značajnoj meri zastupljeno u zemljištu i pripadaju sledećim trima grupama: kaolinit, ilit i montmorilonit (Antić *et al.*, 2007). Glineni minerali predstavljaju značajan izvor negativnog površinskog naelektrisanja u zemljištu i daju glavni doprinos kapacitetu izmene katjona (CEC), naročito u mineralnim zemljištima. Stoga predstavljaju važnu čvrstu fazu zemljišta za zadržavanje pozitivnih jona kroz elektrostatičku sorpciju. Na primer, montmorilonit je karakterističan po visokom kapacitetu izmene katjona između 80 i 100 mmolM⁺ (100 g)⁻¹, procečan CEC ilita je između 15 i 40 mmolM⁺ (100 g)⁻¹, dok kaolinit ima relativno nizak CEC, između 3

i $15 \text{ mmolM}^+ (100 \text{ g})^{-1}$ (Tack, 2010). Pored glinenih minerala, u zemljištu se nalaze hidratizirani oksidi silicijuma, aluminijuma i gvožđa, koji nastaju daljim raspadanjem glina, koje se prvenstveno odvija u uslovima visoke temperature i vlažnosti i niske pH vrednosti. Pored navedenih hidratiziranih oksida, u zemljištu se nalaze i hidratizirani oksidi mangana. Zbog njegove velike osetljivosti na promenu redoks uslova, mangan se lako akumulira u redukcionim sredinama, kao što su vodeni sistemi. Sekundarni minerali zemljišta su i neke teško rastvorne soli (karbonati (Ca, Mg), sulfati (Ca) i druge). Uopšteno, sekundarni minerali u zemljištu mogu biti nasleđeni iz materijala na kojem je zemljište formirano ili mogu nastati reakcijama razlaganja i ponovne sinteze u samom zemljištu, koje se neprekidno odvijaju. Važan uticaj na odvijanje ovih procesa imaju uslovi sredine (pH, količina vode, redoks potencijal, klimatski uslovi i čovekova aktivnost). Pored toga što izgrađuju strukturu zemljišta, sekundarni minerali predstavljaju, pored organskih supstanci, glavne sorbente vode i biljnih hraniva, kao i supstrate koji vezuju mnoge zagađujuće supstance. Prema tome, gline, hidratizirani oksidi i organske supstance sačinjavaju aktivnu fazu zemljišta.

Sadržaj organske materije varira u zavisnosti od tipa zemljišta i u proseku obuhvata oko 5 % čvrste faze zemljišta (Ćirić, 1991). Organske materije najviše ima u površinskim horizontima zemljišta. Kod nekih tipova zemljišta humusna materija se može spustiti u dublje slojeve (Mihailović, 2015). Organska materija zemljišta obuhvata neraspadnute delove tkiva biljaka i životinja, njihove razgrađene produkte i biomasu zemljišta što uključuje (i) organske supstance velikih molekula i velikih relativnih molekulskih masa, kao što su polisaharidi i proteini, (ii) jednostavnije supstance, kao što su šećeri, amino kiseline i druge supstance manjih molekula i (iii) huminske supstance (Tack, 2010). Humus predstavlja materiju koja je sastavljena od huminskih supstanci koje čine veći deo ukupnog organskog dela zemljišta. Nastaju polimerizacijom, polikondenzacijom i nepotpunom oksidacijom proizvoda mikrobiološke razgradnje biomolekula i drugih organskih molekula. U zemljištu se u slobodnom stanju nalazi samo neznatan deo huminskih supstanci, dok je najveći deo u vezi sa mineralnim materijama. Huminske supstance se mogu klasifikovati u tri grupe: huminske kiseline, fulvo kiseline i humin.

Ove frakcije organske materije se međusobno razlikuju po sadržaju ugljenika, kiseonika, kiselosti, kapacitetu jonske izmene (Mihailović, 2015).

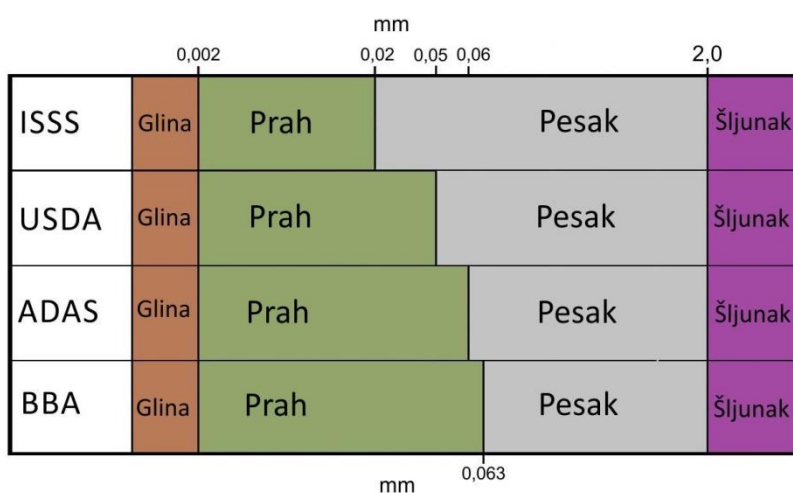
Fulvo kiseline čine grupu visokomolekularnih jedinjenja međusobno sličnih po građi. Izrazito su mobilne, rastvorljive su u vodi, kao i gotovo sve njihove soli (fulvati). Imaju veći sadržaj kiseonika i manji sadržaj ugljenika u odnosu na huminske kiseline. Humini, treća glavna grupa huminskih supstanci, nisu rastvorljivi u vodi i najotporniji su na razlaganje (Tack, 2010). Kao i neorganske supstance u zemljištu, i huminske supstance se karakterišu visokom specifičnom površinom, usled čega pokazuju dobre sorpcione osobine. Elektrondonorske grupe ih čine izuzetno važnim ligandima za kompleksiranje jona metala, uključujući i toksične, teške metale.

Bez obzira što organska materija čini manji deo zemljišta, neophodna je u stvaranju dobre strukture zemljišta i igra ključnu ulogu u različitim fizičkih, hemijskim i biološkim procesima koji se odvijaju u zemljištu, uključujući i zadržavanje metala. Organska materija je značajan izvor negativnog naelektrisanja čime značajno doprinosi kapacitetu izmene katjona zemljišta. Kapacitet izmene katjona organske materije je u rangu od $100 - 300 \text{ mmolM}^+ (100 \text{ g})^{-1}$ u zavisnosti od prirode i sastava (Tack, 2010). Takođe, organska materija igra značajnu ulogu u zadržavanju esencijalnih elemenata, i tokom procesa raspadanja obezbeđuje, sporo ali kontinualno, nutritivne elemente, uključujući i metale neophodne za rast i razvoj biljaka.

2.2.4. Tekstura i klasifikacija zemljišta

Tokom procesa pedogeneze i evolucije, zemljište dobija određene karakteristike po kojima se značajno razlikuje od početne kompaktne mase matičnog supstrata i postaje rastresit polidisperzni sistem sastavljen iz čvrstih čestica različitih dimenzija. Veličina zemljišnih čestica određuje njegove fizičke osobine od kojih zavisi kapacitet zadržavanja vode, poroznost, veličina aktivne površine, količina toplote i zemljišnog vazduha, mogućnost uzgajanja biljaka i dr. (Antić *et al.*, 2007).

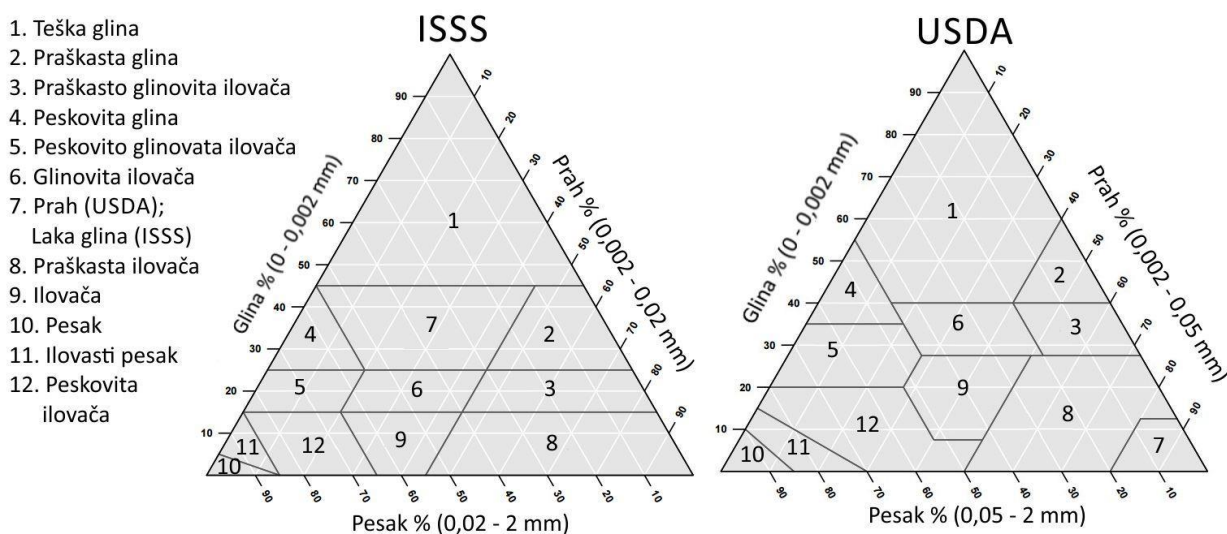
Granulometrijski, odnosno mehanički sastav zemljišta podrazumeva procentualno učešće čvrstih zemljišnih čestica različitih veličina. Praktično je nemoguće izvršiti izdvajanje zemljišnih čestica svih mogućih veličina pa se iz tog razloga svrstavaju u frakcije sa definisanim opsegom veličina. Postoji više klasifikacija zemljišnih frakcija, koje se neznatno razlikuju po graničnim dimenzijama, a opšte prihvaćene su klasifikacije Međunarodnog društva za proučavanje zemljišta (engl. *International Society of Soil Science*, ISSS), Departmana za poljoprivredu SAD (engl. *United States Department of Agriculture*, USDA), Službe za poljoprivreni razvoj Ujedinjenog Kraljevstva (engl. *Agricultural Development and Advisory Service*, ADAS), Saveznog biološkog istraživačkog centra za poljoprivredu i šumarstvo Nemačke (nem. *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, BBA) (Slika 2.).



Slika 2. Raspodela zemljišnih frakcija po veličini prema ISSS, USDA, ADAS i BBA

Polidisperzni zemljišni sistem sastavljen je od više granulometrijskih frakcija, tako da njegova svojstva zavise od njihovih udela u matriksu. Stoga je, u cilju klasifikacije zemljišta, potrebno odrediti procentualni odnos zemljišnih frakcija što predstavlja teksturu ili granulometrijski sastav zemljišta. Tekstura zemljišta može biti raznovrsna jer udeo svake frakcije može da varira u širokom intervalu. Tekstura zemljišta predstavlja važan faktor u zadržavanju ili otpuštanju hemijskih elementata. Uopšteno, zemljišta sa većim udelom krupnijih čestica pokazuju manju sklonost za sorpciju elemenata od zemljišta sa većim udelom sitnijih granulometrijskih frakcija. Zemljišta sa većim udelom finijih frakcija sadrže čestice sa većom reaktivnom površinom, kao što su glineni minerali, oksidi/hidroksidi gvožđa i mangana, huminske kiseline i dr. (Tack, 2010).

Određivanje teksturalnih klasa se vrši na osnovu procentualnog udela tri glavne frakcije: peska, gline i praha i u tu svrhu se najčešće koristi teksturni trougao (Slika 3.), gde je sastav svakog zemljišta predstavljen jednom tačkom u trouglu koju određuju tri koordinate. Klasifikacija zemljišta se uglavnom vrši prema površinskom horizontu, međutim ako je profil jako diferenciran po teksturi, uzimaju se u obzir i drugi horizonti (Ćirić, 1991).



Slika 3. Teksturni trougao za klasifikaciju zemljišta prema ISSS i USDA (Moeys, 2016)

2.3. Analiza hemijskih elemenata u zemljištu

2.3.1. Specijacija hemijskih elemenata

U izveštaju Dahlem radne grupe na temu važnosti hemijske „specijacije“ u procesima koji se događaju u životnoj sredini editora, Bernard, Brinkman i Sedler su 1986. godine napomenuli da se termin specijacija koristi na najmanje četiri različita načina i zaključili da autori treba da izbegavaju ovaj termin ili da ga jasno definišu. Stoga su termin specijacija u svom izveštaju, gde god da se pojavljuje, zamenili terminima „identifikacija i kvantifikacija, opis brojnosti, reaktivnost ili transformacija hemijskih vrsta u zavisnosti od značenja koje je autor trebalo da prenese“ (Bernhard *et al.*, 1986). Kako je navedeno u Preporukama IUPAC-a: „termin specijacija se prvi put javlja u biologiji gde se koristi u opisu evolucije vrsta. U teoriji evolucije, specijacija se odnosi na razvoj različitih genetskih osobina izolovanih sub-populacija što dovodi do stvaranja razlike u odnosu na matičnu populaciju“ (Templeton *et al.*, 2000). Pozivajući se na ovaj koncept, geohemičari i hemičari životne sredine često koriste reč specijacija kako bi opisali transformacije koje se dešavaju tokom kruženja hemijskih elemenata u životnoj sredini, kao npr. promene koje se dešavaju tokom mobilizacije iz zemljišta i dalje distribucije u vodene sisteme.

Ure je 1991. godine definisao hemijsku specijaciju kao „aktivni proces indentifikacije i kvantifikacije različito definisanih vrsta (engl. *Species*), formi ili faza u kojima se element javlja u materijalu“ ili kao „opis količine i vrsta, formi ili faza prisutnih u materijalu“ i predložio je da se specijacija podeli u tri kategorije: (i) Klasična specijacija koja se odnosi na specifična hemijska jedinjenja ili oksidaciona stanja elemenata, npr. ceruzit ($PbCO_3$) u odnosu na piromorfit [$Pb_5(PO_4)_3Cl$] ili Cr(VI) u odnosu na Cr(III); (ii) Funkcionalna specijacija, koja se odnosi na određenu ulogu ili način ponašanja elementa i okarakterisana je terminima kao što su „dostupne biljkama“ ili „mobilne“ vrste i (iii) Operativna specijacija, koja se odnosi na korišćenje reagenasa za izdvajanje definisanih vrsta iz uzorka kao što su „rastvorljiva u sirćetnoj kiselini“ ili „umereno redukciona“ vrsta (Ure, 1991).

Prema tome, Bacon i Dejvison (Bacon i Davidson, 2008) definišu sekvencijalnu hemijsku ekstrakciju upravo kao primer operativne specijacije, dok se sa druge strane, takođe prema Ure-ovoj kategorizaciji, može svrstati i pod funkcijalnu specijaciju, imajući u vidu da „se upotrebljava u proceni operativno definisanih frakcija metala, koji se odnose na hemijske vrste, odnosno na potencijalno mobilne, biodostupne ili ekotoksične faze uzorka” (Hlavay *et al.*, 2004). Sve u svemu, IUPAC je 2000. godine preporučio definicije termina koji se odnose na specijaciju elemenata u tragovima (u hemiji):

- Hemijska vrsta (engl. *Chemical Species*): označava specifični oblik određenog hemijskog elementa definisanog na osnovu izotopskog sastava, elektronskog ili oksidacionog stanja i/ili kompleksne ili molekularne strukture,
- Specijaciona analiza (engl. *Speciation Analysis*): predstavlja analitičku aktivnost identifikacije i/ili merenja, odnosno kvantifikacije jedne ili više hemijskih vrsta elementa u uzorku,
- Specijacija (engl. *Speciation*) određenog elementa odnosi se na njegovu raspodelu između definisanih hemijskih vrsta u sistemu, odnosno uzorku (Templeton *et al.*, 2000).

Prema tome, u hemiji se specijacija može definisati kao proces identifikacije i kvantifikacije različitih oblika i/ili faza prisutnih u ispitivanom uzorku i kao opis količine i vrste jedinjenja u postojećem obliku i/ili fazi. Iako se termin „operativna specijacija” još uvek široko upotrebljava, ispravnije je koristiti termin „frakcionisanje” za metod sekvencijalne ekstrakcije hemijskih elemenata (Bacon i Davidson, 2008; Quevauviller, 2002).

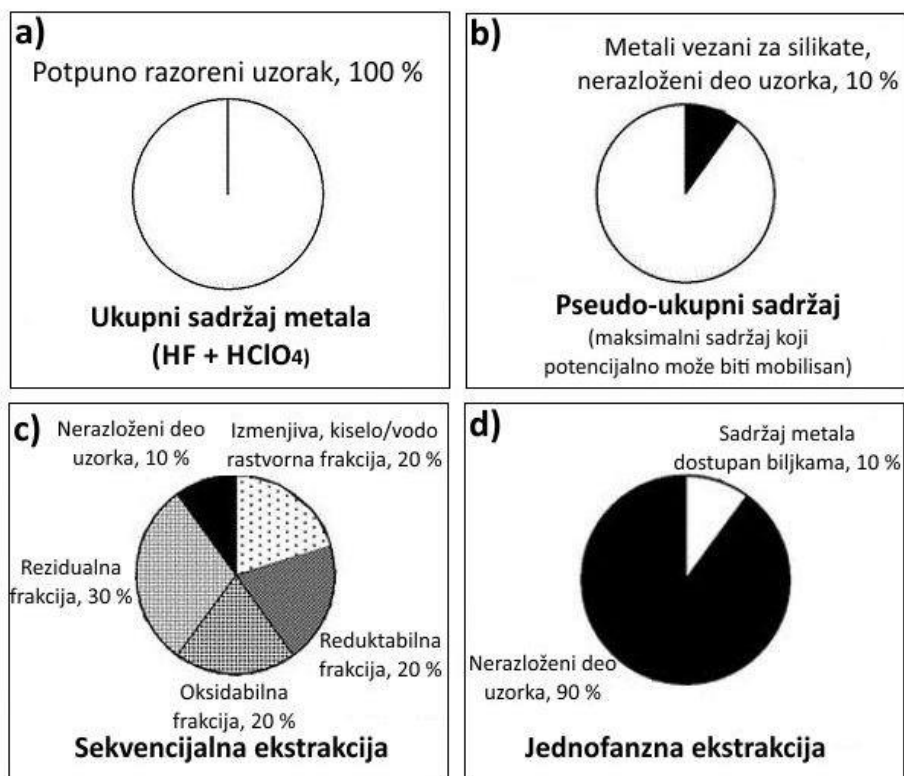
Stoga, prema IUPAC-u, imajući u vidu ograničenja korišćenja termina specijacija u definisanju hemijskih vrsta, termin frakcionisanje je definisan kao: „Proces klasifikacije analita ili grupe analita iz određenog uzorka prema fizičkim (veličina, rastvorljivost) i hemijskim (način vezivanja, reaktivnost) karakteristikama (Templeton *et al.*, 2000). U daljem tekstu će se koristiti preporuke IUPAC-a i rezultati sekvencijalne ekstrakcije zemljišta biće definisani kao „raspodela” ili „frakcionisanje” hemijskih elemenata.

2.3.2. Sekvencijalna ekstrakcija – metoda za frakcionisanje hemijskih elemenata u životnoj sredini

Ponašanje hemijskih elemenata u životnoj sredini zavisi od oblika u kome se oni pojavljuju. Način na koji je element vezan za čvrstu fazu u životnoj sredini (zemljište ili sediment) utiče na njegovu mobilnost, a samim tim i na eventualnu biodostupnost i toksičnost za žive organizme. Rezultat toga predstavlja značajno interesovanje za unapređivanje razumevanja sistema element – čvrsta faza – živi organizam u nezagađenim i zagađenim područjima. Na slici 4. prikazani su različiti pristupi koji se primenjuju u određivanju sadržaja elemenata u uzorcima iz životne sredine, najčešće geološkog materijala. Analiza hemijskog sastava geološkog materijala, sedimenta ili zemljišta, se uopšteno može podeliti na određivanje ukupne koncentracije elemenata i na određivanje koncentracije u različitim fazama, odnosno supstratima zemljišta ili sedimenta za koje hemijski elementi mogu biti vezani. Kao što je već rečeno, ukupan sadržaj elementa u većini slučajeva pruža ograničene informacije o njihovoj mobilnosti i biodostupnosti i nije često dobro korelisan sa preuzimanjem od strane biljaka, ali može poslužiti u proceni stepena zagađenja medijuma koji je predmet istraživanja. Pored toga, geohemijska istraživanja ili studije mapiranja se u većini slučajeva ne mogu sprovesti bez analize ukupnog sadržaja hemijskih elemenata (Taraškevičius *et al.*, 2013). U cilju dobijanja ukupnog sadržaja elemenata, uzorak geološkog materijala je neophodno razarati u fluorovodoničnoj kiselini (HF), u kombinaciji sa drugim, kiselinama kako bi se u potpunosti oslobodili elementi vezani za alumosilikate (Sastre *et al.*, 2002) (Slika 4a).

Relevantniji pristup u proceni sadržaja metala u zemljištu, u odnosu na merenje ukupnog sadržaja, je određivanje „pseudo-ukupnog” sadržaja metala digestijom u *carskoj vodi* (SRPS ISO 11466:2004) čime se dobija sadržaj elemenata koji se potencijalno mogu mobilisati u izvesnim dugoročnim i ekstremnim situacijama koje se mogu javiti u prirodi (Rao *et al.*, 2008) (Slika 4b). Ovaj pristup je zanimljiviji sa stanovišta zaštite životne sredine jer se digestijom carskom vodom u potpunosti ne razaraju silikati u zemljištu koji u svojoj kristalnoj rešetki drže čvrsto vezane jone

metala i čine ih praktično nedostupnim biljkama. Silikati u površinskom zemljištu inače i ne sadrže visoke koncentracije metala tako da se pseudo-ukupne vrednosti dobijene digestijom carskom vodom mogu smatrati ukupnim sadržajem metala u zemljištu (Facchinelli *et al.* 2001). Prema Sastre *et al.* (2002) pseudo-ukupni sadržaj Cd, Zn, Cu i Pb u uzorcima iz životne sredine kao što su zemljište, sediment i biljke je sličan ukupnom sadržaju dobijenim digestijom u fluorovodoničnoj kiselini. Takođe, zbir koncentracija analiziranog elementa dobijenih u svakom koraku SEP može se smatrati pseudo-ukupnim sadržajem datog elementa u zemljištu (Relić *et al.*, 2011; Borgese *et al.*, 2013; Marković *et al.*, 2016) (Slika 4c).



Slika 4. Različiti pristupi koji se primenjuju u određivanju sadržaja elemenata u zemljištu (prikazani procenti su ilustrativnog karaktera i zavise od uzorka koji se analizira) (Rao *et al.*, 2008)

Zemljište i sediment predstavljaju potencijalne akumulatore metala i metaloida, velikog kapaciteta. Metali i metaloidi prisutni u zemljištu i sedimentu, bilo da su prirodnog ili antropogenog porekla, dolaze u kontakt sa karbonatima, hidratanim

oksidima, organskom materijom, silikatima i drugim potencijalnim supstratima u geološkom materijalu i stupaju sa njima u interakciju. Identifikacija supstrata, kao i definisanje jačine veze koje sa supstratom ostvaruju analizirani elementi su od ključnog značaja za razumevanje njihovog ponašanja u ovim sredinama (Polić, 1991; Popović, 2002).

Tip supstrata u geološkom materijalu, odnosno jačina veze kojom je neki element vezan, može odrediti njegovu mogućnost da bude mobilisan u specifičnim uslovima koji se mogu javiti u životnoj sredini. Na primer, metali vezani za karbonatne minerale se mogu osloboditi u životnu sredinu snižavanjem pH vrednosti, dok se metali sorbovani sa oksidima gvožđa mogu lako mobilisati snižavanjem redoks potencijala (Manojlović, 2004). Joni metala koji su vezani slabim adsorptivnim vezama za neki supstrat fluvijalnog zemljišta, mogu lako preći u vodu prilikom potapanja zemljišta usled poplava. Sa druge strane, metali koji su vezani jakim vezama i ugrađeni u mineralnu strukturu supstrata biće praktično nedostupni biogeochemijskom ciklusu.

Za procenu biodostupnosti elemenata koriste se različite jednofazne ekstrakcije, prvenstveno zbog njihove jednostavnosti i širokog spektra ekstrakcionih sredstava, kao što su: razblažena azotna kiselina (HNO_3), razblažena hlorovodonična kiselina (HCl), kalcijum-hlorid (CaCl_2), amonijum-nitrat (NH_4NO_3) (Novozamsky *et al.*, 1993), carska voda (koncentrovane HNO_3 i HCl) (ISO-14466, 1995), sirćetna kiselina (CH_3COOH) (Ure *et al.*, 1993), etilendiamin-tetrasirćetna (EDTA) kiselina različitih pH vrednosti, dietilentriamin-pentasilirćetna kiselina i trietanolamin (DTPA + TEA) (Lindsay i Norvell, 1978) i dr. Zajednička karakteristika ovih ekstrakcionih procedura je da su fokusirane na frakcije metala koje su povezane sa određenim geohemijskim fazama zemljišta, ali skoro sve zanemaruju biološke reakcije u zemljištu koje određuju frakcionisanje metala i metaloida, transformaciju, apsorpciju od strane biljaka i akumulaciju, odnosno ukupnu biodostupnost metala (Stefanović, 2016).

Za razliku od jednofazne, u sekvencijalnoj ekstrakciji se sukcesivnom primenom ekstrakcionih reagenasa rastuće ekstrakcione moći selektivno rastvaraju određene, specifično vezane frakcije elemenata iz istog uzorka čvrste geološke faze (zemljišta ili

sedimenta). Princip sekvencijalne ekstrakcije se zasniva na postupnom raskidanju veza elemenata sa čvrstom fazom, koje su različite jačine, delovanjem agenasa rastuće ekstrakcione moći. Tokom sekvencijalne ekstrakcije elementi se izdvajaju na osnovu njihovih interakcija sa reagensima koji se koriste u različitim koracima ili na osnovu jačine vezivanja određenog elementa i matriksa uzorka, odnosno supstrata u geološkom materijalu.

Zaslужnim za razvoj sekvencijalne ekstrakcije se mogu smatrati Goldberg i Arenius (Goldberg i Arrhenius, 1958), koji su koristili rastvor etilendiamin-tetrasirćetne kiseline (EDTA) za odvajanje „autogene” od „litogene” frakcije u sedimentnom materijalu, u cilju procene uticaja same sedimentacione sredine na formiranje naslaga, odnosno za određivanje mehanizama formiranja sedimenata. Pored njih, velika zasluga za razvoj sekvencijalne ekstrakcije pripada i pedolozima koji su u nastojanju da definišu količinu elemenata koja je raspoloživa biljkama, odnosno radi definisanja „hranljive vrednosti zemljišta” koristili različita ekstrakciona sredstva u pedološkim istraživanjima. Tako je Milčera (Milchera, 1962) koristio 2 mol L^{-1} HCl kao ekstrakciono sredstvo, a količinu kalijuma koji je ekstrahovan na ovaj način uzima kao merilo „raspoloživog” kalijuma. Šverman (Schwertmann, 1964) je koristio redukciona sredstva različite jačine (oksalat, ditionit) u cilju diferencijacije oksida gvožđa različitog stepena „raspoloživosti” u zemljištu (Polić, 1991; Popović, 2002). Porastom značaja istraživanja u životnoj sredini, istraživači su sve više težili što preciznijem diferenciranju faza geološkog materijala kao supstrata za vezivanje metala i metaloida.

Kombinaciju više ekstrakcionih sredstava, odnosno njihovu sukcesivnu primenu na istom uzorku prvi je primenio Gibbs (Gibbs, 1973) za ispitivanje suspendovanog rečnog sedimenata. Ovu metodu je uz modifikaciju i usavršavanje primenjivao čitav niz autora, među kojima su najpoznatiji Tessier, Kambel i Bison (Tessier *et al.*, 1979). Veliki broj SEP koje se mogu naći u literaturi predstavljaju različite varijante i modifikacije sekvencijalne ekstrakcije koju su razvili Tessier i saradnici (Albores *et al.*, 2000). Tessier i saradnici su razvili sekvencijalnu ekstrakciju u pet koraka (Tabela 1.) za frakcionisanje Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe i Mn u rečnom sedimentu sa niskim sadržajem potencijalno

toksičnih elemenata i skladištenje uzoraka sedimenata pod azotom, da bi se sprečila oksidacija vazдушnim kiseonikom (Tessier *et al.*, 1979). Ova metoda i danas ima široku primenu, ali su njeni nedostaci, pre svega, promenljiva efikasnost ekstrakcije, nedovoljno razdvajanje, pa čak i preklapanje pojedinih frakcija (Stefanović, 2016).

Do sada je razvijeno više različitih sekvencijalno-ekstrakcionih procedura u cilju boljeg predviđanja raspodele metala i metaloida među različitim fazama zemljišta i sedimenta (Tabela 2.). U skladu sa tim, poslednjih decenija je značajno raslo interesovanje za primenu sekvencijalnih ekstrakcija koje koriste serije reagenasa u cilju raspodele ukupnog sadržaja elemenata u širokom spektru uzoraka (Slika 5.).

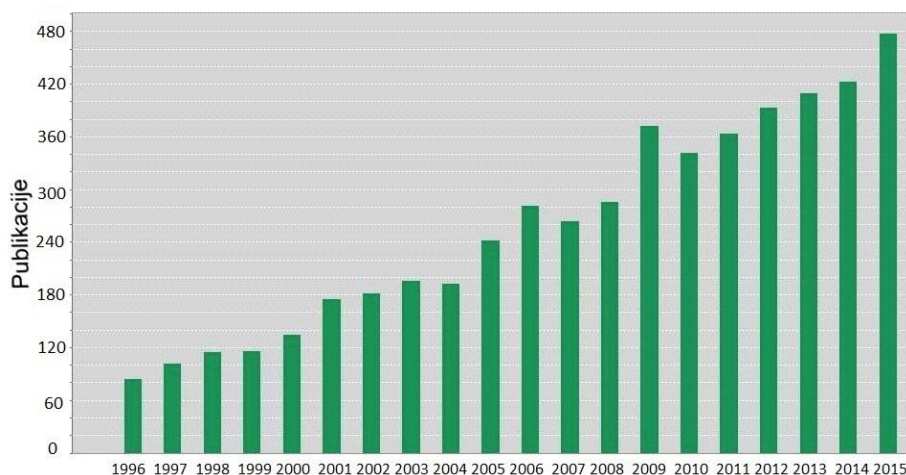
Tabela 1. Tesijerova sekvencijalna ekstrakciona procedura (Tessier *et al.*, 1979)

Korak	Naziv ciljane faze	Temperatura	Vreme	Zapremina ekstrakcionog sredstva	Ekstrakciono sredstvo
I	Izmenljiva	Sobna (22 ± 5 °C)	1 h uz konstantno mešanje	8 mL	<u>1g uzorka</u> Magnezijum-hlorid (1 mol L ⁻¹ MgCl ₂ , pH = 7) ili rastvor natrijum-acetata (1 mol L ⁻¹ NaOAc, pH = 8,2)
II	Vezana za karbonate	22 ± 5 °C	5 h uz konstantno mešanje	8 mL	Natrijum-acetat (1 mol L ⁻¹ NaOAc, na pH = 5 podešena sirčetnom kiselinom (CH ₃ COOH))
III	Vezana za Fe-Mn okside	96 ± 3 °C	6 h uz povremeno mešanje	20 mL	Natrijum ditionit + natrijum-citrat + limunska kiselina (0,3 mol L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₄ + 0,175 mol L ⁻¹ Na-citrat + 0,025 mol L ⁻¹ H-citrat) ili hidroksilamin-hidrohlorid u sirčetnoj kiselini 0,04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH-HCl u 25 % (v/v) CH ₃ COOH
IV	Vezana za organsku materiju i sulfide	85 ± 2 °C	2 h uz povremeno mešanje	3 mL + 5 mL	Azotna kiselina i vodonik peroksid (0,02 mol L ⁻¹ HNO ₃ + 30 % H ₂ O ₂ , pH = 2 podešena sa HNO ₃)
		85 ± 2 °C	3 h uz povremeno mešanje	3 mL	Vodonik peroksid 3 mL 30 % H ₂ O ₂ (pH = 2 podešena sa HNO ₃)
		Nakon hlađenja	30 min uz konstantno mešanje	5 mL	Amonijum acetat 3,2 mol L ⁻¹ NH ₄ OAc u 20 % (v/v) HNO ₃ i uzorak zapreminski povećan do 20 mL Dodavanje NH ₄ OAc je u cilju sprečavanja adsorpcije ekstrahovanih metala na oksidovani sediment
V	Rezidualna			12 mL	Fluorovodonična i perhlorna kiselina HF : HClO ₄ = 5 : 1
				11 mL	Drugo dodavanje HF : HClO ₄ = 10 : 1
				1 mL	HClO ₄ do pojave belog dima
				1 mL	Ostatak se rastvara u 12 mol L ⁻¹ HCl do 25 mL

Tabela 2. Neke od reprezentativnih sekvencijalnih ekstrakcija (Filgueiras *et al.*, 2002)

SEP	Korak ekstrakcije						
	1	2	3	4	5	6	7
(McLaren i Crawford, 1973)	CaCl ₂	HOAc	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx	DCB		
(Gibbs, 1977)	MgCl ₂	DCB	NaOCl/DCB				
(Engler <i>et al.</i> , 1977)	NH ₄ OAc	NH ₂ OH·HCl	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	DCB			
(Tessier <i>et al.</i> , 1979)	MgCl ₂	NaOAc	NH ₂ OH·HCl/HOAc	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc			
(Meguellati, <i>et al.</i> , 1983)	BaCl ₂	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	NaOAc	NH ₂ OH·HCl			
(Shuman, 1983)	Mg(NO ₃) ₂	NaOCl	NH ₂ OH·HCl	NH ₄ Ox/HOx			
(Salomons i Förstner, 1984)	NH ₄ OAc	NaOAc	NH ₂ OH·HCl	NH ₄ Ox/HOx	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		
(Miller <i>et al.</i> , 1986)	Ca(NO ₃) ₂ /Pb(NO ₃) ₂	HOAc/Ca(NO ₃) ₂	NH ₂ OH·HCl	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx	NH ₄ Ox/HOx	
(Elliot <i>et al.</i> , 1990)	MgCl ₂	NaOAc	NH ₄ Ox/HOx	Na ₄ P ₂ O ₇			
(Ure <i>et al.</i> , 1993) BCR	HOAc	NH ₂ OH·HCl	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc				
(Krishnamurti <i>et al.</i> , 1995)	Mg(NO ₃) ₂	NaOAc	Na ₄ P ₂ O ₇	NH ₂ OH·HCl	H ₂ O ₂ /Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ Ox	NH ₄ Ox/AA
(Campanella <i>et al.</i> , 1995)	NH ₄ OAc	NH ₂ OH·HCl/HOAc	HCl	NaOH	HNO ₃		
(Rauret, <i>et al.</i> , 1999)	HOAc	NH ₂ OH·HCl	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc				

Ac – Acetil grupa (CH₃CO); DCB – Natrijum-citrat/natrijum-ditionit; NH₄Ox/HOx – Smeša oksalne kiseline i amonijum-oksalata; HOAc – Sirćetna kiselina; NH₄OAc – Amonijum-acetat.



Slika 5. Povećanje broja publikacija sa primenom sekvencijalne ekstrakcije za frakcionisanje metala u tragovima u poslednjih 20 godina (Izvor: Web of Science, parametri za pretragu: „sequential extraction” i „meta*”)

Iako vremenski zahtevnija od procedure jednofazne ekstrakcije, sekvencijalno ekstrakciona procedura (SEP) pruža korisne podatke o sadržaju elementa podeljenom po različitim frakcijama. Ne postoji opšte prihvaćen naziv i skraćenica za metod sekvencijalne ekstrakcije, već se u literaturi može naći više različitih, koje u suštini imaju isto značenje: SCE (engl. *Sequential Chemical Extraction*), SEP (engl. *Sequential Extraction Procedure*), SES (engl. *Sequential Extraction Scheme*), SET (engl. *Sequential Extraction Test*), SSD (engl. *Selective Sequential Dissolution*), SSE (engl. *Selective Sequential Extraction*, odnosno *Sequential Selective Extraction*) i SSEP (engl. *Short Sequential Extraction Procedure*).

2.3.2.1. Faze sekvencijalne ekstrakcije

Pod fazama u sekvencijalnoj ekstrakciji se podrazumevaju faze geološkog materijala kao što su silikatna, oksidna, sulfidna, karbonatna i organska faza, kao i za njih vezane frakcije metala, pri čemu se kod neselektivno vezanih metala, koristi još i izraz sorptivna ili izmenjiva faza. Uobičajena podela na faze, poređane po redosledu izvođenja koraka sekvencijalne ekstrakcije je sledeća: (i) rastvorljiva u vodi, (ii) izmenjiva i/ili kiselo-rastvorna, (iii) reduktabilna, vezana za Fe i Mn okside, (iv) oksidabilna, vezana za organsku materiju i sulfide, (v) rezidualna, vezana za silikate.

Izmenjiva faza

Prvi korak u izvođenju sekvencijalne ekstrakcione analize predstavlja izdvajanje najmobilnije faze ispitivanog uzorka. Metali ekstrahovani u ovoj fazi uključuju slabosorbovane metale koje uzorak zemljišta ili sedimenta može otpustiti usled slabih elektrostatičkih interakcija ili jonoizmenjivačkih procesa, a da ne dođe do primetnog razlaganja neke od mineralnih komponenti. Reagensi koji se koriste u ovoj fazi su elektroliti u vodenom rastvoru, kao što su neutralne soli (NH_4OAc , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , KNO_3 , NH_4Cl i dr.) (Rauret, 1998; Gleyzes *et al.*, 2002), čime se vrlo efikasno ekstrahuju izmenjivi joni, uzimajući u obzir da bi primena alkalnih i kiselih rastvora mogla uzrokovati nepoželjne hemijske reakcije i rastvaranje nekih mineralnih faza. U upotrebi su pre svega 1 mol L^{-1} rastvor MgCl_2 i 1 mol L^{-1} rastvor NH_4OAc . Magnezijum-hlorid se koristi zahvaljujući velikoj jonoizmenjivačkoj sposobnosti Mg^{2+} jona i maloj sposobnosti Cl^- jona za formiranje kompleksa. Ovaj reagens ne napada organsku materiju, silikate i sulfide metala (Gleyzes *et al.*, 2002). U istraživanjima koja se bave ekstrakcijom zemljišta, amonijum-acetat (NH_4OAc) se široko primenjuje u „istiskivanju“ izmenjivih katjona iz uzoraka geološkog materijala. Amonijum-acetat se pokazao kao efikasnije ekstrakciono sredstvo od magnezijum-hlorida, zbog visokog afiniteta koji alumosilikati pokazuju prema amonijum jonima, ali i zbog veće stabilnosti acetatnih u odnosu na hloro komplekse, čime se znatno favorizuje razmena katjona i smanjuje re-adsorpcija i precipitacija oslobođenih metala. Međutim, zbog činjenice da acetatni jon kompleksira Ca^{2+} , Fe^{3+} i druge jone metala, upotreba NH_4OAc često ima za posledicu i primetno rastvaranje karbonata i hidratizanih oksida (Polić, 1991). Ustanovljeno je da je sadržaj rastvorenog CaCO_3 veći nego primenom 1 mol L^{-1} natrijum-acetata (NaOAc , $\text{pH} = 8,2$) i 3 – 10 % Ca, Cd, Mn ili Pb koji su prisutni u obliku karbonata može biti oslobođeno (Pickering, 1986). Kako bi zaobišli ovaj problem, neki autori su smanjivali koncentraciju reagensa na $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Gleyzes *et al.*, 2002).

U okviru izmenjive faze, najmobilnija je sub-frakcija koja se može ekstrahovati vodom, pa je pojedini autori uvode u svoja istraživanja (Bakircioglu *et al.*, 2011b; Nannoni *et al.*, 2011b; Boussen *et al.*, 2013). Frakcija metala rastvornih u vodi se može dobiti na

dva načina: uzimanjem uzoraka rastvora geološkog materijala filtracijom *in situ* ili luženjem u laboratoriji (Rauret, 1998). Izmenjiva faza je od posebnog značaja, imajući u vidu da se njena mobilizacija u prirodnim uslovima može očekivati već pri najmanjoj promeni jonske jačine i pH vrednosti zemljišnog rastvora koji se nalazi u intersticijalnom prostoru između čestica zemljišta, odnosno sedimenta.

Kiselo-rastvorna faza

Metali ove faze vezani su za karbonatne minerale, tako da se ona naziva i karbonatnom fazom. Ova faza je osetljiva na promenu pH vrednosti, tako da se oslobađanje metala postiže rastvaranjem uzorka na pH ~ 5. Kao ekstrakciono sredstvo se najčešće koristi sirćetna kiselina (CH₃COOH), i u kombinaciji sa natrijum-acetatom (NaOAc) (Gleyzes *et al.*, 2002). Puferski rastvor natrijum-acetata i sirćetne kiseline na pH 5 pokazao je dobro rastvaranje kalcita (> 99 % Ca²⁺ iz CaCO₃ (Pickering, 1986) i dolomita (CaCO₃·MgCO₃), odnosno primećeno je nestajanje X-ray difrakcionog pika iz difraktograma uzorka nakon ekstrakcije ovim reagensom (Tessier *et al.*, 1979). Pored toga, smatra se da primena sirćetne kiseline može dovesti do rastvaranja hidratizanih oksida gvožđa i mangana (Span i Gaillard, 1986; Polić, 1991), ali se prisustvo Fe i Mn može pripisati rastvaranju FeCO₃ i MnCO₃ (Valin i Morse, 1982), odnosno rastvaranju Mg/Ca karbonata, s'obzirom da Mn²⁺ može supstituisati Mg²⁺ i Ca²⁺ jone (više Mg u dolomitu, nego Ca u kalcitu) (Xiao-Quan i Bin, 1993; Arunachalam *et al.*, 1996).

U ranijim eksperimentima uveden je CO₂ radi selektivnog rastvaranja karbonata, kao i kisele jonoizmenjivačke smole u cilju oponašanja prirodnih izmenjivača katjona (Pickering, 1986), međutim ove tehnike nisu našle širu primenu (Manojlović, 2004). Generalno, metali vezani u izmenjivoj i karbonatnoj fazi se smatraju lako biodostupnim, dok su ostale frakcije relativno stabilne pod uobičajenim uslovima koji vladaju u zemljištu. Najveći afinitet za reakciju sa karbonatima u zemljištima koja su zagađena metalima pokazali su Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U i Zn (Kabata-Pendias, 2011).

Reduktibilna faza

Oksidi mangana i gvožđa su dobro poznati „sakupljači“ metala u zemljištu (Li i Thornton, 2001; Rodríguez *et al.*, 2009; Anju i Banerjee, 2010), a mogu biti prisutni u obliku mineralnih agregata (engl. *Nodules*), kamenja, cementa između čestica ili kao omotač čestica geološkog materijala (Pickering, 1986). Imajući u vidu da se veliki broj istraživača ne zadovoljava samo identifikacijom reduktibilne faze, odnosno metalima koji su vezani za okside gvožđa i mangana, već primenjuju različita sredstva da bi sa jedne strane, diferencirali okside mangana od oksida gvožđa, a sa druge strane, diferencirali okside različitog stepena kristalizacije (Manojlović, 2004), reduktibilna faza se može podeliti na tri sub-faze i to: lako reduktibilnu (Mn oksidi), umereno reduktibilnu (amorni Fe oksidi) i slabo reduktibilnu fazu (kristalisani Fe oksidi).

Hidratisani oksidi mangana se znatno lakše rastvaraju od oksida gvožđa i opšte prihvaćeno sredstvo za njihovo razaranje i oslobađanje vezanih metala je rastvor hidroksilamin-hidrohlorid u azotnoj kiselini ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{HNO}_3$) (Filgueiras *et al.*, 2002). Procenat oksida gvožđa koji se pri ovoj ekstrakciji takođe rastvara je vrlo mali i to su ujedno i najreaktivniji, odnosno u najmanjoj meri kristalizovani oksidi ovog metala. Jedan od problema koji se javlja primenom ovog reagensa je i oslobađanje značajne količine metala koji su vezani za organsku materiju, a pored toga „napada“ i silikate, pa se u ekstraktima često nalazi i manja količina silicijuma i aluminijuma (Manojlović, 2004).

U umereno reduktibilnoj fazi metali su vezani za amorfne okside gvožđa i selektivno se mogu izdvojiti primenom 1 mol L^{-1} hidroksilamin-hidrohlorida u sirćetnoj kiselini ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{HOAc}$) koji je u stanju da razori vezu između metala i amornih i slabo kristalizovanih oksida gvožđa, bez oslobađanja frakcije vezane za silikate ili organsku materiju (Yong *et al.*, 1993; Cabral i Lefebvre, 1998). Kao pouzdanije sredstvo pokazao se oksalatni reagens, odnosno smeša oksalne kiseline i amonijum-oksalata ($\text{NH}_4\text{Ox}/\text{HOx}$) na pH 3. Ovim reagensom se selektivno mogu razlagati pretežno amorfni oksidi gvožđa, ako se ekstrakcija izvodi u odsustvu svetlosti (na tamno), ili delimično kristalizovani oksidi, ako se ekstrakcija izvodi na svetlosti. Ovim reagensom se jako

kristalizovani oksidi ne mogu razložiti ni pod uticajem UV svetlosti. Ova selektivnost važi i za hidrokside i okside aluminijuma, pa se u ovom ekstrakcionom stupnju razlaže amorfni aluminijum-hidroksid, dok gipsit i bemit vrlo slabo reaguju (Manojlović, 2004). Oksalat takođe ne „napada“ ni silikate u većoj meri ali se mogu ekstrahovati metali vezani za organsku materiju zahvaljujući sposobnosti oksalata da stvara komplekse (Filgueiras *et al.*, 2002). Takođe, za razaranje amorfni oksida gvožđa upotrebljava se i hidroksilamin-hidrohlorid u hlorovodoničnoj kiselini ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), čija je selektivnost slična amonijum-oksalatu u kiselom rastvoru ali sa manjim kapacitetom kompleksiranja (Horowitz i Elrick, 1987). Za razaranje kristalnih oksida gvožđa u nekim sekvencijalnim ekstrakcijama se koristi natrijum-citrat/natrijum-ditionit (DCB) (Filgueiras *et al.*, 2002).

Organsko-sulfidna faza

Elementi u tragovima mogu biti inkorporirani u mnogim formama organske materije, uključujući žive organizme, organske prevlake na neorganskim česticama i razne biotičke nanose. U zemljištu ili sedimentu, organska materija obuhvata uglavnom složena polimerna jedinjenja poznata kao huminske kiseline (sa visokim kapacitetom adsorpcije metala) i u manjem obimu ostale ne-huminske susptance, kao što su ugljeni hidrati, proteini, peptidi, amino kiseline, masti, voskovi i smole (Pickering i Shuman, 1981).

U razvijanju metode sekvencijalne ekstrakcije uloženo je mnogo napora u pronalaženju dovoljno selektivnog reagensa za oslobađanje metala vezanih za organsku materiju. Pod oksidacionim uslovima, organska materija teži degradaciji što dovodi do otpuštanja sorbovanih metala. Kao efikasno sredstvo za razaranje organske materije u geološkom materijalu pokazala se azotna kiselina, sama ili u kombinaciji sa drugim kiselinama. Međutim, primena azotne kiseline dovodi do primetnog razlaganja silikatnog materijala (Filgueiras *et al.*, 2002; Manojlović, 2004), a imajući u vidu su silikatni materijali uvek prisutni u zemljištu moglo bi se reći da bi, čak i minimalno razlaganje silikata, dovelo do obogaćivanja ove frakcije metalima.

Kao oksidacioni reagensi, u istraživanjima koja primenjuju sekvencijalnu ekstrakciju češće se koriste vodonik peroksid (H_2O_2) ili natrijum-hipohlorit ($NaClO$). Većina istraživača je kao bolje ekstrakciono sredstvo prihvatila vodonik-peroksid na povišenoj temperaturi (oko 85 °C) i niskoj pH vrednosti (oko 2) u cilju prevencije vezivanja metala za hidrokside gvožđa koji se formiraju na višim pH vrednostima (Gleyzes *et al.*, 2002). Međutim, uprkos tome što je zagrejani vodonik-peroksid dobar oksidant organske materije, kada je prisutna velika količina organske materije u zemljištu i sedimentu oksidacija organskih i sulfidnih minerala neće biti potpuna. U suštini, ekstrakcija ovim reagensom predstavlja kompromis između potpune razgradnje organske materije i minimalnog razaranja silikata (Filgueiras *et al.*, 2002). Nedostatak primene vodonik-peroksida kao reagensa je i to što pri $pH < 5$ efikasno „napada“ mangan (IV)-oksid, pa će se joni koji su inkorporirani u ovom supstratu, ukoliko on nije potpuno razoren upotrebom prethodnih ekstrakcionih sredstava, osloboditi i obogatiti frakciju metalima iz organskog materijala (Pickering, 1986). Problem predstavlja i stvaranje oksalne kiseline, jednog od glavnih sporednih produkata prilikom razgradnje organske materije vodonik-peroksidom. Nastala oksalna kiselina može rastvoriti okside gvožđa i izazvati taloženje teško rastvornih oksalata (Polić, 1991). Možda najvažniji nedostatak ovog reagensa je readsorpcija posle završetka ekstrakcije. Zbog toga je uobičajeno da se joni koji su se ponovo adsorbovali na preostalim supstratima, ponovo desorbuju i to najčešće rastvorom amonijum-acetata. Korišćenje vodonik-peroksida u kombinaciji sa amonijum-acetatom radi prevencije readsorpcije ekstrahovanih metala na oksidisanom supstratu, usvojeno je u mnogim ekstrakcionim šemama za izdvajanje metala vezanih za organsku materiju i sulfide (Tessier *et al.*, 1979; Rauret *et al.*, 1999;). Organska frakcija metala oslobođena u ovoj fazi sekvencijalne ekstrakcije ne smatra se naročito mobilnom frakcijom u prirodnim uslovima s obzirom da su metali vezani za velike molekule huminskih supstanci koji jako sporo oslobađaju male količine metala (García-Miragaya i Sosa, 1994). Takođe, ova frakcija se smatra najmanjom, čak i zanemarljivom u površinskim slojevima zemljišta (Kabala i Singh, 2001).

Rezidualna faza

Sa ekohemijskog aspekta, rezidualna faza je najmanje interesantna, pošto je najmanje mobilna, jer obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njima strukturno inkorporirane jone metala. Prema tome, ova frakcija se u prirodnim uslovima praktično ne može izolovati iz geološkog materijala, te se ne može smatrati potencijalno biodostupnom. Za razaranje kristalne osnove mineralne supstance obično se koriste mineralne kiseline ili njihove smese: HF/HClO₄; HF/HNO₃/HCl; HNO₃/HCl; HClO₄/HNO₃; HClO₄/HNO₃; HF/HNO₃; H₂SO₄/HClO₄/HNO₃/HF; HNO₃/H₂O₂ (Gleyzes *et al.*, 2002).

2.3.3. BCR sekvencijalna ekstrakcija

Sedamdesetih godina prošlog veka Evropska komisija (EC) i zemlje članice formirale su program u cilju organizacije interlaboratorijskih istraživanja i unapređivanja sertifikovanog referentnog materijala (engl. *Certified Reference Material*, CRM) kao deo evropskog *Joint Research Centre*-a. Taj program je nazvan Zajednica zavoda za reference (engl. *Community Bureau of Reference*) ili na francuskom *Bureau Communautaire de Référence*, odakle i potiče široko prepoznatljiva skraćenica – BCR. Na samom početku (1973. – 1976. godine), glavni cilj BCR programa je bio da se okupe laboratorije zemalja članica u pripremi sertifikovanog referentnog materijala i poređenju rezultata fizičkih merenja i hemijskih analiza. Kasnije je i sam program razvijan i tokom trećeg *framework* programa (1990. – 1994. godine) BCR je reorganizovan kao Program za merenja i testiranja (engl. *Measurements and Testing Programme*, MAT) a kasnije preimenovan u Program za standarde, merenja i testiranja (engl. *Standards, Measurements and Testing Programme*, SM&T).

Razmatrajući različitost postojećih SEP, nedostatak uniformnosti postupaka koji su korišćeni nije omogućavao poređenje metoda i validaciju rezultata, BCR programom je 1987. godine pokrenut projekat u cilju harmonizacije procedura sekvencijalne ekstrakcije, dizajniranja sekvencijalne ekstrakcije u tri koraka, testiranja SEP u interlaboratorijskim istraživanjima i sertifikovanja sadržaja ekstrahovanih elemenata u tragovima u referentnom materijalu (Rauret *et al.*, 1999). Kao rezultat ovog projekta razvijen je metod sekvencijalne ekstrakcije u tri koraka (Ure *et al.*, 1993) i sertifikovan

je referentni materijal sedimenta iz jezera Flimendoza na Sardiniji, Italija - CRM 601 (EUR-Report-17554, 1996; Quevauviller *et al.*, 1997) koji definiše ekstrahovani sadržaj Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u tri koraka originalne BCR sekvencijalne ekstrakcije. U ovom protokolu, sertifikovane su koncentracije ekstrahovanog Cd, Cr, Ni, Pb i Zn u prvom koraku SEP, dok je za drugi i treći korak procedure bilo moguće sertifikovati vrednosti samo za Cd, Ni i Zn, odnosno Cd, Ni, i Pb, zbog velike varijabilnosti među rezultatima dobijenim u različitim laboratorijama.

U kasnijim istraživanjima koja su sprovedena na referentnom materijalu CRM 601 u cilju procene izvora nesigurnosti u primeni BCR SEP zaključeno je da je neophodna revizija i poboljšanje originalne BCR procedure i to prvenstveno u drugom koraku. Od promenljivih koje su razmatrane, pH ekstrakcionog sredstva je imala izuzetnu važnost. Takođe, zaključeno je da tip kiseline (HNO_3) koja se koristi za podešavanje pH, temperatura i trajanje ekstrakcije ne utiču presudno na preciznost u drugom koraku (Sahuquillo *et al.*, 1999). U tu svrhu nastao je i Izveštaj Evropske komisije (EUR-Report-19502, 2000) kao dodatak na EUR-Report-17554 iz 1996. godine u kome je vršena sertifikacija sadržaja metala u CRM 601 primenom originalne (Ure *et al.*, 1993) i revidirane (Rauret *et al.*, 1999) BCR procedure. Ovaj izveštaj je pružio dodatne informacije o stabilnosti referentnog materijala sedimenta primenom revidirane (poboljšane) verzije BCR procedure i dobijeni rezultati su poslužili za sertifikovanje novog referentnog materijala CRM 701 (EUR-Report-19775, 2001), koji je korišćen za kontrolu kvaliteta dobijenih rezultata u ovom radu. BCR CRM 701 sertifikuje vrednosti koncentracija šest metala (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn) u tri definisana koraka sekvencijalne ekstrakcije (Tabela 3.). Saderlend je 2010. godine prvi objavio detaljnije istraživanje u poređenju literaturnih vrednosti koncentracija šest setifikovanih vrednosti metala za revidiranu BCR proceduru, sa ciljem procene tačnosti (preciznosti i istinitosti). Generalni zaključak je da su rezultati primene BCR CRM 701 kao jedinog referentnog materijala koji je na raspolaganju u kvantifikaciji laboratorijskog rada primenom revidirane BCR SEP, ohrabrujući i da su generalno uporedivi sa rezultatima koji su dobijeni u sertifikovanju CRM 701 (Sutherland, 2010).

U cilju poboljšanja reproduktivnosti originalne BCR procedure, njenom revizijom (u literaturi se koriste i termini kao što su: modificovana, optimizovana, poboljšana) preporučeno je da se drugi korak ekstrakcije izvodi sa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ hidroksilamin-hidrohloridom (umesto $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sa sniženom pH vrednošću sa 2 na 1,5 dodavanjem fiksne zapremine azotne kiseline i da se brzina centrifugiranja poveća sa 1500 na 3000 rpm. Pored toga, preporučeno je da se kao interna provera procedure ostatak uzorka nakon trećeg koraka ekstrakcije razara u carskoj vodi i da se zbir koncentracija iz sva četiri koraka sekvencijalne ekstrakcije uporedi sa koncentracijom nakon digestije carskom vodom posebnog uzorka (Rauret *et al.*, 1999). Treba napomenuti da je rezidualna frakcija u stvari „pseudo-rezidualna” jer se dobija razaranjem uzorka koncentrovanim rastvorom hlorovodonične (HCl) i azotne kiseline (HNO_3), a ne nakon totalne mineralizacije kao kod Tesijerove sekvencijalne ekstrakcije koja uključuje fluorovodoničnu (HF) i perhlornu (HClO_4) kiselinu. U Tabeli 3. prikazani su koraci i način izvođenja modificovane verzije BCR SEP.

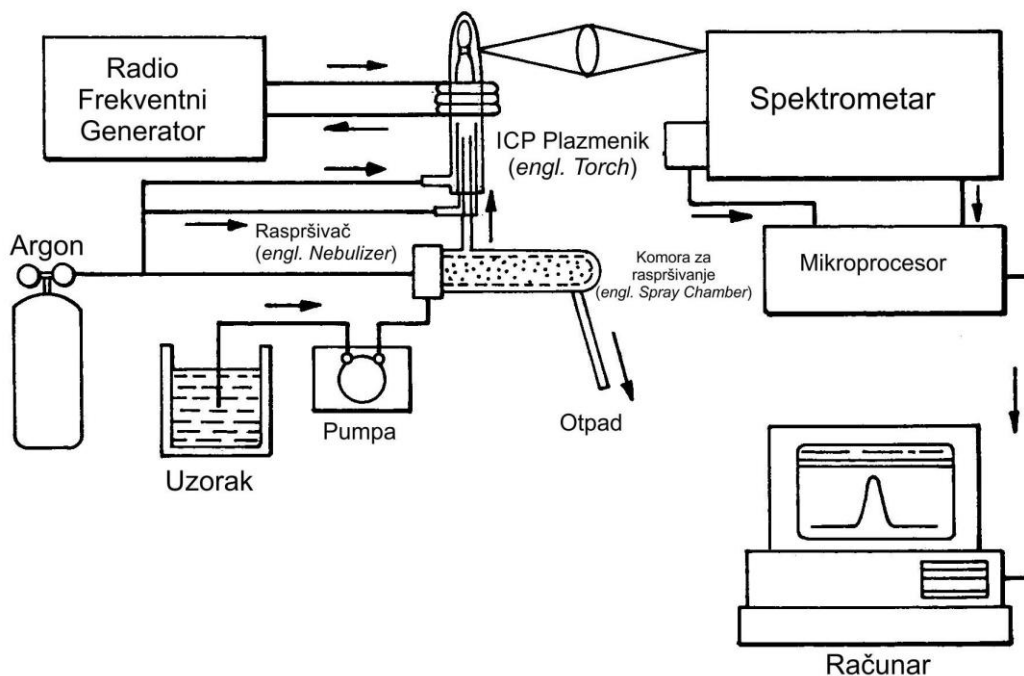
Tabela 3. Modifikovana BCR sekvencijalna ekstrakcija (Rauret *et al.*, 1999)

Korak	Naziv ciljane faze	Temperatura	Vreme	Zapremina ekstrakcionog sredstva	Ekstrakciono sredstvo
I	f_1 – Izmenjiva/kiselo-rastvorna – frakcija vezana za karbonate	Sobna (22 ± 5 °C)	16 h uz konstantno mešanje	40 mL	1g uzorka Sirćetna kiselina ($0,11 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$) Bez odlaganja između dodavanja ekstrakcionog rastvora i početka mešanja
			20 min centrifugiranje na 3000 rpm		Dekantacija i analiza ekstrakta ili čuvanje na $+ 4$ °C do analize
			15 min uz konstantno mešanje	20 mL	Ispiranje destilovanom H_2O
			20 min centrifugiranje na 3000 rpm		Dekantacija i izdvajanje čvrstog ostatka za drugi korak ekstrakcije
II	f_2 – Reduktibilna – frakcija vezana za Fe i Mn okside i hidrokside	22 ± 5 °C	16 h uz konstantno mešanje	40 mL	Hidroksilamin-hidrohlorid ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH = 1,5 podešena sa HNO_3) Resuspendovanje ostataka manualnim mešanjem. Centrifugiranje, dekantacija, analiza i ispiranje za sledeći korak (kao u prvom koraku ekstrakcije)
III	f_3 – Oksidabilna – frakcija vezana za organsku materiju i sulfide	22 ± 5 °C	1 h uz povremeno ručno mešanje	10 mL	Vodonik-peroksid ($8,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, pH = 2)
			85 ± 2 °C	1 h uz konstantno mešanje	10 mL
		85 ± 2 °C	1 h	10 mL	Vodonik-peroksid ($8,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, pH = 2) uz povremeno ručno mešanje (prvih 30 min). Smanjenje zapremine do 1 mL
			Hlađenje na 22 ± 5 °C	16 h uz konstantno mešanje	50 mL
IV	f_4 – Rezidualna frakcija				Digestija carskom vodom (HCL : HNO_3 = 3 : 1) ISO-14466, 1995 Standard

* BCR je registrovani zaštitni znak Evropske komisije.

2.4. Indukovano spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES)

Indukovano spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) je osetljiva i sofisticirana analitička metoda za određivanje koncentracije elemenata u širokom rasponu različitih uzoraka (Slika 6.). Zasnovana je na zajedničkom delovanju indukovano spregnute plazme (za jonizaciju uzorka) i optičke emisije spektrometrije za razdvajanje i detekciju jona. Imajući u vidu da pobuđeni atomi elemenata pri povratku u osnovno stanje emituju energiju određene talasne dužine karakteristične za pojedine elemente, određivanjem talasnih dužina i intenziteta dobija se kvalitativni i kvantitativni sastav uzorka (Dean, 2005). Tečni i gasoviti uzorci se mogu ubrizgavati direktno u instrument, dok se analit kod čvrstih uzoraka digestijom ili ekstrakcijom prethodno mora prevesti u rastvor.



Slika 6. Osnovne komponente ICP-OES instrumenta (Boss i Fredeen, 2004)

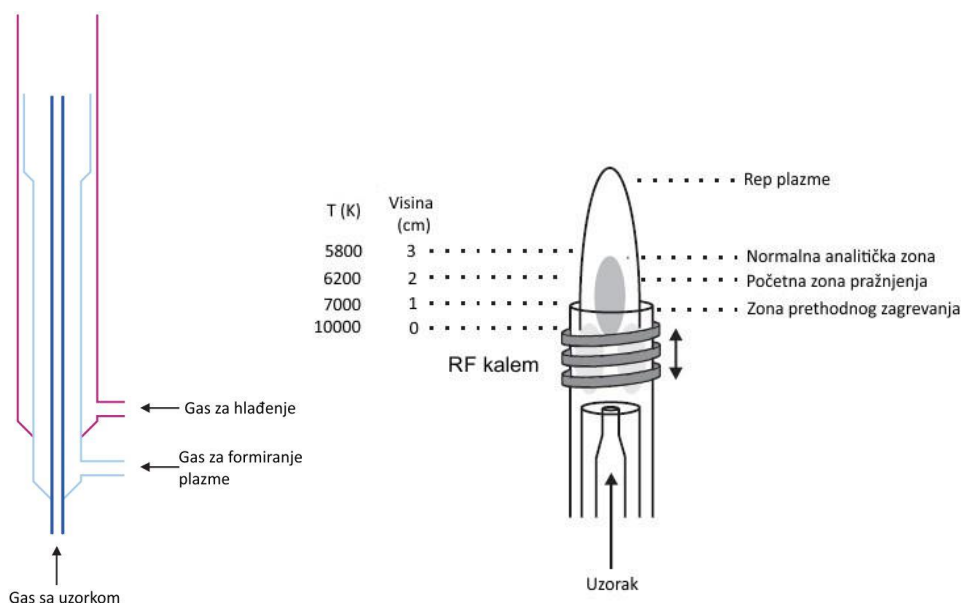
Kod ICP-OES metode uzorak se u obliku aerosola uvodi u izvor plazme, gde usled visoke temperature isparava i razgrađuje se na slobodne atome i jone. Visoka temperatura plazme, disocijacija analita na jone i atome, pobuđivanje (ekscitacija) u viša energetska stanja posledice su ekscitacionih sudara u plazmi. Pobuđivanjem atoma, elektron u omotaču atoma prelazi iz svoje osnovne orbitale na viši energetski nivo. Ovakav atom je nestabilan i vraća se u svoje osnovno stanje gubljenjem energije preko sudara sa drugim česticama sistema (termalna razmena energije) ili radijativnom razmenom energije prelaskom elektrona na niži energetski nivo. Tom prilikom dolazi do emisije fotona kao „čestice“ elektromagnetnog zračenja. Iako svaki element emituje smešu talasnih dužina, u ICP-OES tehnici izdvaja se jedna ili manji broj specifičnih talasnih dužina za dati element. Intenzitet energije emitovane na odabranoj talasnoj dužini proporcionalan je koncentraciji elemenata u analiziranom uzorku.

2.4.1. Indukovano spregnuta plazma (ICP)

Plazma kao četvrto agregatno stanje je električno provodljiv, disosovani i visokojonizovani gas koji se održava induktivnim sprezanjem sa radiofrekventnim elektromagnetnim poljem. Uglavnom su analitički izvori plazme gasovi koji se prazne na atmosferskom pritisku. Kao izvor plazme najčešće se koristi argon. Kao i ostali plemeniti gasovi, argon je monoatomski element sa visokom jonizacionom energijom (15,76 eV) i hemijski je inertan (Velimirović, 2013).

Izvor plazme se sastoji od tri koncentrične kvarcne cevi plazmenog plamenika, odnosno plazmenika (engl. *Torch*) (Slika 7.). Oko spoljašnje kvarcne cevi obmotana su tri do četiri navoja indukcionog kalema koji je vezan za radiofrekventni generator, najčešće frekvencije 27,12 MHz i snage 1-3 kW. Kroz spoljnu cev plazmenika tangencijalno se uvodi gas brzinom od 10 – 20 L min⁻¹ (engl. *Coolant or Plasma Gas*) koji služi kao termička izolacija u cilju izbegavanja topljenja kvarcne cevi, stabilizacije i centriranja plazme. Kroz središnju cev plazmenika uvodi se argon protokom od 0 – 2 L min⁻¹ (engl. *Auxiliary Gas*), koji služi za obezbeđivanje primarnih jona i elektrona za formiranje plazme, dok se kroz centralnu, unutrašnju cev protokom od 0 – 1,5 L min⁻¹ uvodi

uzorak, najčešće u obliku rastvora koji se prevodi u fini aerosol pomoću struje argona (engl. *Nebulizer Gas*).



Slika 7. Plazmenik sa različitim temperaturnim zonama (Xiandeng i Bradley, 2000)

Samo formiranje plazme vrši se ulaskom argona u gorionik i prolazom radiofrekventne (RF) struje kroz kalem koja stvara oscilatorno magnetno polje koje odgovara frekvenciji generatora. Ovo magnetno polje u oblasti kalema indukuje električno polje u kom elektroni vrše kružno kretanje, pri čemu ubrzavaju. Kako u početku u plazmi nema naelektrisanih čestica, plazma se inicira kratkim uključivanjem Teslinog pražnjenja pri čemu nastaju primarni elektroni i joni, koji se ubrzavaju RF poljem (Stefanović, 2016). Promenom smera struje u indukcionom kalemu vrši se i promena smera magnetnog polja i vrtložne struje elektrona pri čemu dolazi do sudara elektrona sa atomima gasa i izazivanja jonizacije, uz intenzivno zagrevanje. Ovaj proces se nastavlja sve dok se ne formira jako intenzivna bela plazma u obliku suze. Dodavanje energije plazmi RF indukovanim sudarima predstavlja indukovano sprezanje, odakle potiče i sam naziv metode (Velimirović, 2013). Temperatura plazme varira od 6000 do 10000 K i opada sa visinom iznad indukcionog kalema (Slika 7.). Najvišu temperaturu ima jezgro plazme koje se nalazi unutar indukcionog kalema i nekoliko milimetara iznad njega.

U ICP razlikuje se nekoliko zona (Slika 7.):

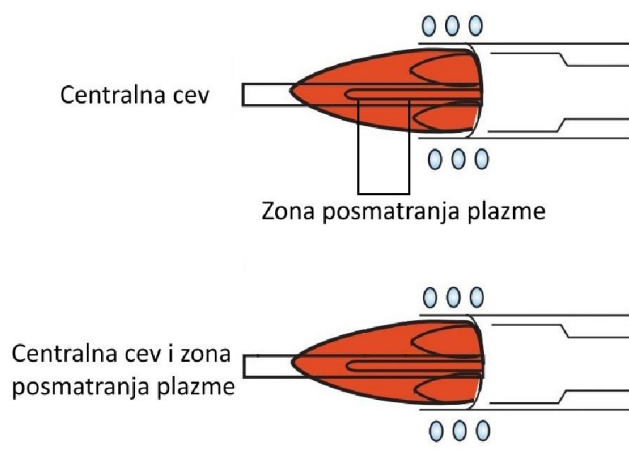
1. Zona prethodnog zagrevanja (engl. *Preheating Zone*),
2. Početna zona pražnjenja (engl. *Initial Radiation Zone*),
3. Normalna analitička zona (engl. *Normal Analytical Zone*), koja se nalazi od 15 do 20 mm iznad indukcionog kalema.

Nakon ulaska u plazmu, aerosol uzorka prolazi kroz tri koraka. Prvi je desolvatacija, odnosno uklanjanje rastvarača iz kapljica, što rezultira stvaranjem mikroskopski čvrstih čestica ili suvog aerosola. Drugi korak je isparavanje ili dekompozicija čestica u molekule u gasovitom stanju i treći – termička disocijacija molekula na atome. Svi ovi koraci se odvijaju uglavnom u zoni prethodnog zagrevanja. Ekscitacija i jonizacija atoma koja se javlja, praćena emisijom zračenja iz pobuđenih stanja, vrši se uglavnom u zoni početnog pražnjenja koja je u obliku metka. U normalnoj analitičkoj zoni je jako smanjen intenzitet kontinualnog zračenja tako da plazma nije više transparentna i u njoj nastaje glavna emisija jona. Iznad ove zone temperatura u plazmenoj baklji opada. Zračenje koje se emituje iz normalne analitičke zone plazme fokusira se ka spektrometru sistemom konveksnih sočiva.

Kao što je već rečeno, u plazmu se uzorak najčešće uvodi u obliku rastvora koji je pomoću raspršivača preveden u fini aerosol. Sistem za uvođenje uzorka je od velikog značaja za tačnost, preciznost i granicu detekcije metode jer u zavisnosti od karakteristika raspršivača i rastvora, nastaju kapljice aerosola različite veličine. Ovo je bitno jer emitovani signal ne zavisi samo od količine analita koji dospeva u plazmu, već i od veličine kapljica (Stefanović, 2016). U komori za raspršivanje (engl. *Spray Chamber*) vrši se raspodela kapljica aerosola, pa u plazmu kroz centralni kanal plazmenika dospevaju samo kapljice odgovarajuće veličine, koje ne narušavaju stabilnost plazme i dovode do smanjenja šuma koji se javlja prilikom interakcije aerosola sa plazmom (Ebdon *et al.*, 1989). Na tržištu postoji veliki izbor različitih raspršivača. Neki su specijalizovani za unos uzoraka koji sadrže visok nivo rastvorenog čvrstog materijala dok se drugi koriste za uzorke koji imaju visok sadržaj suspendovanog čvrstog materijala. Svaki od ovih uzoraka može dovesti do blokade pumpe samog raspršivača

(Velimirović, 2013). Postoje različiti tipovi raspršivača, od kojih su najvažniji pneumatski i ultrazvučni. Pneumatski raspršivači pri stvaranju aerosola koriste veći protok gasa, dok ultrazvučni raspršivač razbija tečne uzorke ultrazvučnom oscilacijom piezoelektričnog kristala, pa je stoga nezavistan od protoka gasa (Xiandeng i Bradley, 2000).

Prema načinu posmatranja plazme, razlikuju se dva moda: radijalni i aksijalni (Slika 8.). Kod radijalnog posmatranja plazme spektrometar se nalazi u ortogonalnom položaju, odnosno sa strane, dok se kod aksijalnog tipa posmatranje zračenja plazme vrši sa kraja plazme i poklapa sa centralnom cevi ICP-a (Slika 8.).



Slika 8. Radijalno (iznad) i aksijalno (ispod) posmatranje plazme (Agilent Technologies, 2012)

Radijalni način posmatranja plazme predstavlja klasični operativni mod kod ICP-OES metode. Optika instrumenta se pri ovom načinu posmatranja plazme može lako zaštititi od pregrevanja, tako da delovi razgrađenog analita ne dovode do ozbiljnijih smetnji prilikom analize (Velimirović, 2013). Radijalni način posmatranja plazme, ograničava obim posmatranja u normalnoj analitičkoj zoni plazme i time ograničava i efekte potencijalnih spektralnih i pozadinskih smetnji.

Zbog dužeg puta posmatranja plazme, aksijalno posmatranje omogućava i 5 do 10 puta bolje granice detekcije od radijalnog (Xiandeng i Bradley, 2000). Međutim, aksijalni način posmatranja plazme ima nedostatke u vidu povećane mogućnosti spektralnih

smetnji koje mogu nastati prilikom interferencije između plazme i optike kao i interferencije matriksa. Zbog činjenice da se posmatranje vrši kroz hladniji rep plazme, može doći do dinamičkog linearnog opsega usled apsorpcije atoma duž optičkog puta. Zbog toga, hladni rep plazme se mora ukloniti sa optičkog puta usmeravanjem gasa na plazmu ili usmeravanjem gasa u suprotnom smeru u odnosu na plazmu (Xiandeng i Bradley, 2000).

Kombinacijom aksijalnog i radijalnog načina posmatranja plazme postiže se treći mod posmatranja poznat kao dualni mod. Moderniji ICP-OES uređaji kombinuju oba načina posmatranja plazme u zavisnosti od vrste uzorka i analita koji se ispituju. Kada je za neke analize potrebna manja osetljivost kao npr. za više koncentracije elemenata, primenjuje se radijalna plazma. U slučaju određivanja nižih koncentracija, naročito prelaznih elemenata, koristi se osetljiviji, aksijalni mod posmatranja plazme (Velimirović, 2013).

2.4.2. Spektrometri i detektori

Iz spektra koji emituje izvor plazme, pomoću spektrometra izdvaja se talasna dužina od interesa. U multielementnoj analizi koriste se tri tipa komercijalnih spektrometara: sekvencioni brzo skenirajući spektrometri sa monohromatorom, spektrometri sa polihromatorom i direktnim očitavanjem i spektrometri sa Furijeovom transformacijom. Za disperziju različitih talasnih dužina, sve do devedesetih godina dvadesetog veka korišćena je difrakciona rešetka, dok su stariji instrumenti koristili prizmu ili filtre. Ovi uređaji su mogli da izdvoje samo jednu talasnu dužinu na detektoru, a nakon njihove rotacije pod različitim uglom mogla se pratiti naredna talasna dužina (Velimirović, 2013). Poslednjih godina dosta se koriste ešelne rešetke (*franc. échelle* – lestvica) kod kojih radna, refleksiona površina može da bude paralelna osnovi rešetke ili pod nagibom za određeni ugao, tzv. ugao sjaja, koji ima značajnu ulogu u raspodeli intenziteta dobijenih spektara. Svetlost koja pada na rešetku difrakuje se u zavisnosti od talasne dužine. Svako talasnoj dužini odgovara određeni ugao difrakcije, što i dovodi do prostornog razlaganja složenog zračenja na monohromatske komponente.

Nakon što je iz spektra koji emituje izvor plazme izdvojena talasna dužina od interesa (analitička talasna dužina) pomoću odgovarajućeg spektrometra, za detekciju spektralnih informacija se koriste višekanalni detektori sa kuplovanim naelektrisanjem (engl. *Charge-Coupled Device*, CCD) i sa ubrizgavanjem naelektrisanja (engl. *Charge-Injection Device*, CID) koji se zasnivaju na tehnologiji uređaja za prenos naelektrisanja (engl. *Charge-Transfer Device*, CTD).

Svi tipovi CTD uređaja su poluprovodnici koji se sastoje iz serije ćelija, piksela, koje akumuliraju naelektrisanje kada se izlože dejstvu svetlosti. Količina akumuliranog naelektrisanja je mera količine zračenja kojoj je određena ćelija (piksel) bila izložena. Uređaji za prenos naelektrisanja praktično su izloženi zračenju na određeno vreme, nakon čega se vrši očitavanje. Kod CCD uređaja, svetlost iz izvora plazme se sakuplja određeno vreme i zatim se „čita“ i to „vrstu po vrstu“, što omogućava da se akumulirano naelektrisanje prenosi od ćelije do ćelije sve dok ne stigne do pojačivača. CID se nešto razlikuje jer se kod ovog uređaja ćelije mogu nezavisno ispitivati u bilo kom trenutku dok su izložene dejstvu (Velimirović, 2013). Glavne prednosti višekanalnih detektora u odnosu na ranije korišćene fotomultiplikatore predstavljaju mogućnosti odabira različitih analitičkih linija (talasnih dužina), korišćenje nekoliko linija istog elementa u cilju proširenja linearnog opsega i povećanja tačnosti, kao i identifikacije potencijalnih spektralnih i interferencijskih matriksa (Stefanović, 2016).

2.4.3. Merenje sadržaja elemenata

Uzorak se u vidu rastvora, preko peristaltičke pumpe, koja obezbeđuje stalan protok, dovodi do raspršivača i prevodi u aerosol koji se uvodi u plazmu. Pri svakom određivanju mere se intenziteti signala kalibracionih rastvora odgovarajuće koncentracije u odnosu na slepu probu. Iz tih podataka dobija se kalibraciona kriva za svaki element koji se određuje. Nakon merenja intenziteta signala elementa nepoznate koncentracije u ispitivanom uzorku, koncentracija se određuje korišćenjem kalibracione krive. Izbor talasnih dužina zavisi od vrste ispitivanog materijala, odnosno od sastava osnove uzorka i postojanja eventualne interferencije merene linije sa linijama osnove.

ICP spektrometar je povezan sa računarom za obradu podataka, čiji softver automatski izračunava kalibracionu krivu iz intenziteta signala kalibracionih standarda i slepe probe, uz korekciju pozadine. U nekim slučajevima, interferencije dovode do pojave pozadinske spektralne linije koja se direktno poklapa sa određivanim analitom, što se može izbeći uz pomoć korekcije pozadine (Velimirović, 2013). Sa ovako dobijene krive se preračunava koncentracija ispitivanog elementa iz intenziteta njegovog signala.

2.5. Hemometrijski pristup obrade podataka

Hemometrijske tehnike predstavljaju koristan alat u istraživanjima u kojima se primenjuju sekvencijalne ekstrakcione procedure iz više razloga, koji uključuju: razvoj i optimizaciju uslova ekstrakcije, vizuelnu ilustraciju eksperimentalnih rezultata, dobijanje informacija iz povezanosti promenljivih (varijabli), sličnost i razlike između uzoraka, identifikaciju izvora zagađenja i predviđanje budućih događaja, kao i procenu rizika (Abollino *et al.*, 2011). Hemometrija, dakle, predstavlja disciplinu u hemiji koja koristi matematičke i statističke metode, u cilju oblikovanja i odabira optimalne procedure merenja, eksperimenta i dobijanja maksimalnog broja informacija u analiziranom sistemu eksperimentalnih podataka (Otto, 2016). Pojam hemometrija, odnosno „kemometri“ se pojavio 1971. godine, a nastao je kombinovanjem švedskih reči *kemo*-hemija i *metri*-merenje (*engl. Chemometrics = Chemo- + -Metrics*) (Kiralj i Ferreira, 2006).

Hemometrijski pristup obrade podataka, pored multivarijacionih tehnika obuhvata i univarijacione i bivarijacione statističke tehnike koje imaju široku i ključnu primenu u pravilnoj i potpunoj obradi i interpretaciji eksperimentalnih rezultata.

2.5.1. Testiranje statističkih hipoteza

Suština i krajnji rezultat istraživanja i analize dobijenih podataka je donošenje zaključka. U tu svrhu se koriste statistički testovi koji treba da daju odgovor na pitanje šta jeste, a šta nije osobina fenomena koji je predmet istraživanja. Proračuni se u današnje vreme izvode korišćenjem računara, ali oni još uvek nisu sposobni da

protumače dobijene rezultate. To može samo istraživač koji je uspešno odradio sve faze istraživačkog rada.

Procedura statističkog testiranja hipoteza obuhvata nekoliko faza:

- Formulisanje nulte i alternativne hipoteze,
- Određivanje nivoa značajnosti (α nivo),
- Izbor statističkog testa,
- Primena odabranog statističkog testa,
- Donošenje odluke o odbacivanju ili prihvatanju nulte hipoteze (samim tim i odluke o prihvatanju ili odbacivanju alternativne hipoteze).

Formulisanje nulte i alternativne hipoteze. Da bi neka istraživačka hipoteza mogla da se proveriti statističkim metodama potrebno je da se ona konvertuje u dve statističke hipoteze: *nultu i alternativnu*. *Nultom hipotezom* (H_0) se pretpostavlja da se određeni populacioni parametri ne razlikuju, na primer da su dve aritmetičke sredine dobijenih koncentracija određenog elementa u dva seta uzoraka jednake: $H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$. *Alternativnom ili radnom hipotezom* (H_1) se pretpostavlja suprotno, da se populacioni parametri razlikuju, na primer da se dve aritmetičke sredine dobijenih koncentracija određenog elementa u dva seta uzoraka razlikuju: $H_1: \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$.

Određivanje nivoa značajnosti (α nivo). U postupku odlučivanja moguća su četiri ishoda, u zavisnosti od toga da li je nulta hipoteza prihvaćena ili odbačena, i prave istine - pravog stanja u setu podataka (Tabela 4.). Poželjno je da je istraživač doneo ispravnu odluku: da je odbacio nultu hipotezu kada je ona pogrešna, ili da je prihvatio nultu hipotezu kada je ona istinita. Zaključci doneti statističkim metodama imaju probabilističku prirodu, odnosno uvek uključuju komponentu slučajnosti. Ta slučajnost proističe iz toga što istraživač nikada nije u mogućnosti da obuhvati kompletnu populaciju, koja je u teorijskom smislu beskonačna, već samo jedan njen deo, a to je uzorak. Formiranje uzorka zavisi od slučajnosti, tako da je u ponovljenoj kampanji uzorkovanja mala verovatnoća da će se dobiti uzorak istog sastava, pa samim tim moguće je u ponovljenom istraživanju sa novim uzorkom dobiti i drugačiji zaključak. Zbog probabilističke prirode statističkog zaključivanja moguće je, osim ispravne odluke,

napraviti i dve pogrešne odluke, koje se nazivaju greškama prvog, odnosno drugog tipa:

1. Greška prvog tipa nastaje kada se odbacuje istinita nulta hipoteza.

Verovatnoća greške ovog tipa obeležava se sa α .

2. Greška drugog tipa nastaje kada se prihvata lažna nulta hipoteza. Verovatnoća greške ovog tipa obeležava se sa β .

Tabela 4. Ishodi odlučivanja u testiranju hipoteza

Odluka istraživača	Istina (populacija)	
	H_0 istina	H_0 neistina
Odbacivanje H_0	Greška prvog tipa (α)	Ispravan zaključak ($1 - \beta$ = snaga testa)
Prihvatanje H_0	Istravan zaključak ($1 - \alpha$ = nivo poverenja)	Greška drugog tipa (β)

Moguć je samo jedan tip greške, a nikako obe istovremeno. Oba tipa grešaka mogu imati važne posledice. Greška prvog tipa za posledicu ima zaključak da efekta ima, iako ga zapravo nema. Greška drugog tipa za posledicu ima zaključak da efekta nema, iako ga zapravo ima.

Verovatnoće oba tipa grešaka moguće je u izvesnoj meri kontrolisati, pri čemu treba uzeti u obzir da su one povezane: smanjujući verovatnoću greške prvog tipa dolazi do povećanja greške drugog tipa, i obrnuto. Verovatnoća greške prvog tipa je pod direktnom kontrolom istraživača. Maksimalno dozvoljena verovatnoća greške prvog tipa koju istraživač prihvata u istraživanju jeste nivo značajnosti (α nivo). Najčešće se za nivo značajnosti bira verovatnoća od 0,05, retko stroži nivo od 0,01, a još ređe nivo od 0,001. Prelaskom sa nivoa značajnosti 0,05 na 0,01 smanjuje se verovatnoća greške prvog tipa, ali se istovremeno povećava verovatnoća greške drugog tipa, tako da istraživači ipak najčešće biraju upravo nivo značajnosti od 0,05. To praktično znači da postoji verovatnoća od 5 % da je uočena veza između promenljivih nastala delovanjem slučaja.

Izbor statističkog testa. Testovi za testiranje statističkih hipoteza se koriste u istraživanjima kako bi se odredila njihova statistička značajnost. Odabir statističkog testa zavisi od seta podataka koji se analiziraju, odnosno od normalnosti raspodele. Za primenu parametarskih testova uslov je normalnost raspodele i homogenost varijansi (mora postojati približno jednak varijabilitet u rezultatima). Normalna raspodela je simetrična, zvonolika kriva sa najvećim brojem rezultata merenja u sredini i manjim brojem rezultata prema krajevima (repovima) „zvona” (Živojinović, 2013). Neparametarski testovi ne zahtevaju normalnost raspodele i homogenost varijansi, niti poznavanje oblika raspodele u populaciji. Homogenost varijanse je pretpostavka za izvođenje nekih parametarskih testova, npr. *t*-testa ili analize varijansi (ANOVA), i može se proveriti *F*-testom pre izvođenja *t*-testa, a pre izvođenja analize varijansi *B*-testom (*Bartlett*) i Leveneovim testom (*Levene*). Za svaki parametarski test postoji najmanje jedan ekvivalentan neparametarski test, koji se može primenjivati tamo gde se primenjuju i parametarski, ali zbog same snage statističkog testa, treba ih primenjivati tamo gde nisu ispunjeni uslovi za primenu parametarskog testa.

S obzirom da je normalnost raspodele preduslov za korišćenje mnogih statističkih metoda, neophodno je da se pre njihove primene ispita normalnost raspodele promenljivih i eventualno izvršiti transformisanje, odnosno normalizacija. Ne postoji opšteprihvaćeni postupak kojim bi se proverila normalnost raspodele. Postoji nekoliko načina, od kojih su neki računski, a neki grafički, a poželjno je da se istraživač osloni na više od jednog načina provere. Ispitivanje normalnosti raspodele je moguće izvršiti pomoću statističkog testiranja normalnosti, primenom *Kolmogorov-Smirnov* i *Shapiro-Wilk* testova, pomoću vrednosti koeficijenta varijacije ili pomoću asimetrije (*Skewness* - „skjunis”) i spljoštenosti (*Kurtosis* - „kurtosis”) raspodele. Ukoliko je primenom statističkih testova *p*-vrednost testa manja od α -nivoa značajnosti ($p < 0,05$), postoji osnova za zaključak da raspodela promenljive koja je predmet istraživanja statistički značajno odstupa od normalne raspodele. Vrednosti „skjunisa” i „kurtosisa” od - 1 do 1 ukazuju na normalnu raspodelu, dok koeficijent varijacije (relativna standardna devijacija) veći od 50 % ukazuje na odstupanje od normalne raspodele. Kada podaci nemaju normalnu raspodelu mogu se transformisati primenom raznih matematičkih

funkcija sve dok se raspodela približno ne normalizuje. Postoji više vrsta normalizacije promenljivih, od kojih se najčešće koriste logaritmovanje, korenovanje (kvadratni koren), itd. (Pallant, 2007). Prilikom transformacije ne dolazi do promene relativnog sleda vrednosti, već se menja razdaljina između uzastopno postavljenih vrednosti da bi se promenio ukupan oblik raspodele (Živojinović, 2013).

2.5.2. Korelaciona analiza

Korelaciona analiza predstavlja bivarijacionu tehniku kojom se kvantifikuje stepen povezanosti dve promenljive na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije. Koeficijent korelacije je bezdimenziona veličina i može se kretati u rasponu od - 1 do 1. Predznak koeficijenta korelacije pokazuje smer povezanosti: vrednosti od - 1 do 0 postoje kod negativne povezanosti (rast vrednosti jedne promenljive se podudara sa opadanjem vrednosti promenljive sa kojom je povezan), dok vrednosti od 0 do 1 postoje kod pozitivne povezanosti (ako vrednost jedne promenljive raste, raste i vrednost promenljive sa kojom je povezana). Vrednosti koje su jednake nuli ukazuju na par sa potpunim odsustvom povezanosti. Način za opisivanje jačine povezanosti dve promenljive na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije prikazan je u tabeli 5.

Tabela 5. Interpretacija vrednosti koeficijenta korelacije

Koeficijent korelacije	Jačina povezanosti (interpretacija je ista i za vrednosti sa negativnim predznakom)
0,70 – 1,0	Jaka povezanost
0,30 – 0,69	Srednja povezanost
< 0,30	Slaba povezanost
oko 0,0	Nema povezanosti

Vrednost korelacije brojčano se iskazuje koeficijentom korelacije, najčešće Pirsonovim (engl. *Pearson*) i Spirmanovim (engl. *Spearman*) koeficijentom korelacije.

Pearson-ovim koeficijentom korelacije (koeficijent linearne korelacije) određuje se linearna povezanost dve promenljive i izračunava se pomoću formule:

$$r_{(x,y)} = \frac{cov_{(x,y)}}{SD_x SD_y} \quad (1)$$

gde su:

$$cov_{(x,y)} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1} \text{ (kovarijansa);} \quad (2)$$

$$SD_x = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \text{ (standardna devijacija);} \quad (3)$$

x i y - promenljive čija se korelacija ispituje;

\bar{x} i \bar{y} - srednje vrednosti populacije ($i = 1 \dots n$).

Promenljive označene kao x i y mogu zameniti mesta bez uticaja na konačnu vrednost koeficijenta korelacije. Linearnost povezanosti podrazumeva da će na dijagramu disperzije tačke težiti pravolinijskom položaju. Osim linearnosti odnosa, preduslovi za primenu *Pearson*-ovog koeficijenta korelacije jesu da obe promenljive moraju biti numeričke i da imaju normalnu raspodelu.

Nulta hipoteza je da se $r_{(x,y)}$ ne razlikuje od nule ($H_0: r_{(x,y)} = 0$) odnosno da je korelacija jednaka nuli. Odbacivanjem nulte hipoteze zaključuje se da je korelacija statistički značajna ($H_0: r_{(x,y)} \neq 0$). Testiranje hipoteze o povezanosti dve promenljive se vrši t -testom:

$$t = r_{(x,y)} \sqrt{\frac{n-2}{1-r_{(x,y)}^2}} \quad (4)$$

gde je n – veličina uzorka (broj parova).

Ako koeficijent korelacije nije statistički značajan (za odgovarajući prag značajnosti, 0,05 ili 0,01) može se zaključiti da između varijabli (promenljivih) nema povezanosti. Ako je koeficijent korelacije statistički značajan (za odgovarajući prag značajnosti, npr. $p < 0,05$) može se zaključiti da između varijabli postoji povezanost, i može se

interpretirati njegova vrednost u smislu smera i jačine povezanosti varijabli za koje je koeficijent korelacije i izračunat.

Spearman-ov koeficijent korelacije (*Spearman-ov koeficijent korelacije rangova*) je neparametarski metod baziran na rangovima i primenjuje se kada odnos između promenljivih nije linearan, najmanje jedna promenljiva nema normalnu raspodelu ili najmanje jedna promenljiva je merena na ordinalnoj skali (ako se rangiraju po veličini).

Spearman-ov koeficijent korelacije se izračunava po formuli:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2-1)} \quad (5)$$

gde su: d_i – razlika između rangova koji su dati dvema varijablama, x i y ; n – broj parova rangova promenljivih x i y . Statistička značajnost koeficijenta korelacije rangova se testira t -testom (jednačina 4.).

Vrednosti koeficijenta korelacije su pogodni za stvaranja hipoteze o izvorima zagađenja ili o hemijskom ponašanju elemenata u životnoj sredini (Abollino *et al.*, 2011).

2.5.3. Analiza glavnih komponenti (*Principal Component Analysis*)

Analiza glavnih komponenti (*engl. Principal Component Analysis, PCA*) je multivarijaciona tehnika statističke obrade podataka koja se koristi za analizu skupova eksperimentalnih podataka. Mogućnost analize glavnih komponenti prvi je opisao Karl Pirson (Pearson, 1901). Iako je vršio izračunavanja sa samo dve ili tri promenljive, Pirson je verovao da se analiza glavnih komponenti može upotrebiti i za rešavanje problema sa mnogo više promenljivih (Živojinović, 2013). Tridesetak godina kasnije Hotelling (Hotelling, 1933) je dao opis izračunavanja razradivši praktične računске aspekte metode. Međutim, i dalje su izračunavanja bila previše komplikovana i zamorna kada bi trebalo uraditi analizu sa većim brojem promenljivih. Široka upotreba analize glavnih komponenti je počela osamdesetih godina prošlog veka, razvojem računarske tehnologije. Upravo razvojem statističkih softverskih paketa, PCA je postala jedna od najpopularnijih tehnika za obradu podataka i smanjivanje dimenzionalnosti

skupa podataka, sa velikom primenom u inženjerstvu, biološkim, ekonomskim i društvenim naukama (Živojinović, 2013).

Osnovni aspekt PCA je analiza linearne povezanosti većeg broja promenljivih i njihova redukcija na manji broj novih promenljivih (*engl. Principal Components, PC*), pri čemu je gubitak informacija sadržanih u polaznom skupu podataka sveden na najmanju moguću meru. Glavne komponente dobijene ovim postupkom su međusobno nekorelisane, sa opadajućim vrednostima varijanse. Najčešće se manjim brojem glavnih komponenta objašnjava pretežan deo varijanse originalnih promenljivih, što omogućava lakše razumevanje informacije sadržane u podacima. U skupovima podataka koji su predmet analize često su prisutne promenljive različitih jedinica mere. Da neka od originalnih promenljivih ne bi imala prejak uticaj na glavne komponente i stvarala pristrasnost rezultata, izračunavaju se standardizovane vrednosti iz originalnih podataka tako da polazne promenljive imaju aritmetičku sredinu jednaku nuli i varijansu jednaku jedinici (Živojinović, 2013).

Polazna forma podataka koji se koriste u PCA analizi je X matrica sa n redova-objekata i p kolona-vrednosti (Tabela 6.).

Tabela 6. Ulazni podaci za PCA analizu

Objekti	Promenljive				
	X_1	X_2	X_3	...	X_p
1	X_{11}	X_{12}	X_{13}	...	X_{1p}
2	X_{21}	X_{22}	X_{23}	...	X_{2p}
.
.
n	X_{n1}	X_{n2}	X_{n3}	...	X_{np}

Cilj PCA je formiranje p linearnih kombinacija originalnih promenljivih koje se nazivaju glavne komponente (PC) (Pecina, 2006):

$$PC_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1p}X_p$$

$$PC_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2p}X_p$$

$$\begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ PC_p = a_{p1}X_1 + a_{p2}X_2 + a_{p3}X_3 + \dots + a_{pp}X_p & & & (6) \end{matrix}$$

gde su: $PC_1, PC_2, PC_3, \dots, PC_p$ glavne komponente; a_{ij} ($i = 1, 2, \dots, p; j = 1, 2, \dots, p$) linearni koeficijenti, tj. konstante koje čine j -te promenljive za i -tu glavnu komponentu. Konstante a_{ij} se procenjuju pod uslovima da:

1. Prva glavna komponenta (PC_1) uključuje maksimum od ukupne varijanse, druga (PC_2) je nezavisna od prve i uključuje maksimum od preostalih varijansi, itd.

$$2. a_{i1}^2 + a_{i2}^2 + a_{i3}^2 + \dots + a_{ip}^2 = 1 \quad i = 1 \dots p \quad (7)$$

$$3. a_{i1}a_{j1} + a_{i2}a_{j2} + a_{i3}a_{j3} + \dots + a_{ip}a_{jp} = 0 \quad \text{za sve } i \neq j \quad (8)$$

Konstante a_{ij} nazivaju se svojstveni vektori ili skriveni vektori (engl. *Eigenvectors*) i geometrijski su, u dvodimenzionalnoj strukturi, sinusi i kosinusi uglova novih osa, tj. glavnih komponenata.

Ukupna varijansa predstavlja sumu varijansi svih originalnih promenljivih. Deo te ukupne varijanse objašnjen jednom glavnom komponentom naziva se svojstvena vrednost (engl. *Eigenvalue* - λ). Svojstvena vrednost vektora a_i najveća je za prvu glavnu komponentu, a za svaku sledeću komponentu njena vrednost je sve manja. Suma svih *eigen*-vrednosti jednaka je ukupnoj varijansi.

Analiza glavnih komponenti podrazumeva pronalaženje *eigen*-vrednosti matrice kovarijansi uzorka. Matrica kovarijansi (C) je simetrična i ima oblik:

$$\begin{vmatrix}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & \dots & c_{1p} \\
 c_{21} & c_{22} & c_{23} & \dots & c_{2p} \\
 c_{31} & c_{32} & c_{33} & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 c_{p1} & c_{p2} & c_{p3} & \dots & c_{pp}
 \end{vmatrix}$$

U ovoj matrici dijagonalni elementi c_{ii} su zapravo varijanse originalnih promenljivih X_i , dok su ostali elementi van dijagonale, kovarijanse originalnih promenljivih X_i i X_j . *Eigen* vrednost λ_i je zapravo varijansa glavne komponente PC_i , odnosno $\lambda_i = \text{Var}(PC_i)$. Važna osobina *eigen*-vrednosti je da je njihov zbir jednak zbiru elemenata na dijagonali matrice C :

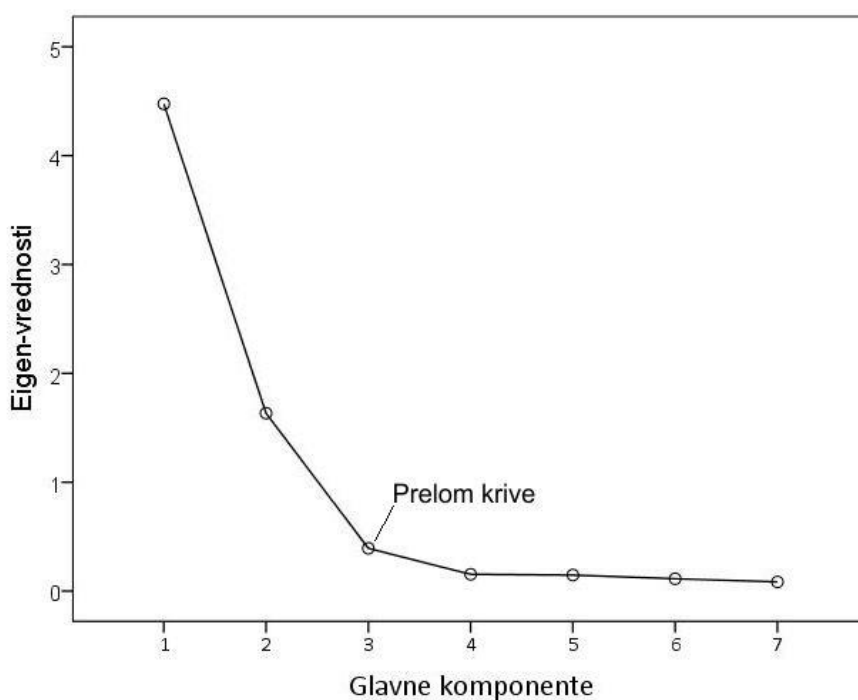
$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots + \lambda_p = c_{11} + c_{22} + c_{33} + c_{pp} \quad (9)$$

iz čega proizilazi da je suma varijansi originalnih promenljivih jednaka sumi varijansi glavnih komponentata, što znači da obuhvataju sve varijacije originalnih podataka (Deljanin, 2016; Mihailović, 2015).

Izdvajanjem što većeg dela ukupne varijanse u prvih nekoliko glavnih komponenti redukuje se broj originalnih promenljivih, odnosno smanjuje dimenzionost ulaznog skupa podataka što predstavlja svrhu korišćenja PCA. Međutim, ne može se uvek veliki broj originalnih promenljivih redukovati na mali broj izvedenih glavnih komponenti. U slučaju da originalne promenljive nisu međusobno korelisane, PCA neće dati povoljan rezultat. Najbolji rezultat PCA daje kada su originalne promenljive u visokoj korelaciji, bilo pozitivnoj, bilo negativnoj. U tom slučaju, može se očekivati da se skup i od 20 originalnih promenljivih redukuje na svega dve ili tri glavne komponente.

Postoji više kriterijuma po kojima se izdvaja broj glavnih komponenti. Prema *Kaiser*-ovom kriterijumu, u razmatranje treba uzeti glavne komponente koje imaju *eigen*-vrednost veću od 1 (Kaiser, 1960). Nedostatak ovog kriterijuma je taj što se glavna

komponenta sa *eigen*-vrednošću od 0,99 odbacuje, dok se glavna komponenta sa *eigen*-vrednošću od 1,01 zadržava, iako između njih praktično nema razlike u varijansi koju definišu (Antanasijević, 2014). Kriterijum *scree* testa ili kriterijum dijagrama prevoja je grafička metoda koju je prvi predložio Katel (Cattell, 1965). Broj značajnih komponenti se određuje sa dijagrama, pri čemu se za značajne komponente uzimaju one komponente koje se pojavljuju pre „preloma“ krive (tačka u kojoj kriva menja oblik i prelazi u horizontalu), pošto one najviše doprinose objašnjenju varijanse u skupu podataka (Slika 9.).



Slika 9. *Cattell*-ov kriterijum *scree* testa za određivanje glavnih komponenti

Nekada je teško odrediti prelom krive, pa se kao dodatni kriterijum za određivanje broja značajnih komponenti koristi procenat ukupne varijanse obuhvaćene odabranim glavnim komponentama, koji se računa kao odnos zbira svojstvenih (*eigen*) vrednosti odabranih glavnih komponenti i zbira svojstvenih vrednosti svih glavnih komponenti. U opštem slučaju potrebno je da procenat obuhvaćene varijanse bude bar 60 %. U praksi, kada je PCA pravilno primenjena, sa dve glavne komponente moguće je obuhvatiti potrebnih 60 %, dok se ostale komponente smatraju za „šum“ (Antanasijević, 2014).

Pre same primene PCA potrebno je utvrditi da li je ona primenljiva na set podataka. U tu svrhu se najčešće koriste *Kaiser-Meyer-Olkin* (KMO) test adekvatnosti podataka (Kaiser, 1970) i *Bartlett-ov test sferičnosti* (*Bartlett's Sphericity test*) (Bartlett, 1954).

Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) testom adekvatnosti podataka porede se vrednosti posmatranih koeficijenata korelacije sa parcijalnim vrednostima koeficijenata korelacije. Parcijalne korelacije za svaki par promenljivih u PCA se zasnivaju na povezanosti tih promenljivih, nakon što se isključe uticaji ostalih promenljivih u analizi. Ukoliko se u nekoj glavnoj komponenti nalaze dve promenljive i dele je sa ostalim promenljivim imaće nisku vrednost koeficijenta parcijalne korelacije, što ukazuje na to da dele zajednički varijansu, pa će samim tim i vrednost KMO pokazatelja biti bliska jedinici i obrnuto (Stamenković, 2016). Dakle, vrednost KMO pokazatelja obuhvata vrednosti između 0 i 1, a najmanji iznos prihvatljiv za sprovođenje PCA je 0,5 – 0,6 (Živojinović, 2013 prema Tabachnick i Fidell, 2006).

Bartlett-ov test sferičnosti koristi se za testiranje hipoteze da je korelaciona matrica identična matrici identiteta (čije su vandijagonalne vrednosti nula, a na dijagonali su jedinice). Što je veća dobijena vrednost *hi*-kvadrata to je manja verovatnoća da je posmatrana korelaciona matrica jednaka matrici identiteta. *Bartlett-ov test sferičnosti* treba da je statistički značajan, tj. da je $p < 0,05$. Ako je dobijena p vrednost velika, prihvata se hipoteza da se matrica ne razlikuje značajno od matrice identiteta i u tom slučaju treba razmotriti opravdanost primene analize glavnih komponenti (Živojinović, 2013).

Kako bi se dobio bolji uvid u skrivene strukture podataka i kako bi se osiguralo da izdvojene glavne komponente budu nezavisne, sa ciljem dobijanja jednostavnije strukture, potrebno je izvršiti rotaciju korelacione matrice glavnih komponenti. Najčešće se koristi ortogonalna *varimax* rotacija (engl. *Variance Maximizing*) (Kaiser, 1958) koja omogućuje da se osnovne komponente „očiste” od nebitnih informacija, tj. da se jedna promenljiva ne javlja u više izdvojenih glavnih komponenti. Na ovaj način, originalne promenljive jasnije učestvuju u izdvojenim glavnim komponentama.

2.5.4. Analiza grupisanja (*Cluster Analysis*)

Analiza grupisanja ili klasterska analiza (engl. *Cluster Analysis*) je metoda multivarijacione analize koja se koristi za grupisanje objekata. Objekti unutar grupe su slični među sobom, dok su između grupa znatno različiti. Za izvođenje klasterske analize potrebno je odrediti metodu za određivanje sličnosti između objekata, metodu za povezivanje objekata u klasterne i oceniti validnost dobijenih rezultata.

Definisanje merila sličnosti između objekata prema njihovim karakteristikama predstavlja prvi korak u klasterskoj analizi, na osnovu kog su razvijeni brojni postupci grupisanja koji se mogu svrstati u dve grupe: hijerarhijske i nehijerarhijske (Kovačić, 1994).

Sličnost između objekata u klasterskoj analizi se može meriti na različite načine, između ostalog *korelacijom, merom udruživanja i merom udaljenosti*. Svaka od ovih metoda predstavlja određenu perspektivu sličnosti u zavisnosti od ciljeva i tipova podataka. *Korelacione* i mere udaljenosti zahtevaju metrične podatke, dok su mere udruživanja predviđene za nemetrične podatke. Kod korelacione metode, meru sličnosti predstavlja koeficijent korelacije. Visoki koeficijent korelacije između dva objekta predstavlja njihovu sličnost dok niski koeficijent korelacije označava nedostatak sličnosti. Imajući u vidu da je naglasak upotrebe klasterske analize na veličini objekata, korelacije se ređe koriste za ovu svrhu. *Mere udruživanja* se koriste za upoređivanje objekata čije su karakteristike merljive jedino u nominalnim ili ordinalnim merenjima (nemetričnim uslovima). Mere udruživanja imaju ograničenu podršku računarskih programa i istraživač je mnogo puta prinuđen da prvo izračuna mere sličnosti, a zatim ih uključi u proces grupisanja (Živojinović, 2013).

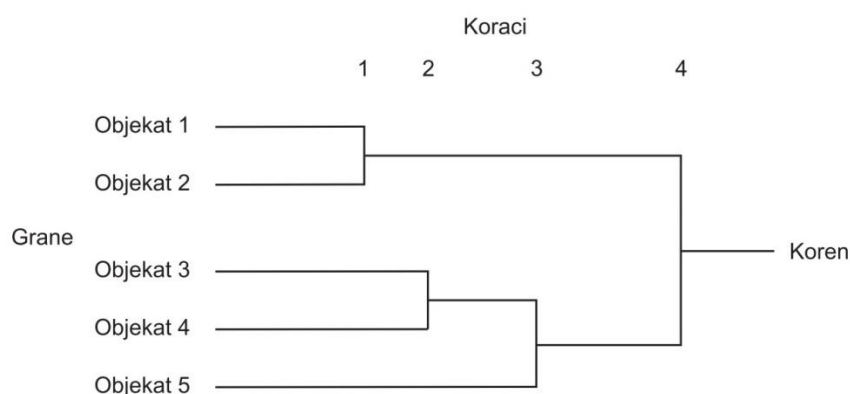
Mera udaljenosti predstavlja rastojanje između dva objekta koje govori koliko su oni slični. Mere udaljenosti su male, a mere sličnosti su visoke za bliske (slične) objekte. Postoji više mera udaljenosti koje se mogu koristiti, a jedna od osnovnih je *Euclidean*-ova udaljenost. Standardna *Euclidean*-ova udaljenost d_{rs} (engl. *Euclidean Distance*), geometrijski, predstavlja dužinu hipotenuze pravouglog trougla (koja spaja objekte r i s) u kome su katete vrednosti dve promenljive (X_1 i X_2). Iako fizički nije moguće više od

tri promenljive prikazati u koordinatnom sistemu, matematički je moguće generisati kvadrat *Euclidean*-ova udaljenosti d_{rs}^2 (engl. *Squared Euclidean Distance*) za j promenljivih koja se koristi u mnogim analizama (Pecina, 2006):

$$d_{rs}^2 = \sum_{j=1}^p (x_{rj} - x_{sj})^2 \quad (10)$$

2.5.4.1. Hijerarhijsko i nehijerarhijsko povezivanje objekata u klasterne

Metodi grupisanja predstavljaju skup pravila pridruživanja objekata u grupe na osnovu mere bliskosti između objekata. Problem izbora metode grupisanja sličan je problemu izbora mera sličnosti. Naime, u literaturi se može naći veliki broj metoda grupisanja od kojih treba izabrati onaj koji je primeren problematici istraživanja. Najčešće se koriste *hijerarhijske metode* (engl. *Hierarchical Cluster Analysis*, HCA) grupisanja kod kojih se u svakom koraku objekti pridružuju prethodno formiranim grupama (klasterima) ili sa drugim objektom formiraju novu grupu. Svaki naredni korak objedinjuje postojeće grupe sve dok se ne kompletira hijerarhijska struktura datog skupa objekata. Ovaj metod formiranja hijerarhijske strukture se naziva metod udruživanja (aglomerativni metod) i obično ga ilustruje hijerarhijsko drvo, dendrogram, gde je put pri formiranju grupa od grana drveta ka njegovom korenu (s leva na desno, Slika 10.).



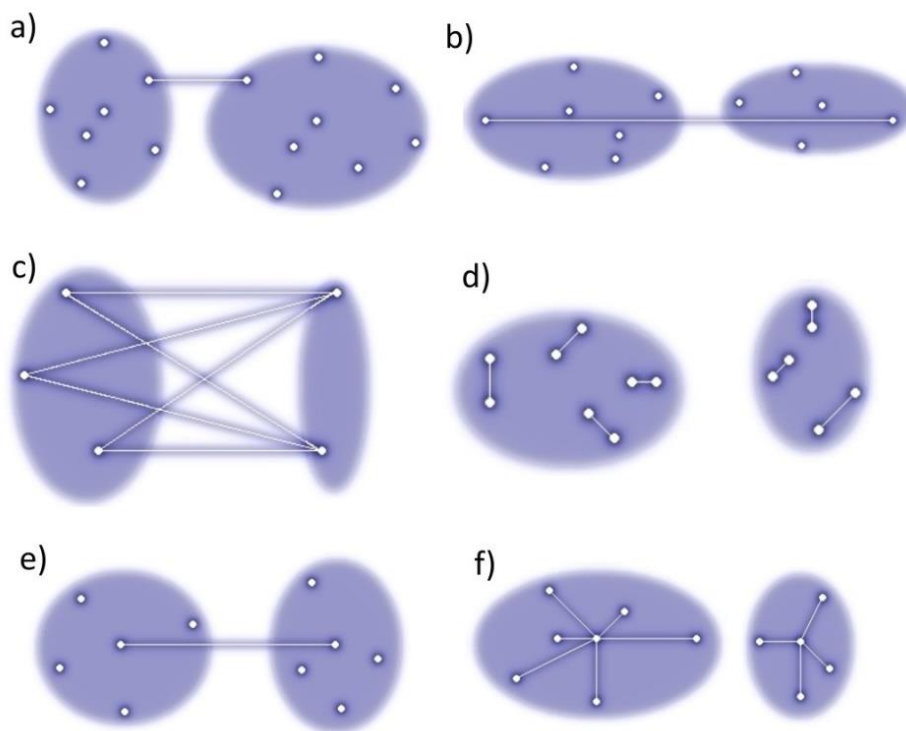
Slika 10. Dendrogram (Kovačić, 1994)

Drugi način formiranja hijerarhijske strukture je deobom, gde se prelazi isti put, ali u suprotnom smeru. Hijerarhijska struktura formira se deobom, u smeru od korena ka granama drveta, pri čemu je dozvoljen prelaz objekata iz jedne grupe u drugu. Polazna grupa kod korena, koja sadrži sve objekte, prolazi kroz proces deobe sve dok se ne

formiraju grupe sa po jednim objektom u svakoj grupi (Kovačić, 1994). To je takozvani divizionni hijerarhijski metod koji se, ipak, primenjuje mnogo ređe nego aglomerativni (Živojinović, 2013).

Povezanost između objekata se zasniva na ideji da je sličnost obrnuto srazmerna rastojanju između uzoraka. Klasterska analiza izračunava udaljenost između objekata korišćenjem standardnih mera udaljenosti:

- Pojedinačna povezanost ili metoda najbližeg suseda (engl. *Single Linkage or the Nearest Neighbour Method*) – minimalna udaljenost između svih mogućih parova objekata u dva klastera (Slika 11a);
- Potpuna povezanost ili metoda najdaljeg suseda (engl. *Complete Linkage or the Farthest Neighbor Method*) – maksimalna udaljenost između svih mogućih parova objekata u dva klastera (Slika 11b);
- Prosečno povezivanje između grupa (engl. *Average Linkage Between Groups*) – udaljenost između dve grupe kao prosek udaljenosti između svih parova koji se mogu definisati između dva objekta (Slika 11c);
- Prosečna veza u grupama (engl. *Average Linkage Within Groups*) kombinuje klastera tako da prosečna udaljenost između uzoraka nove grupe bude što manja (Slika 11d);
- Metoda centroida – svaku grupu predstavlja prosečni objekat, odnosno centroid, a udaljenost između klastera je *Euclidean*-ova udaljenost ili kvadrat *Euclidean*-ovog rastojanja između njihovih centroida (Slika 11e) i
- *Ward*-ova metoda – jedina ne računa udaljenost između klastera već maksimizira homogenost unutar njih. Merilo te homogenosti je suma kvadrata unutar klastera (engl. *Error Sum of Squares, ESS*). U početku je svaki objekat predstavljen jednim klasterom, tako da je u svim klasterima ESS jednako nuli. U sledećem koraku, dva objekta iz svih mogućih kombinacija spajaju se u jedan klaster sa najmanjom ESS, pa je broj klastera za jedan manji od broja objekata (Slika 11f) (Mihailović, 2015; Živojinović, 2013).



Slika 11. Mere udaljenosti između objekata (Živojinović, 2013)

Nehijerarhijska metoda klaster analize ili metoda *k* - sredina (engl. *k* - *Means Clustering Method*) ne uključuje dendrogram kao grafički prikaz podataka. Za razliku od hijerarhijske metode, koja grupiše klustere korak po korak i nakon toga određuje ukupan broj klastera, nehijerarhijska metoda polazi od unapred određenog broja klastera koji istraživač sam definiše na osnovu iskustva, ranijih analiza ili preporuke softvera.

Klaster analiza nije tehnika statističkog zaključivanja u smislu pretpostavki odnosa uzorak – populacija, nego objektivna metodologija za klasifikaciju, na jakoj matematičkoj podlozi. Stoga ona nije opterećena pretpostavkama o normalnosti, linearnosti i homogenosti varijansi. Klaster analiza je osetljiva na izbor varijabli relevantnih za objekat istraživanja i na nestandardne vrednosti – ekstreme (*outliers*). Osim toga, zbog velikog broja podmetoda, klaster analiza je, možda više nego bilo koja druga multivarijaciona analiza, pod uticajem izbora samog istraživača (Pecina, 2006).

2.5.5. Primena PCA i HCA u analizi zemljišta

Analiza glavnih komponenti i hijerarhijska klaster analiza se široko primenjuju kao tehnike za identifikaciju izvora zagađenja zemljišta teškim metalima u industrijskim područjima (Sun *et al.*, 2013; Cai *et al.*, 2015; Zhang, *et al.*, 2016). U tu svrhu su Li i saradnici (Li *et al.*, 2015) primenom PCA obradili rezultate analize sadržaja teških metala u uzorcima zemljišta u blizini topionice olova i cinka u Junan provinciji na jugozapadu Kine. Iz matrice koja se sastojala od 23 uzorka u kojima je analiziran pseudo-ukupni sadržaj 15 elemenata, izdvojene su tri glavne komponente koje su objašnjavale 81,5 % ukupne varijanse. Prva komponenta, koja objašnjava 38,5 % ukupne varijanse sadržala je visoko faktorsko opterećenje (engl. *Factor Loading*) As, Cd, Hg, Pb, Sb i Zn. Imajući u vidu da As, Cd, Hg i Sb obično koegzistiraju sa Pb/Zn rudama, kao i da se emituju pri rudarsko-topioničarskim aktivnostima, autori su ovu komponentu nazvali „antropogenim faktorom”. Druga glavna komponenta objašnjavala je 25,2 % ukupne varijanse sa visokim faktorskim opterećenjem Co, Cu, Mn, Sc, V i Fe. Zbog visokog faktorskog opterećenja Fe i Mn autori su ovu komponentu povezali sa sekundarnim mineralima zemljišta. Cr, Ni i Al su činili treću komponentu sa 17,8 % ukupne varijanse. Autori su naveli da Cr i Ni, koji se obično javljaju u primarnim mineralima zemljišta, čine ovu komponentu „faktorom primarnih minerala zemljišta” (Li *et al.*, 2015).

Vang i saradnici (Wang *et al.*, 2010) su analizirali 29 uzoraka zemljišta prikupljenih u oblasti rudnika antimona u Hunan provinciji (Kina) na prisustvo As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb i Zn ICP-OES metodom. Rezultati pseudo-ukupnog sadržaja elemenata, određivanog razaranjem zemljišta carskom vodom, vrednosti CEC, pH i ukupnog organskog ugljenika (engl. *Total Organic Carbon*, TOC) analizirani su primenom PCA i HCA. Originalne promenljive redukovane su na ukupno pet glavnih komponenti koje su objašnjavale 80,3 % ukupne varijanse. Autori su došli do zaključka da je na prisustvo Pb, Zn, Cd i Cu u PC 1 (21,3 % ukupne varijanse) uticala je sulfidna mineralizacija tla u ispitivanom području. PC 2 (17,8 %) karakterisalo je visoko pozitivno opterećenje Ni, Fe i CEC i srednje pozitivno opterećenje pH, tako da su ovu komponentu autori označili „poljoprivrednim faktorom”. PC 3 je doprinela 14,6 % ukupnoj varijansi i pokazala

visoko pozitivno opterećenje Sb i As i srednje opterećenje Cu i Cr. Imajući u vidu značajne korelacije između ovih parova elemenata, autori su naveli da izdvojeni elementi mogu imati sličan izvor. S obzirom da se Sb i As obično u prirodi javljaju zajedno i da ih karakterišu izrazito slične geohemijske osobine, grupisanje Sb i As u PC 3 nagovestila je slično geohemijsko ponašanje u životnoj sredini, kao i oslikavanje litološke osobine područja. PC 4 (14,6 % ukupne varijanse) pokazala je visoka pozitivna opterećenja za Hg i Al, srednje za As i negativno opterećenje za pH. Sastav ove glavne komponente ukazao je na nedvosmislenu vezu Hg sa Al i As u zemljištu, ukazujući na atmosfersku depoziciju kao važno poreklo As i Hg kao i na to da je Hg uglavnom vezano za Al u zemljištu. Primenom HCA izdvojena su tri glavna klastera. Prvi klaster, koji je grupisao Cd, Cu, Pb, Zn i Mn, autori su identifikovali kao rezultat sulfidne mineralizacije na području istraživanja. Klaster 2, koji je grupisao Cr, TOC, As, Hg, Al i Sb, je rezultat rudarsko-topioničarskih aktivnosti na području istraživanja i vodi poreklo iz organske materije zemljišta, dok je klaster 3 (Ni, Fe, pH i CEC) generisan poljoprivrednim aktivnostima (Wang *et al.*, 2010).

Takođe, kao tehniku koja se efikasno koristi u cilju identifikacije izvora teških metala, Liu i saradnici (Liu *et al.*, 2013) su, pored BCR SEP, koristili i PCA. Istraživanje je sprovedeno u aluvionu Jišui reke u industrijskom Pb/Zn/Au/Cu području provincije Đanksi, na jugoistoku Kine. Autori su prikupili 16 uzoraka obradivog poljoprivrednog zemljišta i analizirali prisustvo As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn ICP-OES metodom. PCA su primenili na ukupan sadržaj elemenata ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$) i izdvojili su četiri glavne komponente koje objašnjavaju 80,8 % ukupne varijanse. PC 1 (26,6 %) je uključivala Pb, Zn i Cd, PC 2 (21,7 %) – Cr, Ni i As, dok su Cu i Mn značajno određivali PC 3 (18,6 %) i PC 4 (14,2 %). Autori su naveli da je PC 1 antropogenog porekla s obzirom da se PbS i ZnS javljaju zajedno u Pb/Zn rudama, dok su za PC 2 naveli da je litogenog porekla s obzirom da su dobijene Ni i Cr koncentracije uporedive sa lokalnim pozadinskim („background”) koncentracijama. Koncentracija As je generalno bila niska, osim na jednom mernom mestu, tako da je PCA pokazala da je ovaj element prisutan i u PC 3. PC 3 je uglavnom bila definisana bakrom sa visokim faktorskim opterećenjem (*Factor Loading* > 0,9). Na osnovu visokih koncentracija Cu u većini uzoraka poljoprivrednog

zemljišta i na osnovu rezultata PCA, autori su izveli zaključak da Cu ima nezavisno poreklo. Mangan sa visokim pozitivnim opterećenjem (*Factor Loading* > 0,9) je definisao PC 4. Ovoj glavnoj komponenti autori su dali i litogeno i antropogeno poreklo imajući u vidu da se Mn u zemljištu javlja u obliku oksida, ali i da je na mnogim mernim mestima prelazio „background” koncentraciju (Liu *et al.*, 2013).

Tokaliolu i saradnici (Tokalioglu *et al.*, 2010) su u svom istraživanju vršili procenu porekla teških metala u poljoprivrednom zemljištu kampusa Erciyes Univerziteta u Kajzeriju (Turska) primenom multivarijacione analize. PCA i HCA rezultata ekstrakcije zemljišta carskom vodom (pseudo-ukupni sadržaj) sprovedli su na matrici 21 uzorak x 7 metala. Autori su primenom *Kaiser*-ovog kriterijuma izdvojili tri značajne komponente sa *eigen*-vrednostima > 1 koje su objašnjavale 79,3 % ukupne varijanse. Prva komponenta, sa 43,6 % varijanse, sastojala se od Mn, Fe, Ni i Cu sa visokim vrednostima opterećenja. Autori su zaključili da bi izvor ovog faktora moglo biti samo zemljište. U drugoj glavnoj komponenti koja je objašnjavala 21,2 % ukupne varijanse primarno opterećenje imali su Cr i Pb, za koje autori smatraju da mogu voditi poreklo iz saobraćaja i sistema zagrevanja. Kao mogući izvor treće glavne komponente, koja je objašnjavala 14,4 % ukupne varijanse i sadržala samo Zn sa visokom vrednošću opterećenja, autori su naveli saobraćaj, imajući u vidu da se Zn može akumulirati u zemljištu zbog abrazije guma na vozilima. Pre klusterske analize, Tokaliolu i saradnici su promenljive standardizovali *z*-transformacijom i kao meru sličnosti koristili *Euclidean*-ovu udaljenost. Nakon toga hijerarhijsko grupisanje je izvršeno primenom *Ward*-ove metode i rezultate su predstavili na dendrogramu. Iz rezultata dobijenih primenom HCA autori su zaključili da klaster ima dva velika podklastera, od kojih jedan sadrži Mn, Fe, Ni, Cu i Zn, a drugi Cr i Pb i da su ovi rezultati u skladu sa rezultatima dobijenim primenom PCA (Tokalioglu *et al.*, 2010).

Endzu i Benardzi (Anju i Banerjee, 2012) su u svom istraživanju zagađenja zemljišta teškim metalima u Pb/Zn oblasti Balaria u Indiji, takođe dobili visoka faktorska opterećenja Cd, Pb, Zn, Cu i As u PC 1, koja je objašnjavala 31,4 % ukupne varijanse. Slična pojava objavljena je i u istraživanju sprovedenom u Iberijskom piritnom pojasu

na jugozapadu Španije, na poljoprivrednom zemljištu koje se nalazi u blizini napuštenih rudarskih objekata i jalovišta (Fernández-Caliani *et al.*, 2009) gde su autori primenom PCA takođe dobili visoka opterećenja Cd, Pb, Zn, Cu i As u posebnoj značajnoj komponenti i definisali je „antropogenim faktorom”. Druga glavna komponenta je imala visoko opterećenje Al, Be, Cr, K i Li i objašnjavala 14,1 % ukupne varijanse. Endzu i Benardzi su ovu glavnu komponentu proglasili „litogenim faktorom” s obzirom da za Al važi da je „prirodan marker” element i da se obično javlja u alumosilikatima a da je za Cr poznato da je geogenog porekla. Treća glavna komponenta, koja predstavlja 11 % varijanse, uključuje, pored osnovnih katjona sa visokim pozitivnim opterećenjem, kao što su Ba, K i Na, i Ca i pH sa negativnim opterećenjem (Anju i Banerjee, 2012).

Pored identifikacije izvora zagađenja, PCA predstavlja i koristan alat za analizu karakteristika i ponašanja elemenata u raznim segmentima životne sredine (Abollino *et al.*, 2011), a takođe je našla primenu i u proceni mobilnosti teških metala u zemljištu i usvajanju od strane biljaka. Tako su Li i saradnici (Li *et al.*, 2010) sprovedli istraživanje u industrijskom području grada Guangzhou u Guangdong provinciji na jugu Kine. Autori su prikupili 34 uzorka poljoprivrednog zemljišta i 69 uzoraka biljaka (zelena salata, mladi luk, celer, paradajz, karambola, vampi i longan (vrste voća)) u blizini petrohemijskog kompleksa. PCA je sprovedena za svaki metal posebno, korišćenjem koncentracija iz sve četiri faze BCR SEP, ukupne koncentracije, odabranih karakteristika zemljišta (EE, CEC, OM, sadržaj gline, pH) i sadržaja u biljkama, kako bi analizirali vezu između njih. U slučaju Cd, PC 1 objašnjavala je 54,6 % ukupne varijanse i činili su je koncentracija u biljkama, ukupna koncentracija u zemljištu, koncentracije Cd u 4 faze zemljišta, CEC, EC i OM. Druga glavna komponenta, sa 15,6 % varijanse, imala je pozitivno opterećenje glinom i negativno pH vrednošću. Za razliku od Cd, Pb je pokazalo obrnuti odnos između bioakumulativnosti biljke i sve četiri frakcije BCR ekstrakcije, uključujući i prvu koja se smatra lako dostupnom (Li *et al.*, 2010).

Primena PCA i HCA istraživačima omogućava ne samo procenu povezanosti između brojnih mernih mesta i analita, već je takođe moguće uključiti još dodatnih parametara, kao što su fizičko-hemijske karakteristike geološkog materijala ili

koncentracije analiziranih elemenata u biološkom materijalu, kako bi se dobio bolji uvid u faktore koji utiču na ponašanje hemijskih elemenata u životnoj sredini. Uopšteno, u istraživanjima koja se bave sekvencijalnom ekstrakcijom zemljišta postoji nekoliko pristupa obrade podataka u primeni PCA i HCA. Sam način zavisi od istraživača i cilja istraživanja. Kao što je ranije navedeno, jedan od načina je da se sadržaj elemenata (ili procenat) ekstrahovan u svakoj frakciji analizira zasebno u cilju definisanja asocijacija između elemenata i identifikovanja izvora zagađenja. U pojedinim radovima autori su frakcije elemenata tretirali simultano (Gabarrón *et al.*, 2017) ili odvojeno, na lakše dostupne ($f_1 + f_2$) i teže dostupne ($f_3 + f_4$) (Borgese *et al.*, 2013), što je praktičan pristup u cilju uočavanja razlika između samih frakcija. Takođe, podaci koji se analiziraju mogu sadržati samo koncentracije elemenata, ukupne, pseudo-ukupne ili po fazama (Facchinelli *et al.*, 2001; Lu *et al.*, 2012) ili mogu uključiti zajedno sa frakcijama i osnovne karakteristike geološkog materijala (Chai *et al.*, 2015; Gabarrón *et al.*, 2017) i koncentracije u analiziranim biljkama (Li *et al.*, 2010; Rodriguez-Iruretagoiena *et al.*, 2015; Milićević *et al.*, 2017).

3. Eksperimentalni deo

3.1. Plan rada

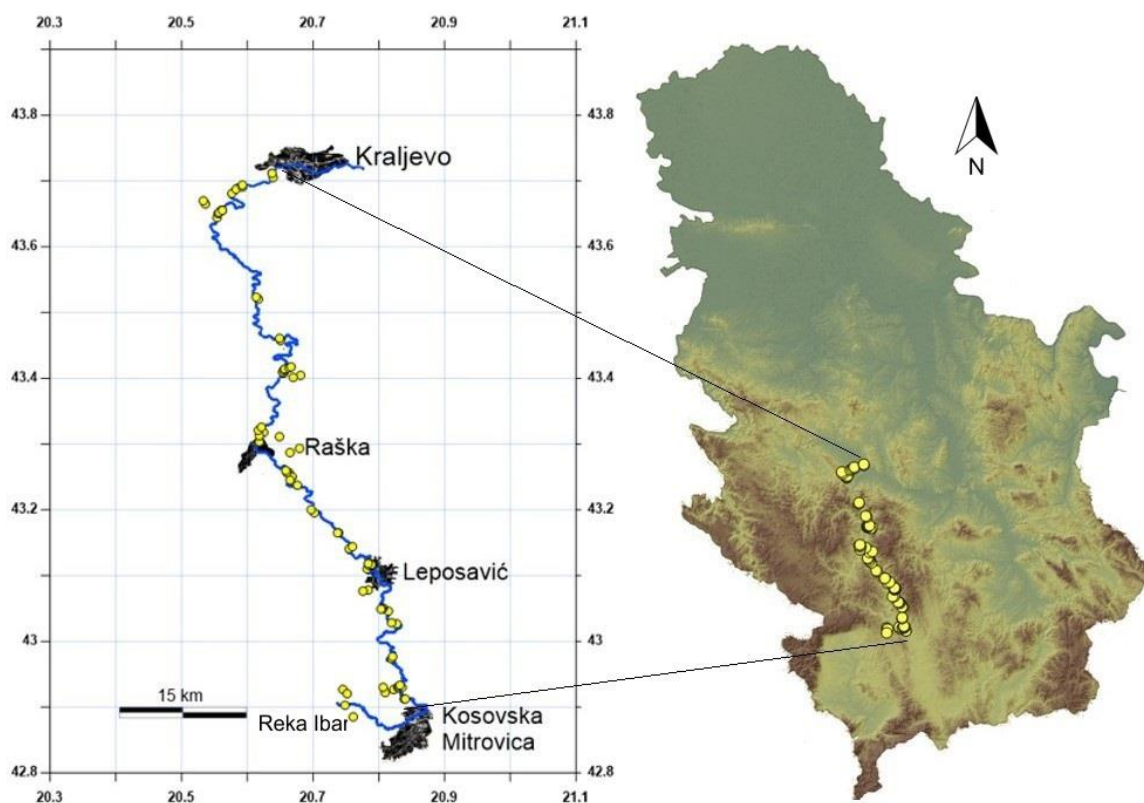
U istraživanju sprovedenom u okviru ove doktorske disertacije analiziran je sadržaj odabranih elemenata (Pb, Zn, As, Cu, Sb, Hg, Cd, Ni i Cr) u uzorcima poljoprivrednog zemljišta ($n = 78$) kroz četiri koraka sekvencijalne ekstrakcije, uzorcima jestivih delova krompira ($n = 55$) i kukuruza ($n = 58$), kao i u uzorcima kore krompira ($n = 26$) i klipa kukuruza ($n = 30$). U skladu sa predmetom i ciljevima istraživanja formiran je sledeći plan rada:

- Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta i uzgajanih biljaka,
- Priprema uzoraka za analizu, priprema laboratorijskog materijala i reagenasa i priprema rastvora za ekstrakciju,
- Postupak BCR sekvencijalne ekstrakcije,
- Mikrotalasna digestija uzoraka krompira i kukuruza,
- Analiza uzoraka i kontrola kvaliteta,
- Fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka zemljišta,
- Hemometrijska analiza dobijenih rezultata,
- Procena uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi.

3.2. Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta i uzgajanih biljaka

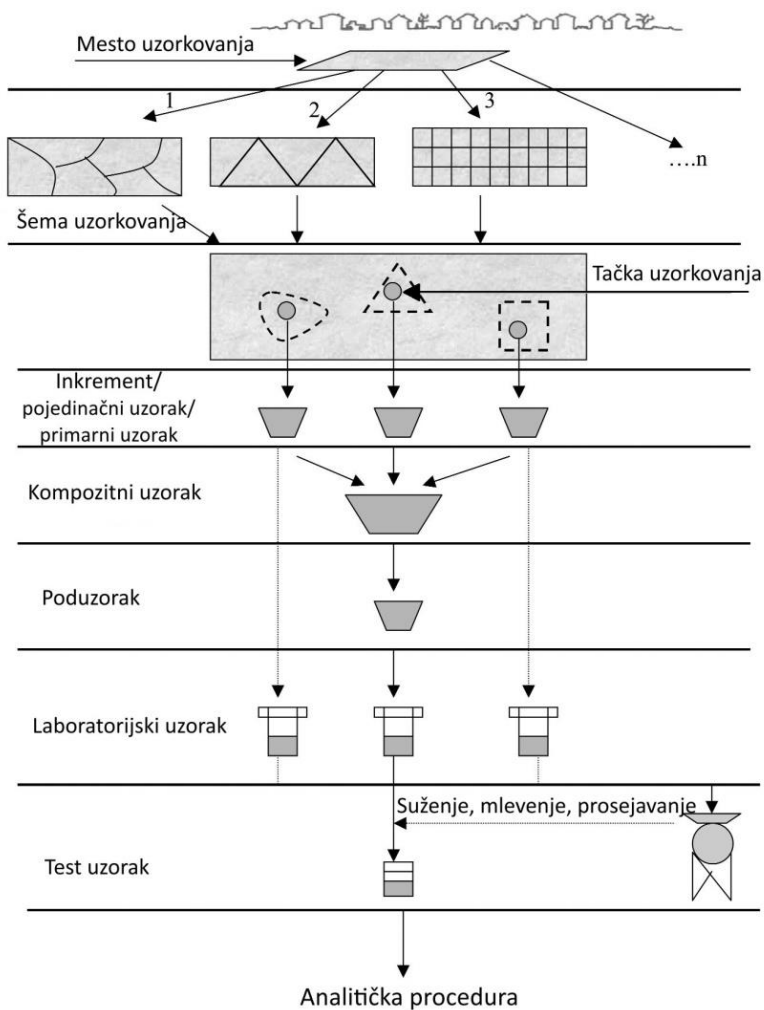
Istraživanje je sprovedeno na području koje obuhvata srednji i donji tok reke Ibar između gradova Kosovske Mitrovice na jugu i Kraljeva na severu, u dužini od 130 km (Slika 12.). Ovaj region karakteriše umereno kontinentalna klima, sa prosečnom godišnjom temperaturom oko 10 °C i padavinama od 540 do 820 mm (Republički hidrometeorološki zavod Srbije). Područje istraživanja definisano je koordinatama 42,92° - 43,71° geografske širine i 20,74° - 20,63° geografske dužine, dok je nadmorska

visina između 201 i 623 metara (Tabela P1. u Prilogu). Uzorkovanje je prilagođeno morfologiji doline reke i razmatrane su samo poljoprivredne površine. Lokacije su odabrane po pretpostavci progresivnog opadanja sadržaja odabranih elemenata sa povećanjem rastojanja u odnosu na industrijska postrojenja, odlagališta industrijskog otpada, kao i u odnosu na tok reke. U odnosu na tok reke, u cilju poređenja dobijenih vrednosti, uzorci prikupljeni na području istraživanja su podeljeni u dve grupe: na uzorke iz srednjeg toka reke i uzorke iz donjeg toka reke. Srednji tok reke Ibar obuhvata područje od Kosovske Mitrovice do Raške u dužini od oko 60 km i okarakterisano je prisustvom industrijskih objekata za proizvodnju olova i cinka i industrijskih deponija, kao potencijalnih izvora zagađenja životne sredine hemijskim elementima, tako da može biti definisan kao industrijska zona. Na području srednjeg toka reke Ibar (južni sektor područja istraživanja, Slika 12.) nalazi se ukupno 38 mernih mesta (s5 – s42, Tabela P1. u Prilogu). Donji tok reke prostire se od Raške do Kraljeva u dužini od oko 70 km i jednim delom je okarakterisan Ibarskom klisurom, „dolina jorgovana”, gde je konfiguracija terena onemogućavala prikupljanje uzoraka (Slika 12.). Na području donjeg toka reke Ibar, koji obuhvata severni sektor područja istraživanja (Slika 12.), nalazi se ukupno 36 mernih mesta (s43 – s78, Tabela P1. u Prilogu) i ovaj deo područja istraživanja je definisan kao post-industrijska zona. Neophodno je istaći da merna mesta s1 – s4 geografski pripadaju gornjem toku reke Ibar koji se prostire od izvorišta reke Ibar u podnožju planine Hajle (Crna Gora) do ulivanja reke Sitnice u reku Ibar u Kosovskoj Mitrovici. Gornji tok reke nije predmet istraživanja u okviru ove doktorske disertacije i pomenuta merna mesta neće računski ulaziti u poređenje rezultata između srednjeg i donjeg toka reke. Važno je i naglasiti da se merna mesta s1 – s4 nalaze uzvodno od glavnih industrijskih objekata i predstavljaju uzorke pre-industrijske zone.

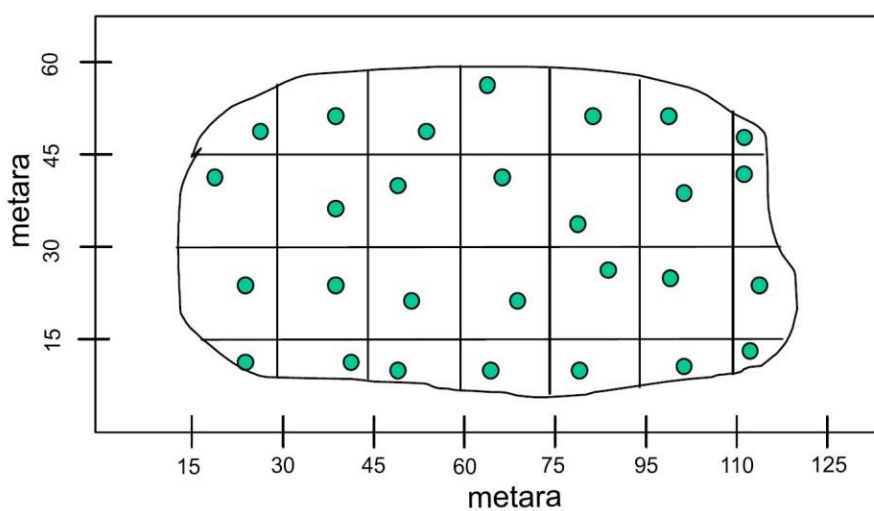


Slika 12. Područje istraživanja

Sama metodologija uzorkovanja je sprovedena u skladu sa preporukama IUPAC-a za uzorkovanje zemljišta (De Zorzi *et al.*, 2005) (Slika 13.). Po odabiru mesta uzorkovanja zemljišta, za šemu uzorkovanja primenjeno je sistematsko slučajno uzorkovanje, odnosno slojevito slučajno uzorkovanje (Slika 14.). Ovaj sistem uzorkovanja karakteriše koristan i fleksibilan dizajn za određivanje prosečne koncentracije analiziranih elemenata u materijalu koji je predmet istraživanja. Područje interesa, odnosno merno mesto, podeljeno je pomoću mreže kvadrata i potom su inkrementi prikupljeni u okviru svake ćelije procedurom slučajnog izbora, kako bi se dobio primarni uzorak, a zatim i kompozitni uzorak mernog mesta. Ukoliko se javi potreba, ovim načinom uzorkovanja, moguće je izolovati određenu ćeliju radi dodatnog uzorkovanja i analize. Za potrebe istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, formirani su kompozitni uzorci poljoprivrednog zemljišta na svakom mernom mestu. Uzorci plodova kukuruza i krompira su nasumično prikupljeni na odabranim mestima uzorkovanja, imajući u vidu da su merna mesta bila uniformna u pogledu uzgajanih povrtarskih vrsta.



Slika 13. Operacija uzorkovanja (De Zorzi *et al.*, 2005)



Slika 14. Primer sistematskog slučajnog uzorkovanja (IAEA-TECDOC-1415, 2004)

Zemljište je uzorkovano sondom od nerđajućeg čelika na dubini zemljišta (0 – 30 cm), gde je pronađena i najveća masa korenja uzgajanih biljaka (Slika 15.). Nakon dobijanja kompozitnog uzorka uklonjeno je lišće i nerazloženi ostaci, vidljivi organizmi, kamenje, grančice, korenje, biljke i ostale vidljive nečistoće. Nakon uzimanja uzoraka poljoprivrednog zemljišta, krompira i kukuruza, uzorci su preneti u polietilenske posude, kese i džakove i transportovani u laboratoriju na dalji tretman i analizu.



Slika 15. Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta

3.3. Priprema uzoraka za analizu

Pre analize, uzorci zemljišta su sušeni na vazduhu na sobnoj temperaturi u vremenskom periodu od tri nedelje, potom usitnjeni, homogenizovani i prosejani kroz sito otvora 2 mm. Iz manuelno izmešanog poduzorka, plastičnom špatulom su izdvojena tri laboratorijska uzorka koji su služili za dalja ispitivanja (Slika 13.). Na jednom poduzorku je vršena sekvencijalna ekstrakcija, na drugom poduzorku je rađena fizičko-hemijska karakterizacija zemljišta, dok je treći uzorak sušen na 105 ± 2 °C do konstantne mase, radi određivanja sadržaja vlage. Uzorci plodova krompira i kukuruza

oprani su tekućom vodom, a potom isprani dejonizovanom vodom i osušeni na vazduhu na sobnoj temperaturi. Za analizu sadržaja odabranih elemenata u krompiru, korišćen je nasumično odabrana adekvatna masa iseckanog ploda krompira, dok je za uzorak kore krompira uziman tanak sloj bez sadržaja jestivog dela ploda. Za analizu kukuruza, nasumično su uzimani uzorci zrna kukuruza sa klipa, kao i adekvatna masa sredine samog klipa kukuruza.

3.4. Priprema laboratorijskog materijala i reagenasa

Svo laboratorijsko posuđe koje je korišćeno u radu najpre je oprano deterdžentom, a potom isprano česmenskom vodom, dejonizovanom vodom i 2 % HNO_3 i na kraju dejonizovanom vodom. Za pripremu rastvora korišćena je dejonizovana Milli-Q voda provodljivosti od 18 $\text{M}\Omega$, sa sadržajem ukupnog organskog ugljenika manjim od 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Hemikalije koje su korišćene za BCR SEP i digestiju u ovom radu bile su analitičke (p. a.) čistoće: hidrosilamin-hidrohlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) (Merck Millipore, Germany), sirćetna kiselina (CH_3COOH , glacial, 100 %), vodonik-peroksid (H_2O_2), amonijum-acetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), azotna kiselina (HNO_3 , 65 %), hlorovodonična kiselina (HCl , 37 %), sve od Sigma-Aldrich®, Germany.

3.4.1. Priprema rastvora za ekstrakciju

Rastvori koji su korišćeni u eksperimentalnom radu pripremani su po odgovarajućoj proceduri (EUR-Report-19775, 2001; Rauret *et al.*, 1999):

U prvom koraku sekvencijalne ekstrakcije, kao ekstrakciono sredstvo korišćena je 0,11 mol L^{-1} CH_3COOH (sirćetna kiselina). Rastvor je pripremljen razblaživanjem 6,3 mL glacijalne sirćetne kiseline dejonizovanom vodom u normalnom sudu od 1 L.

U drugom koraku sekvencijalne ekstrakcije, kao sredstvo za ekstrakciju je korišćen 0,5 mol L^{-1} $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (hidrosilamin-hidrohlorid). Odmereno je 34,75 g hidrosilamin-hidrohlorida i rastvoreno u 400 mL dejonizovane vode, pa je rastvor zakišelj sa 25

mL, 2 mol L⁻¹ HNO₃ (razblaživanjem koncentrovane HNO₃) i dopunjen dejonizovanom vodom do crte u normalnom sudu od 1 L.

Kao sredstvo za ekstrakciju u *trećem koraku sekvencijalne* korišćen je 8,8 mol L⁻¹ vodonik-peroksid (H₂O₂) i 1 mol L⁻¹ rastvor CH₃COONH₄ (amonijum-acetat, NH₄OAc). Odmereno je 77,08 g NH₄OAc i rastvoreno u 900 mL dejonizovane vode. Rastvor je zakišljen koncentrovanom HNO₃ do pH 2, a zatim dopunjen dejonizovanom vodom do crte u normalnom sudu od 1 L.

U *četvrtom koraku sekvencijalne ekstrakcije*, kao ekstrakciono sredstvo korišćena je smeša koncentrovanih kiselina HNO₃ i HCl, u odnosu 1:3.

3.5. Postupak BCR sekvencijalne ekstrakcione procedure

Prvi korak ekstrakcije: Odmereni uzorci zemljišta mase od oko 1,0 g tretirani su sa po 40 mL 0,11 mol L⁻¹ CH₃COOH. Kivete su postavljene na rotacionu mešalicu i ostavljene na sobnoj temperaturi u toku 16 h (preko noći) bez odlaganja između dodavanja ekstrakcionog rastvora i početka mešanja. Nakon završenog mešanja, ekstrakti su odvojeni od čvrstog dela centrifugiranjem u periodu od 20 minuta na 3000 rpm (engl. *Rotations per Minute*) i ceđenjem kroz filter papir. Dobijeni rastvori nakon ekstrakcije su dopunjeni dejonizovanom vodom u normalnim sudovima od 50 mL i sačuvani za ICP-OES analizu (u frižideru na 4° C). Taloz koji su ostali nakon ekstrakcije su tretirani sa po 20 mL dejonizovane vode 15 minuta na rotacionoj mešalici, a zatim su suspenzije centrifugirane 20 minuta na 3000 rpm, nakon čega su rastvori iznad taloga dekantovani i odbačeni.

Drugi korak ekstrakcije: Prethodno isprani taloz su u ovom koraku ekstrakcije tretirani sa po 40 mL, 0,5 mol L⁻¹ NH₂OH·HCl u rotacionoj mešalici u toku 16 h na sobnoj temperaturi. Takođe, i u ovom koraku nije bilo odlaganja između dodavanja reagensa i početka mešanja. Nakon mešanja, ekstrakti su odvojeni od taloga centrifugiranjem, kao u prethodnom koraku (20 min. na 3000 rpm), i ceđenjem kroz filter papir. Nakon toga, ekstrakti su preneti u normalne sudove od 50 mL i dopunjeni dejonizovanom

vodom do crte i sačuvani za analizu ICP-OES metodom. Talози koji su ostali nakon ekstrakcije hidroksilamin-hidrohloridom su tretirani sa po 20 mL dejonizovane vode 15 minuta na rotacionoj mešalici, a zatim su suspenzije centrifugirane 20 minuta na 3000 rpm, nakon čega su rastvori iznad taloga dekantovani i odbačeni.

Treći korak ekstrakcije: Talози iz drugog koraka ekstrakcije u ovom koraku su iz kivete preneti u čašu pomoću 10 mL, 8,8 mol L⁻¹ H₂O₂ i postavljeni u vodeno kupatilo na sobnoj temperaturi, uz povremeno mešanje u toku 1 h, a potom još 1 h na temperaturi od 85 ± 2 °C (uz povremeno ručno mešanje u prvih 30 min.) do smanjenja zapremine isparavanjem do ispod 3 mL. Nakon toga ponovo je dodat alikvot od 10 mL, 8,8 mol L⁻¹ H₂O₂ i uzorci su zagrevani u pokrivenoj posudi tokom 1 h na temperaturi od 85 ± 2 °C (uz povremeno ručno mešanje u prvih 30 min.). Po isticanju vremena, posuda je otkrivena i zapremina je redukovana do 1 mL isparavanjem (ne do potpunog sušenja). Nakon toga, vlažni i ohlađeni uzorci su preneti u kivete dodavanjem 50 mL, 1 mol L⁻¹ NH₄OAc, pH vrednosti 2 i mešani u rotacionoj mešalici u toku 16 h na sobnoj temperaturi, bez odlaganja između dodavanja reagensa i početka mešanja. Usledilo je centrifugiranje, dekantovanje i ceđenje kao u prethodna dva koraka nakon čega su ekstraktii preneti u normalne sudove od 50 mL i dopunjeni dejonizovanom vodom do crte i sačuvani za ICP-OES analizu. Talози su ispirani kao i u prethodna dva koraka.

Četvrti korak ekstrakcije: Nakon ispiranja, talози iz prethodnog koraka su preneti iz kivete u čaše pomoću 15 mL 37 % HCl i 5 mL 65 % HNO₃ (20 mL carske vode). Digestija je izvodjena na vodenom kupatilu u periodu od 5 do 6 sati na temperaturi od 80 °C. Nakon digestije rastvori su centrifugirani u toku 20 minuta i procedeni kroz filter papir u normalne sudove od 50 mL i dopunjeni do crte dejonizovanom vodom. Dobijeni rastvori su sačuvani za analizu ICP-OES metodom.

3.6. Mikrotalasna digestija uzoraka krompira i kukuruza

Oko 0,5 g uzoraka plodova krompira i kukuruza, koji su tačno odmereni na analitičkoj vagi, preneto je u teflonske kivete i u svaku je dodato po 7 mL 65 % HNO₃ i 1 mL 30 % H₂O₂. Uzorci su razarani primenom sledećeg programa mikrotalasne digestije: prvi korak zagrevanje 10 minuta do 200 °C i drugi korak 20 minuta na 200 °C, primenjena snaga 1000 W. Nakon hlađenja uzorci su kvantitativno preneti u normalne sudove od 50 mL i dopunjeni dejonizovanom vodom do crte. Tako pripremljeni uzorci su analizirani na ICP-OES-u.

3.7. Uređaji i oprema korišćeni u eksperimentalnom radu

Mikrotalasna digestija je izvođena na instrumentu ETHOS 1 Advanced Microwave Digestion System (Milestone, Italy) koji je opremljen je sa 10 PTFE kiveta, zapremine 100 mL. Nakon sekvencijalne ekstrakcije i mikrotalasne digestije, uzorci su analizirani na aparatu Thermo Scientific - iCAP 6500, ICP-OES CID Spectrometer (Thermo Scientific, UK) pod sledećim operativnim uslovima:

- Snaga RF generatora – 1150 W,
- Raspršivač – koncentrični,
- Komora za rasprašivanje – ciklonska,
- Brzina pumpe za analizu – 50 rpm,
- Brzina pumpe za ispiranje – 100 rpm,
- Brzina protoka aksijalnog gasa – 0,50 L min⁻¹,
- Brzina protoka nebulajzer gasa – 0,50 L min⁻¹,
- Brzina protoka gasa za hlađenje – 12 L min⁻¹,
- Detektor – CID (engl. *Charge-Injection Device*),
- Vreme ispiranja – 30 s,
- Izabrane talasne dužine (nm) - As (193,7), Cd (226,5), Cr (267,7), Cu (324,7), Hg (184,9), Ni (221,6), Pb (220,3), Sb (206,8), Zn (213,8).

Koncentracije su određivane pomoću kalibracionih krivih dobijenih iz serije standardnih rastvora multistandarda Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure® (Alfa Aesar, Germany, kataloški broj 42885, LOT 61000841) u različitim koncentracijama: 1 ppb, 10 ppb, 100 ppb, 500 ppb; standardnom serijom za antimon od 10 ppb, 25 ppb i 50 ppb i standardnom serijom za živu od 10 ppb, 25 ppb i 50 ppb. U cilju smanjenja uticaja matriksa uzorka na kvalitet rezultata pripremani su *matrix match* kalibracioni standardi, koji podrazumevaju rastvore sličnog matriksa kao što su uzorci koji se analiziraju.

Za svaki određivani element odabrane su po četiri talasne dužine. Izbor radne talasne dužine vršen je na osnovu relativnog intenziteta emisionih linija, prosečnih relativnih standardnih devijacija za ponovljena merenja kalibracionih rastvora, vrednosti nagiba i tačke preseka kalibracionih krivih. U cilju dobijanja najvećeg odnosa signal/pozadina (*signal to background ratio*) vršena je manuelna korekcija pozadine svih emisionih linija.

3.8. Kontrola kvaliteta

Uzorci su analizirani u triplikatu. Slepe probe su analizirane posle svakog seta od 10 uzoraka zemljišta i biljaka. Granice detekcije (engl. *Detection Limit*, DL) i granice kvantifikacije (engl. *Quantification Limit*, QL) izračunate su preko odnosa standardnih devijacija slepe probe (*SD*) i nagiba kalibracione krive (*a*): $DL = 3,3 \cdot SD/a$ i $QL = 10 \cdot SD/a$. Polovina vrednosti granice detekcije je korišćena za evaluaciju koncentracija elemenata u svim uzorcima < DL koji nisu prelazili preko 30 % od ukupnog broja uzoraka (Borgese *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2014). Linearnost je proverena koeficijentom korelacije (*r*) kalibracione krive (ICH, 2005). Tačnost dobijenih rezultata je proverena analiziranjem sertifikovanog referentnog materijala CRM BCR®-701, IRMM (engl. *Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium*). Preciznost je izražena u vidu relativne standardne devijacije kao odnos, količnik između standardne devijacije i aritmetičke sredine izražene u procentima: $RSD = SD/\bar{x} \cdot 100$.

3.9. Fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka zemljišta

3.9.1. Kapacitet izmene katjona

Kapacitet izmene katjona (*engl. Cation Exchange Capacity, CEC*) zemljišta predstavlja meru broja površinskih mesta koja mogu zadržati pozitivno naelektrisane jone elektrostatičkim silama po jedinici mase zemljišta ili sumu svih izmenjivih katjona koji se nalaze u zemljištu (Rančić i Anđelković, 2010; Tack, 2010). Izražava u molovima naelektrisanja po masi zemljišta ($\text{cmolM}^+ \text{kg}^{-1}$ ili $\text{mmolM}^+ (100\text{g})^{-1}$), a u upotrebi i starija, numerički ekvivalentna jedinica $\text{meq} (100 \text{ g})^{-1}$ (*engl. Milli-equivalents of Charge per 100g of soil*). Visoka vrednost CEC (> 25) pokazuje da zemljište ima visok sadržaj gline i organske materije i da može zadržati mnogo katjona. Male vrednosti CEC (< 5), ukazuju da je zemljište peskovito sa malo ili bez organske materije koja može zadržati katjone.

Kapacitet izmene katjona na zemljišnim uzorcima određivan je amonijum-acetatnom metodom. Ovom metodom se zemljišni supstrat prevodi u NH_4 – oblik, tretiranjem viškom amonijum-acetata, a zatim se dodavanjem natrijum-hidroksida (NaOH) iz zemljišta oslobađa vezani amonijak (istiskivanje slabe baze jakom), koji se predestiliše i apsorbuje u kiselini poznate koncentracije i tako kvantitativno odredi (Ninković *et al.*, 2001).

Postupak određivanja. Masa od 3 g osušenog zemljišta (na 105 ± 5 °C do konstantne mase) je preneseno sa 160 mL, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{OAc}$ u erlenmajer zapremine 300 mL. Preko noći se suspenzija mešala u rotacionoj mešalici i za to vreme je izvršena izmena katjona NH_4^+ jonima. Sadržaj iz erlenmajera prebačen je u kivete i centrifugiran. Ispiranje erlenmajera vršeno je pomoću $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{OAc}$. Nakon centrifugiranja, tečnost iznad taloga je dekantovana i talog je ispran još četiri puta, uz centrifugiranje. Prva dva ispiranja vršena su smešom alkohola i vode u odnosu 2 : 1, a treće i četvrto sa 96 % alkoholom. Nakon ispiranja alkoholom, zemljište iz kivete je kvantitativno prebačeno u balon za destilaciju po *Parnas-Vagner-u*, uz ispiranje kivete destilovanom vodom. U prethodno zagrejan balon sa uzorkom pažljivo je dodato 50 mL 20 % NaOH i

sadržaj je destilisan vodenom parom. Vodilo se računa da se destilat kondenzuje u hladnjaku, kako se ne bi javljali mehurići u rastvoru za apsorpciju. Apsorpcija oslobođenog amonijaka vršena je u 0,1 mol L⁻¹ HCl (obično 40 mL HCl).

Vrednost CEC je izračunata korišćenjem izraza:

$$CEC = \frac{(a-b) \cdot 10}{m-w} \text{ (mmolM}^+ \text{ (100g)}^{-1} \text{ zemljišta)} \quad (11)$$

gde su: a – broj mL 0,1 mol L⁻¹ HCl, b – broj mL 0,1 mol L⁻¹ NaOH; m – masa uzorka u g; w – vlaga uzorka u g.

3.9.2. Određivanje teksture zemljišta

Postoji nekoliko metoda za određivanje granulometrijskog sastava zemljišta i definisanje raspodele veličine čestica (engl. *Particle Size Distribution*, PSD), ali se tehnike prosejavanja i sedimentacije generalno najčešće koriste za poljoprivredna zemljišta (Karkanis et. al., 1991). Prosejavanje se koristi za određivanje peskovite frakcije zemljišta, odnosno čestica većih od 0,05 mm, dok se za tehnike sedimentacije koriste metode hidrometra i pipete. Ovde je kao sedimentaciona tehnika korišćen metod pipetiranja (Ninković et al., 2001; Belić et al, 2014) koja se zasniva na različitim brzinama taloženja čestica različitih veličina u tečnosti, što je moguće izračunati pomoću Stoksoe formule za brzinu taloženja čestica u tečnoj sredini pod dejstvom sile gravitacije

$$v = \frac{gd^2(\rho_s - \rho_v)}{18\mu} \quad (12)$$

gde su: v – brzina taloženja čestice (m s⁻¹); g – ubrzanje sile Zemljine teže ~ 9,81 m s⁻²; d^2 – prečnik čestice (m); ρ_s – gustina čestica zemljišta ~ 2,65 g m⁻³ (disperzne faze); ρ_v – gustina vode ~ g m⁻³ na 20 °C; μ – viskozitet vode (0,001 Pa·s na 20° C).

Kao početna masa za određivanje teksture zemljišta uzeto je oko 25 g suvog zemljišta (osušenog na 105 ± 5 °C do konstantne mase), prosejanog kroz sito otvora 2 mm, izmereno na analitičkoj vagi sa preciznošću na četvrtoj decimali i preneto u polietilensku bocu zapremine 1 L. Dodato je 20 mL disperzivnog sredstva, 5 %

$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{12}$ (natrijum-heksametafosfat) i sadržaj je dopunjen do 400 mL destilovanom vodom. Suspenzija je dispergovana na rotacionoj mešalici u toku 16 h. Nakon dispergovanja uzorka pristupilo se mokrom prosejavanju kroz sita otvora 0,5 mm, 0,25 mm i 0,05 mm, kako bi se redom odvojile frakcije krupnog, srednjeg i sitnog peska. Posle odvajanja, frakcije peska su sušene na $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, ohlađeni u eksikatoru i izmereni na analitičkoj vagi u cilju proračuna masenog udela u uzorku zemljišta.

Nakon odvajanja peskovite frakcije iz uzorka zemljišta, pristupilo se razdvajanju udela praha i gline metodom pipetiranja. Kalibracija pipete vršena je pipetiranjem destilovane vode (10 mL) i merenjem mase alikvota (tačnosti na 0,01). Frakcija praha i gline ($< 0,05 \text{ mm}$) je kvantitativno prebačena u cilindar za sedimentaciju od 1 L i dodato je par kapi rastvora vodenog stakla (Na_2SiO_3) kao antikoagulanta i cilindar je dopunjen do crte destilovanom vodom. Cilindar je zatvoren gumenim čepom i intenzivno promućkan. Na početku je otpipetirano 10 mL suspenzije (nultog uzorka), koja je služila kao osnova za proračun udela pojedinih frakcija. Uzorak je sušen do konstantne mase na $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, ohlađen u eksikatoru i izmeren na analitičkoj vagi.

Čestice praškaste frakcije (0,05 – 0,002 mm), prema Stoksovoj formuli, pređu put od 10 cm za ~ 8 sati, tako da se nakon isteka ovog vremena u prostoru cilindra od površine suspenzije do dubine od 10 cm nalazi samo frakcija gline, dimenzije $< 0,002 \text{ mm}$. Po isteku 8 h, otpipetirano je 10 mL suspenzije i preneto u posudu za uparavanje i sušeno do konstantne mase (masa gline) na temperaturi od $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ radi proračunavanja masenog udela gline i praha u nultom uzorku. Kao razlika mase nultog uzorka i gline dobija se masa praha u nultom uzorku. Uz pomoć prethodno dobijene mase koja je prošla sito otvora 0,05 mm određena je ukupna masa praha i gline, a dalje i udeli u početnoj masi uzorka zemljišta.

3.9.3. Organska materija i pH

Sadržaj organske materije u uzorcima zemljišta određivan je na osnovu gubitka mase na visokoj temperaturi (Reddy, 2002). Prethodno osušeni uzorci zemljišta (105 ± 5 °C) izmereni su na analitičkoj vagi, zatim su preneseni u porcelanske šoljice i smešteni u peć za žarenje u kome se postepeno povećavala temperatura do 440 °C i ostavljeni preko noći (ASTM D2974 - 14). Rezultati su izraženi u procentima i računati su na sledeći način:

$$OM (\%) = \frac{(m_{PDS} - m_P) - (m_{PA} - m_P)}{(m_{PDS} - m_P)} \cdot 100 \quad (13)$$

gde su: m_P – masa porcelanske šolje (g); m_{PDS} – masa uzorka sa šoljicom pre žarenja (g); m_{PA} – Masa uzorka sa šoljicom posle žarenja (g).

Određivanje pH zemljišta je vršeno u suspenziji zemljišta i destilovane vode u odnosu 1:2,5 korišćenjem instrumenta inoLab pH/Cond 720.

3.10. Procena zagađenja i rizika

Indeksi zagađenja, kao što su indeks geoakumulacije (engl. *Index of Geoaccumulation*, I_{geo}), indeks potencijalnog ekološkog rizika (engl. *Potential Ecological Risk Index*, *RI*), kod procene rizika (engl. *Risk Assessment Code*, *RAC*), indeks zagađenja (engl. *Pollution Load Index*, *PLI*), transfer faktor (engl. *Transfer Factor*, *TF*) i indeks opasnosti (engl. *Hazard Index*, *HI*) korišćeni su za procenu uticaja sadržaja odabranih elemenata na zagađenje zemljišta i zdravlje ljudi.

3.10.1. Indeks geoakumulacije (I_{geo})

Indeks geoakumulacije (I_{geo}) omogućava procenu zagađenja geološkog materijala teškim metalima poređenjem trenutne u odnosu na prirodnu geohemijsku („background”) koncentraciju. Prvenstveno je korišćen kao mera zagađenja rečnog sedimenta (Muller, 1969), ali se široko primenjuje u proceni zagađenja zemljišta (Loska *et al.*, 2004; Liao *et al.*, 2005; Dantu 2009; Wei i Yang, 2010; Solgi *et al.*, 2012; Liu *et al.*,

2013; Li *et al.*, 2014; Chai *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016). Indeks geoakumulacije određuje se prema sledećoj jednačini:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_i}{1,5C_{bcg}} \quad (14)$$

gde su: C_i – koncentracija posmatranog elementa u uzorku zemljišta (mg kg^{-1}); C_{bcg} – prirodna geohemijska „background” koncentracija posmatranog elementa u ispitivanom zemljištu (mg kg^{-1}); Konstanta 1,5 se uključuje radi potencijalnih varijacija posmatranog elementa u životnoj sredini i radi detekcije veoma malog antropogenog uticaja. Klasifikacija indeksa geoakumulacije (Tabela 7.) sačinjena je od sedam nivoa, gde najviši nivo (6) odražava sto puta veće obogaćenje u odnosu na „background” (Forstner *et al.*, 1993).

U proračunu indeksa geoakumulacije korišćene su lokalne „background” koncentracije aluviona reke Ibar dobijene iz uzorka zemljišta uzetog sa dubine ispod 90 cm (Borgna *et al.*, 2009). Tako dobijene koncentracije mogu se smatrati pogodnim geohemijskim prosekom nepromenjenim usled rudarsko-metalurških aktivnosti na području istraživanja. Prema Borgna *et al.* (2009), prosečne lokalne „background” koncentracije elemenata su: Pb = 84 mg kg^{-1} ; Zn = 150 mg kg^{-1} ; Cd = 0,5 mg kg^{-1} ; As = 24 mg kg^{-1} ; Cu = 30 mg kg^{-1} ; Sb = 2,4 mg kg^{-1} , dok su za Hg, Ni i Cr korišćene prosečne vrednosti koncentracija kontinentalne kore i to od 0,056 mg kg^{-1} za Hg (Wedepohl, 1995), 20 mg kg^{-1} za Ni i 35 mg kg^{-1} za Cr (Taylor i McLennan, 1995).

Tabela 7. Klasifikacija indeksa geoakumulacije (I_{geo})

Nivo	Vrednost	Kvalitet zemljišta (intenzitet zagađenja)
0	$I_{geo} \leq 0$	Nezagađeno
1	$0 < I_{geo} < 1$	Nezagađeno do umereno zagađeno
2	$1 < I_{geo} < 2$	Umereno zagađeno
3	$2 < I_{geo} < 3$	Umereno zagađeno do veoma zagađeno
4	$3 < I_{geo} < 4$	Veoma zagađeno
5	$4 < I_{geo} < 5$	Veoma zagađeno do ekstremno zagađeno
6	$5 < I_{geo}$	Ekstremno zagađeno

3.10.2. Indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI)

U cilju procene potencijalnog ekološkog rizika pri zagađenju zemljišta, korišćen je Hakanson-ov metod. Ovaj metod je 1980. godine uveo Lars Hakanson (Hakanson, 1980) u cilju kontrole i praćenja zagađenja vodenih sistema kroz sedimentološki pristup. Ovaj pristup, kao dijagnostički alat, našao je primenu u širokom spektru istraživanja uzoraka životne sredine, kao što su zemljište (Guillén *et al.*, 2012), sediment (Zhu *et al.*, 2012), suspendovane čestice (Zhai *et al.*, 2014), ali i kod uzoraka industrijskog otpada (Min *et al.*, 2013; Kerolli-Mustafa *et al.*, 2015). Metod procene potencijalnog ekološkog rizika se zasnova na tri osnovna modela: faktoru zagađenja (C_f^i), stepenu zagađenja (C_d) i potencijalnom ekološkom riziku određenog elementa (E_r). Prema tome, indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI) se računa na sledeći način:

$$C_f^i = C_i / C_{bcg}^i \quad (15)$$

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_f^i \quad (16)$$

$$E_r^i = C_f^i \cdot T_f^i \quad (17)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (18)$$

gde C_f^i kao faktor zagađenja predstavlja odnos koncentracije i -tog elementa koji je predmet razmatranja i njegove „background“ koncentracije u zemljištu. Kao što je već napomenuto, za pogodne „background“ vrednosti metala u razmatranju, korišćene su prosečne lokalne koncentracije dobijene iz uzoraka aluvijalnog zemljišta reke Ibar (Borgna *et al.*, 2009) i koncentracije od 35 mg kg⁻¹ za Cr, 20 mg kg⁻¹ za Ni (Taylor i McLennan, 1995) i 0,056 mg kg⁻¹ za Hg (Wedepohl, 1995) kao prosečne vrednosti kontinentalne kore. Prema Hakanson-u, ukoliko je $C_i \geq C_{bcg}^i$ određeni element može biti definisan kao zagađujući ili kao obogaćujući. Ukoliko je $C_i \leq C_{bcg}^i$ onda se određeni element ne može okarakterisati kao zagađujuća materija. U tabeli 8. su dati nivoi zagađenja u odnosu na vrednosti faktora zagađenja određenog elementa.

Stepen zagađenja (C_d) se računa kao suma faktora zagađenja. Hakanson (1980) je predložio sumu od osam specifičnih zagađujućih materija i to sedam elemenata (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn) i jedna organska zagađujuća materija (PCB), pa se klasifikacija stepena zagađenja rangira u odnosu na broj zagađujućih materija na sledeći način: $C_d < n$ – nizak stepen zagađenja, $n < C_d < 2n$ – umeren stepen zagađenja, $2n < C_d < 3n$ – visok stepen zagađenja i $C_d > 3n$ – veoma visok stepen zagađenja. Imajući u vidu da se u ovom istraživanju pažnja usmerava na devet odabranih elementa, varijacija C_d za Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb, Hg, Ni i Cr je definisana u tabeli 8.

Tabela 8. Klasifikacija vrednosti faktora (C_f^i) i stepena (C_d) zagađenja ($n = 9$ elemenata)

Nivo	Vrednost	Faktor zagađenja	Vrednost	Stepen zagađenja
1	$C_f^i < 1$	Nizak	$C_d < 9$	Nizak
2	$1 < C_f^i < 3$	Umeren	$9 < C_d < 18$	Umeren
3	$3 < C_f^i < 6$	Značajan	$18 < C_d < 27$	Visok
4	$C_f^i > 6$	Veoma visok	$C_d > 27$	Veoma visok

Faktor potencijalnog ekološkog rizika (E_r^i) određenog elementa predstavlja proizvod faktora zagađenja (C_f^i) i faktora toksičnog odziva (T_f^i) određenog elementa. Faktor toksičnog odziva usvojen je kao kriterijum koji reflektuje nivo toksičnosti i biološke senzitivnosti na zagađenje određenim elementom. Prema Hakanson-u, odgovarajuće T_f^i vrednosti u odnosu na toksičnost elemenata su redom: 5, 5, 30, 1, 10 i 40 za Pb, Cu, Cd, Zn, As i Hg (Hakanson, 1980). Kako bi se procenio ekološki rizik ovih elemenata preporučena je klasifikacija u pet nivoa potencijalnog ekološkog rizika (Tabela 9. Analogno stepenu zagađenja (C_d) i indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI) se definiše kao suma faktora potencijalnog ekološkog rizika (E_r^i). U tabeli 9. takođe je prikazana kategorizacija indeksa potencijalnog ekološkog rizika.

Tabela 9. Klasifikacija vrednosti faktora potencijalnog ekološkog rizika (E_r^i) i indeksa potencijalnog ekološkog rizika (RI) (Hakanson, 1980)

Nivo	Vrednost E_r^i	Intenzitet rizika za element od interesa	Vrednost RI	Intenzitet rizika
1	$E_r^i < 40$	Nizak potencijalni ekološki rizik	$RI < 150$	Nizak ekološki rizik
2	$40 < E_r^i < 80$	Umeren potencijalni ekološki rizik	$150 < RI < 300$	Umeren ekološki rizik
3	$80 < E_r^i < 160$	Značajan potencijalni ekološki rizik	$300 < RI < 600$	Značajan ekološki rizik
4	$160 < E_r^i < 320$	Visok potencijalni ekološki rizik	$RI \geq 600$	Veoma visok ekološki rizik
5	$E_r^i \geq 320$	Veoma visok potencijalni ekološki rizik		

3.10.3. Kod procene rizika (RAC)

Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije zemljišta može se izvesti procena rizika računanjem takozvanog koda procene rizika (engl. *Risk Assessment Code, RAC*), odnosno procenta elemenata koji se nalazi u izmenljivoj/karbonatnoj frakciji. Ovaj način procene rizika uveli su Perin i saradnici na primeru frakcionisanja morskog sedimenta (Perin *et al.*, 1985) a u širokoj je upotrebi kod procene rizika u analizi zemljišta (Guillén *et al.*, 2012), sedimenta (Passos *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2012), bio-ulja (Yuan *et al.*, 2015), itd. Smatra se da zemljište koje u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji sadrži manje od 1 % od ukupne ekstrahovane koncentracije nekog elementa, ne predstavlja opasnost po životnu sredinu. Ako se iz zemljišta ekstrahuje više od 50 % od ukupne koncentracije, takvo zemljište se smatra visoko opasnim po okolinu i lanac ishrane (Tabela 10.).

Tabela 10. Klasifikacija rizika prema vrednosti RAC

Nivo	Vrednost RAC	Procena rizika
1	$RAC < 1$	Ne postoji
2	$1 < RAC < 10$	Nizak
3	$11 < RAC < 30$	Srednji
4	$31 < RAC < 49$	Visok
5	$50 < RAC$	Veoma visok

3.10.4. Indeks zagađenja (*PLI*)

Indeks zagađenja (*engl. Pollution Load Index, PLI*) su razvili Tomlinson i saradnici u cilju procene i poređenja zagađenja između različitih mernih mesta i u različitim vremenskim intervalima (Tomlinson *et al.*, 1980). Široko se upotrebljava u istraživanjima koja se bave zagađenjem zemljišta (Bhuiyan *et al.*, 2010; Wang *et al.* 2010; Rahman *et al.*, 2012; Nannoni *et al.*, 2016), a određuje se na sledeći način:

$$PLI_{merno\ mesto} = n\sqrt{C_{f1} \cdot C_{f2} \cdot C_{f3} \cdot \dots \cdot C_{fn}} \quad (19)$$

$$PLI_{zona} = n\sqrt{mesto_1 \cdot mesto_2 \cdot mesto_3 \cdot \dots \cdot mesto_n} \quad (20)$$

$$PLI_{područje} = n\sqrt{Zona_1 \cdot Zona_2 \cdot Zona_3 \cdot \dots \cdot Zona_n} \quad (21)$$

gde je C_f – faktor zagađenja određenim elementom (jednačina 15); n = broj elemenata koji su predmet istraživanja, odnosno broj mernih mesta ili zona.

Indeks zagađenja predstavlja jednostavan, komparativni način za procenu zagađenja: *PLI* vrednost jednaka nuli je idealna, *PLI* vrednost koja je manja od jedinice ukazuje na osnovne geohemijske koncentracije elemenata, *PLI* vrednost koja je veća od jedinice može ukazivati na progresivno pogoršanje kvaliteta ispitivanog geološkog materijala (Tomlinson *et al.*, 1980).

Postoje i druge klasifikacije zagađenja u odnosu na *PLI* vrednosti. Prema Wang *et al.* (2010) kada je $PLI < 1$ – geološki materijal je nezagađen, $1 < PLI < 2$ – umereno zagađen, $2 < PLI < 3$ – veoma zagađen, $3 < PLI$ – ekstremno zagađen. Prema Singu i saradnicima (Singh *et al.*, 1999), geološki materijal se na osnovu *PLI* vrednosti može klasifikovati na sledeći način: $PLI = 0$ – „background” koncentracija, $0 < PLI \leq 1$ nezagađen, $1 < PLI \leq 2$ – nezagađen do umereno zagađen, $2 < PLI \leq 3$ – umereno zagađen, $3 < PLI \leq 4$ umereno do visoko zagađen, $4 < PLI \leq 5$ visoko zagađen, $PLI > 5$ veoma visoko zagađen.

3.10.5. Transfer faktor (TF)

Transfer metala iz zemljišta do biljke predstavlja glavni put izlaganja ljudi zagađenom zemljištu (Jolly *et al.*, 2013). Transfer faktor (TF) se dobija iz odnosa koncentracije elementa koji je predmet razmatranja u biljci i zemljištu na kom je biljka uzgajana:

$$TF = \frac{C_{biljka}}{C_{zemljište}} \quad (22)$$

gde su: C_{biljka} – koncentracija elementa u jestivom delu biljke; $C_{zemljište}$ – pseudo-ukupna koncentracija elemenata u zemljištu.

Ovaj pristup predstavlja uobičajenu praksu kod istraživanja vezanih za zagađenje životne sredine (Sipter *et al.*, 2008; Adamo *et al.*, 2014).

3.10.6. Procena rizika po zdravlje ljudi

Procena opasnosti po zdravlje vršena je procenom potencijalnog hroničnog rizika odabranog elementa izraženog u vidu količnika rizika (engl. *Hazard Quotient, HQ*) razvijenog od strane Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (USEPA, 1989), na sledeći način:

$$HQ = \frac{CDI}{RfDo} \quad (23)$$

$$CDI = \frac{C \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (24)$$

gde su: CDI – hronični dnevni unos (mg kg^{-1} telesne mase dan^{-1}); C – srednja vrednost koncentracije odabranog elementa u jestivom delu biljke (plodu krompira i zrnju kukuruza, mg kg^{-1}); IR – stopa dnevnog unosa po osobi ($\text{kg osoba}^{-1} \text{ dan}^{-1}$) (procenjeni dnevni unos kukuruza kod lokalnog stanovništva je 50 g i 95,3 g krompira (34,8 kg godišnje) (Vlahović *et al.*, 2011); EF – frekvencija izloženosti ($365 \text{ dan godina}^{-1}$); ED – trajanje izloženosti, prosečan životni vek (70 godina); BW – prosečna telesna masa (korišćena je prosečna masa od 70 kg za odrasle osobe (EFSA, 2012); AT – prosečno vreme izloženosti ($ED \cdot 365 \text{ dan godina}^{-1}$). $RfDo$ – predstavlja oralnu referentnu dozu, definisanu kao maksimalno dozvoljeni rizik po ljude kroz dnevno oralno izlaganje (mg

kg⁻¹ dan⁻¹) koja ne izaziva štetne toksikološke efekte tokom životnog veka. Korišćene USEPA (2002) *RfDo* vrednosti prema Lei *et al.* (2015) su: 3,0 · 10⁻⁴ za Hg, 3,0 · 10⁻⁴ za As, 1,0 · 10⁻³ za Cd, 1,5 za Cr, 3,5 · 10⁻³ za Pb, 4,0 · 10⁻² za Cu, 0,3 za Zn i 2,0 · 10⁻² za Ni. Ukoliko je vrednost *HQ* > 1, smatra se da mogu biti uočeni negativni efekti prisustva analiziranih elemenata po zdravlje, a ukoliko je vrednost *HQ* < 1 mala je verovatnoća negativnog uticaja na zdravlje (Huang *et al.*, 2008; Bermudez *et al.*, 2011; Lei *et al.*, 2015). Kako bi se procenio sveukupni potencijalni hronični efekat više elemenata, izračunava se indeks opasnosti (engl. *Hazard Index, HI*) preporučen od strane USEPA (1999) (Lei *et al.*, 2015) kao suma pojedinačnih količnika rizika za svaki element:

$$HI = HQ_1 + HQ_2 + HQ_3 + \dots + HQ_n \quad (25)$$

Hronični rizik po zdravlje se najverovatnije neće javiti ukoliko je vrednost *HI* < 1, dok je pojava hroničnog rizika realnija ukoliko je rizik opasnosti *HI* > 1 (Huang *et al.*, 2008; Lei *et al.*, 2015).

3.11. Statistička obrada podataka

U svrhu definisanja normalnosti raspodele, u zavisnosti od obima podataka, korišćeni su *Kolmogorov-Smirnov* test i *Shapiro-Wilk* test na nivou značajnosti od 0,05. Za analizu primarnih podataka korišćene su deskriptivne statističke metode, metode za testiranje statističkih hipoteza i metode za ispitivanje zavisnosti. Od deskriptivnih statističkih metoda korišćene su mere centralne tendencije – aritmetička sredina i medijana, mere varijabiliteta – standardna devijacija i opseg. U zavisnosti od normalnosti raspodele, od metoda za testiranje statističkih hipoteza korišćene su *Wilcoxon Signed-Rank* test, *Mann-Whitney U* test i *t*-test. Takođe u zavisnosti od normalnosti raspodele primarnih podataka, od bivarijacionih metoda za analizu zavisnosti korišćeni su *Pearson*-ov koeficijent linearne korelacije i *Spearman*-ov koeficijent korelacije ranga, dok su od multivarijacionih metoda korišćene analiza glavnih komponenti (PCA) sa *varimax* rotacijom i *Kaiser*-ovom normalizacijom i hijerarhijska klaster analiza (HCA) korišćenjem kvadrata *Euclidean*-ove udaljenosti i *Ward*-ovom metodom povezivanja.

Imajući u vidu da multivarijaciona statistička analiza zahteva normalnu raspodelu podataka, transformacija promenljivih u standardizovane nakon „čišćenja“ podataka od ekstremnih vrednosti izvršena je *log*-transformacijom. Za analizu i predstavljanje dobijenih podataka korišćeni su softverski paketi Microsoft Excel (Microsoft Office, Version 2010), SPSS (IBM, Corp. SPSS Statistics for Windows, Version 20), Minitab (Minitab Statistical Software, Version 17) i OriginPro (OriginLab, Version 8).

4. Rezultati i diskusija

4.1. Sertifikovani referentni materijal

Provera tačnosti metode analize zemljišta primenom BCR SEP vršena je analizom sertifikovanog referentnog materijala CRM BCR[®]-701, IRMM i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 11. Za svaki ekstrakcioni korak, stepen slaganja (engl. *Recovery*) je određivan kao odnos (%) izmerene i sertifikovane vrednosti. Rezultati analize pokazali su dobro slaganje sa sertifikovanim vrednostima i prinosi, odnosno stepeni slaganja, su se kretali u opsegu od 96 do 101 % za prvi korak ekstrakcije (f_1), od 98,9 do 107 % za drugi korak (f_2) i od 74,1 do 106,5 % za treći korak ekstrakcije (f_3). Vrednosti *RSD* su bile manje od 10 % za sve analizirane elemente, ukazujući na dobru preciznost merenja.

Tabela 11. Rezultati određivanja sadržaja elemenata u CRM BCR[®]-701, IRMM (jezerski sediment)

Element/BCR korak	Sertifikovana vrednost ± nesigurnost* (mg kg ⁻¹)	Dobijena vrednost ± nesigurnost (mg kg ⁻¹)	Stepen slaganja (<i>Recovery</i>) %
f_1 (I faza)			
Cd	7,3 ± 0,40	7,2 ± 0,43	98,9
Cr	2,2 ± 0,16	2,2 ± 0,19	96,0
Cu	49 ± 1,7	49 ± 1,8	98,9
Ni	15 ± 0,90	14 ± 1,1	90,9
Pb	3,2 ± 0,21	3,2 ± 0,21	101
Zn	205 ± 6,00	198 ± 15,0	96,5
f_2 (II faza)			
Cd	3,7 ± 0,28	3,7 ± 0,32	98,9
Cr	46 ± 2,0	46 ± 2,4	101
Cu	124 ± 3,00	131 ± 8,00	106
Ni	26 ± 1,3	28,5 ± 1,5	107
Pb	126 ± 3,00	129 ± 5	102
Zn	114 ± 5,00	115 ± 10	101
f_3 (III faza)			
Cd	0,27 ± 0,060	0,20 ± 0,080	74,1
Cr	143 ± 7,00	147 ± 5,00	103
Cu	55 ± 4,0	57 ± 8,0	104
Ni	15 ± 0,90	16 ± 1,8	104
Pb	9,3 ± 2,0	9,0 ± 1,6	96,7
Zn	46 ± 4,0	49 ± 6,0	106

*Nesigurnost za 95 % nivo poverenja

4.2. Fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka zemljišta

U ukupno trideset uzoraka poljoprivrednog zemljišta prikupljenih duž celog područja istraživanja određivana je pH vrednost, sadržaj organske materije (OM), kapacitet izmene katjona (CEC) i raspodela veličina čestica. U cilju provere normalnosti raspodele originalnih podataka primenjen je *Shapiro-Wilk* test (Shapiro i Wilk, 1965) (Tabela 12.) i dobijeni rezultati ukazuju da vrednosti OM, CEC i udela gline nemaju normalnu raspodelu, pa se u cilju procene međusobnih veza određivanih parametara koristi neparameterska *Spearman*-ova korelacija.

Analizirano zemljište spada u opseg slabo do umereno alkalnog, sa srednjom pH vrednošću od 7,8 (Tabela 12.). Imajući u vidu da se u kiseloj sredini u zemljišni rastvor oslobađaju veće količine metala, ovaj podatak je povoljan u smislu manje potencijalne mobilnosti i biodostupnosti toksičnih elemenata. Na osnovu rezultata korelacione analize može se zaključiti da sadržaj gline u zemljištu značajno određuje pH vrednost zemljišta (Tabela 13.). Sadržaj OM se kretao u opsegu od 2,4 do 8 %, dok su CEC vrednosti bile između 3,5 i 25 mmolM⁺ (100 g)⁻¹ (Tabela 12.). Na osnovu korelacione analize može se uočiti da sadržaj OM značajno raste sa porastom udela frakcije praha u zemljištu ($r = 0,408$; $p < 0,05$) i značajno opada sa porastom udela peska u zemljištu ($r = 0,445$; $p < 0,05$). Porastom sadržaja OM u zemljištu značajno rastu i vrednosti CEC ($r = 0,414$; $p < 0,05$), što je i očekivano, imajući u vidu da sadržaj gline i organske materije zemljišta utiču na njegov kapacitet izmene katjona, što dokazuje i značajno negativna korelacija sa peščanom frakcijom ($r = -0,396$; $p < 0,05$), (Tabela 13.).

Tabela 12. Fizičko-hemijske karakteristike zemljišta

	<i>n</i>	\bar{x}	<i>SD</i>	<i>Md</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>S-W Test</i> ^a
pH	30	7,80	0,200	7,80	7,40	8,20	-0,176	-0,323	$p = 0,945$
OM (%)	30	5,00	1,40	4,40	2,40	8,00	0,777	0,0340	$p = 0,018$
CEC mmolM ⁺ (100 g) ⁻¹	30	11,3	5,00	10,3	3,50	25,0	1,23	1,85	$p = 0,010$
Pesak (%)	30	69,4	7,00	70,4	50,5	82,6	-0,731	1,23	$p = 0,237$
Prah (%)	30	23,5	6,00	22,5	12,6	41,0	0,915	1,63	$p = 0,101$
Glina (%)	30	7,00	2,20	7,00	4,10	11,2	0,445	-0,741	$p = 0,046$

a - vrednosti *Shapiro – Wilk* testa normalnosti za originalni set podataka: podaci imaju normalnu raspodelu za vrednosti $p > 0,05$; *n* – broj uzoraka; \bar{x} – srednja vrednost; *SD* – standardna devijacija; *Md* – Medijana.

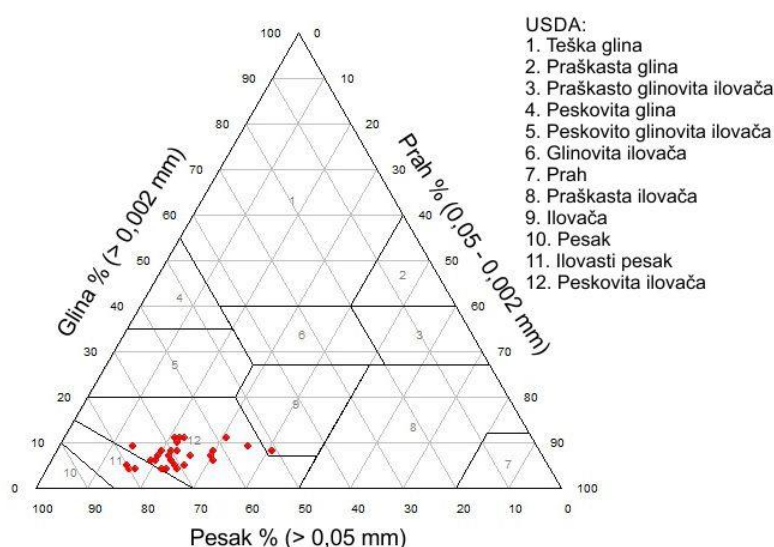
Tabela 13. Spearman-ova korelaciona matrica određivanih parametara u uzorcima zemljišta ($n = 30$)

	pH	OM	CEC	Pesak	Prah	Glina
pH	1					
OM	-0,019	1				
CEC	-0,180	0,414*	1			
Pesak	-0,179	-0,445*	-0,396*	1		
Prah	0,024	0,408*	0,322	-0,850**	1	
Glina	0,386*	0,287	0,286	-0,567**	0,140	1

* korelacija je značajna na nivou 0,05;

** korelacija je značajna na nivou 0,001.

Mehanički sastav zemljišta takođe utiče na koncentraciju elemenata u različitim fazama zemljišta, a samim tim i na njihovu mobilnost i potencijalnu biodostupnost. Generalno, zbog efekta ispiranja, koncentracije metala su niže u peskovitim a više u glinovitim zemljištima. Na slici 16. prikazana je pozicija (crvene tačke) analiziranih uzoraka zemljišta u teksturnom trouglu. Analizirana zemljišta, prema USDA klasifikaciji, spadaju u kategoriju peskovite ilovače, sa par izuzetaka ilovastog peska i ilovače (Slika 16.). Spearman-ova korelaciona analiza pokazala je očekivane značajno negativne korelacije praškaste i glinaste frakcije sa udelom peska u zemljištu (Tabela 13.).



Slika 16. Teksturni trougao analiziranih uzoraka zemljišta

4.3. Pseudo-ukupni sadržaj odabranih elemenata u zemljištu

U okviru ovog istraživanja određivan je pseudo-ukupni sadržaj odabranih elemenata kao zbir koncentracija dobijenih iz svakog ekstrakcionog koraka ($c_{pseudo-uk.} = \sum_{i=1}^4 f_i$). U tabeli 15. prikazani su osnovni statistički parametri dobijenih pseudo-ukupnih koncentracija odabranih elemenata u uzorcima poljoprivrednog zemljišta sakupljenih na području istraživanja. Takođe, prikazane su i lokalne „background” koncentracije elemenata u aluvijalnom zemljištu reke Ibar (Borgna *et al.*, 2009). Granične i remedijacione vrednosti elemenata u zemljištu prema Uredbi o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta Vlade Republike Srbije („Službeni glasnik RS”, br. 88/2010, RS Uredba, 2010) takođe su date u tabeli 15. Ove vrednosti su jednake ciljanim i interventnim vrednostima koje su ustanovljene od strane holandskog Ministarstva građevine, prostornog planiranja i zaštite životne sredine, poznate kao „*the New Dutch List*” (VROM, 2000). Ciljane vrednosti predstavljaju holandske nacionalne „background” koncentracije, dok interventne vrednosti ukazuju na trenutak kada su funkcionalne osobine zemljišta za život ljudi, životinja i uzgajanje biljaka ozbiljno narušene i predstavljaju nivo iznad kojeg zemljište važi za veoma zagađeno. Granične (ciljane) i remedijacione (interventne) vrednosti ustanovljene Uredbom Vlade Republike Srbije (RS Uredba, 2010) odnosno holandskom listom (VROM, 2000) date su za standardna zemljišta sa sadržajem organske materije od 10 % i sadržajem gline od 25 %. Prema VROM-u (2000) i RS Uredbi (2010), granične i remedijacione vrednosti metala u zemljištu (izuzev Sb, Mo, Se, Te, Ag) zavise od sadržaja gline i/ili organske materije zemljišta i potrebno ih je korigovati radi primene za zemljište koje je predmet istraživanja (jednačina 27.). Dakle, za procenu zagađenja analiziranog zemljišta u istraživanju koje je sprovedeno u okviru ove doktorske disertacije, koriste se dostupne lokalne „background” koncentracije kao granične vrednosti i vrednosti remedijacije korigovane u skladu sa sadržajem organske materije i gline u analiziranom zemljištu (Tabela 15.).

$$(SW, IW)_b = (SW, IW)_{sb} \cdot \frac{A + (B \cdot \% \text{ gline}) + (C \cdot \% OM)}{A + (B \cdot 25) + (C \cdot 10)} \quad (27)$$

gde su: $(SW, IW)_b$ – korigovana granična ili remedijaciona vrednost; $(SW, IW)_{sb}$ – granična ili remedijaciona vrednost; % *gline* – procenat gline u analiziranom zemljištu (Tabela 12.); % *OM* – procenat organske materije u analiziranom zemljištu (Tabela 12.); A, B, C – konstante zavisne od elemenata (Tabela 14.).

Tabela 14. Konstante za različite metale
(VROM, 2000; RS Uredba, 2010)

Element	A	B	C
Pb	50	1	1
Zn	50	3	1,5
Cd	0,4	0,007	0,021
Ni	10	1	0
Cr	50	2	0
Cu	15	0,6	0,6
Co	2	0,28	0
As	15	0,4	0,4
Hg	0,2	0,0034	0,0017

Tabela 15. Pseudo-ukupni sadržaj odabranih elemenata u analiziranom zemljištu [mg kg^{-1} suve mase]

	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Sb	Hg	Ni	Cr
<i>n</i>	78	78	78	78	78	78	78	78	78
\bar{x}	352	381	3,59	68,3	68,6	6,80	0,640	366	160
<i>SD</i>	411	338	2,60	80,7	81,9	4,39	0,970	528	189
<i>Md</i>	204	236	3,23	38,3	43,2	5,43	0,180	201	113
<i>Minimum</i>	14,2	50,5	0,130	3,01	23,4	2,12	0,0200	49,7	24,9
<i>Maksimum</i>	2080	1410	12,2	473	561	25,6	4,87	3560	1270
<i>Skewness</i>	2,17	1,56	0,906	2,62	4,09	2,15	2,29	4,16	4,09
<i>Kurtosis</i>	5,06	1,94	1,08	8,69	19,9	5,43	5,55	20,2	19,9
<i>K-S Test^a</i>	$p = 0,000$	$p = 0,000$	$p = 0,100$	$p = 0,000$	$p = 0,000$	$p = 0,000$	$p = 0,000$	$p = 0,000$	$p = 0,000$
<i>GV*</i>	85,0	140	0,800	29,0	36,0	3,00	0,300	35,0	100
<i>RV*</i>	530	720	12,0	55,0	190	15,0	10,0	210	380
Lokalne <i>bcg</i>	84,0	150	0,500	24,0	30,0	2,40	/	/	/
<i>RV**</i>	386	403	8,40	37,5	117,5	/	7,70	102	243

a – značajnost (p) Kolmogorov-Smirnov-og testa normalnosti za originalni set podataka: podaci imaju normalnu raspodelu za vrednosti $p > 0,05$; n – broj uzoraka; \bar{x} – srednja vrednost; *SD* – standardna devijacija; *Md* – Medijana; *GV** – granična vrednost (engl. *Target Value*) i *RV** – remedijaciona vrednost (engl. *Intervention Value*) elemenata u zemljištu prema Uredbi Republike Srbije (RS Uredba, 2010) i holandske liste (the New Dutch List) (VROM, 2000); *bcg* – lokalne „background” koncentracije aluvijalnog zemljišta (Borgna *et al.*, 2009); *RV*** – korigovane remedijacione vrednosti za analizirano zemljište.

Na slici P1. (u Prilogu) grafički su prikazane pseudo-ukupne koncentracije analiziranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu srednjeg i donjeg toka reke Ibar, po mernim mestima, u odnosu na granične („background”) i remedijacione koncentracije. Pseudo-ukupne koncentracije olova kretale su se u širokom opsegu od 14,2 do 2080 mg kg⁻¹ (Md = 204 mg kg⁻¹), prekoračujući remedijacionu vrednost na ukupno 22 merna mesta (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu). Ova merna mesta (osim dva), uglavnom se nalaze u srednjem toku reke Ibar. Srednji tok reke Ibar obuhvata južni sektor područja istraživanja i prostire se od Kosovske Mitrovice na jugu do Raške na severu. Ovaj deo područja istraživanja, kao što je već napomenuto, karakteriše prisustvo industrijskih postrojenja za preradu Pb/Zn rude i brojnih flotacijskih jalovišta lociranih uglavnom na aluvijalnom zemljištu reke Ibar. Ekstremno visoke koncentracije olova izmerene su na mernim mestima s5 (1321 mg kg⁻¹), s6 (2080 mg kg⁻¹), s9 (1290 mg kg⁻¹), s10 (1070 mg kg⁻¹), s13 (1201 mg kg⁻¹) i s14 (1815 mg kg⁻¹) (Slika P1. u Prilogu) koje se nalaze u Zvečanu, gde je stacionirana Pb/Zn topionica i nekadašnje flotacijsko postrojenje čijim aktivnostima je generisano nekoliko deponija industrijskog otpada i flotacijskih jalovina. Na području Zvečana i ranije su prijavljivane ekstremno visoke koncentracije olova u površinskom sloju zemljišta (0 – 20 cm), i preko 37000 mg kg⁻¹ u blizini topionice olova i cinka (Borgna *et al.*, 2009), zatim preko 9000 mg kg⁻¹ (O horizont od 0 do 5 cm) u blizini flotacijske jalovine (Gulan *et al.*, 2013), preko 18000 mg kg⁻¹ u površinskom zemljištu (0 – 30 cm) (Dražević, 2009). Koncentracije olova koje nisu prekoračivale graničnu vrednost izmerene su na prva četiri merna mesta (s1 – s4). Ove lokacije se nalaze u pre-industrijskoj zoni područja istraživanja i geografski pripadaju gornjem toku reke Ibar. Takođe, koncentracije ispod „background” vrednosti zabeležene su u donjem toku reke odnosno u severnom sektoru područja istraživanja (Slika 12., Slika P1. u Prilogu).

Kao i u slučaju olova, pseudo-ukupne koncentracije cinka kretale su se u širokom opsegu od 50,5 do 1410 mg kg⁻¹ (Md = 236 mg kg⁻¹) prekoračujući remedijacionu vrednost (403 mg kg⁻¹) na ukupno 23 merna mesta (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu). Većina mernih mesta sa visokim koncentracijama cinka se nalazi u srednjem toku reke, od Kosovske Mitrovice do Kraljeva. Vrednosti koncentracija ispod granične vrednosti

(150 mg kg⁻¹), zabeležene su na mernim mestima pre-industrijske zone (s1 – s3) i severnom sektoru područja istraživanja (Slika P1. u Prilogu).

Posmatrajući najviše izmerene koncentracije kadmijuma, uočava se trend rasta iz pre-industrijske zone istraživanja ka srednjem toku reke, sa blagim opadanjem krećući se ka severnom sektoru područja istraživanja. Pseudo-ukupne koncentracije Cd kretale su se u opsegu od 0,130 do 12,2 mg kg⁻¹ ($Md = 3,23 \text{ mg kg}^{-1}$), prekoračujući remedijacionu vrednost (8,40 mg kg⁻¹) na ukupno tri mesta u srednjem toku reke Ibar i jednom na početku donjeg toka (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu).

Pseudo-ukupne koncentracije arsena ukazuju na generalno visok nivo ovog elementa u poljoprivrednom zemljištu područja istraživanja. Koncentracije arsena su se kretale u opsegu od 3 do 473 mg kg⁻¹ ($Md = 38,3 \text{ mg kg}^{-1}$), prekoračujući remedijacionu vrednost (37,5 mg kg⁻¹) na ukupno četrdeset mernih mesta (51 % uzoraka) od kojih se trideset nalazi u srednjem toku reke između Kosovske Mitrovice i Raške. Najniže izmerene vrednosti, ispod graničnih, zabeležene su u uzorcima pre-industrijske zone i u uzorcima zemljišta prikupljenim u severnom sektoru područja istraživanja (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu).

Posmatrajući izmerene koncentracije bakra, ne uočava se izraziti trend rasta ili opadanja u odnosu na tok reke. Pseudo-ukupne koncentracije Cu kretale su se u opsegu od 23,4 do 561 mg kg⁻¹ ($Md = 43,2 \text{ mg kg}^{-1}$), prekoračujući remedijacionu vrednost (117,5 mg kg⁻¹) na ukupno sedam mernih mesta, u oba toka reke i pre-industrijskoj zoni (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu).

Kao i u slučaju kadmijuma, posmatrajući najviše zabeležene koncentracije antimona, uočava se trend rasta iz pre-industrijske zone istraživanja ka srednjem toku reke sa blagim opadanjem krećući se ka severnom sektoru područja istraživanja. Pseudo-ukupne koncentracije Sb kretale su se u opsegu od 2,12 do 25,6 mg kg⁻¹ ($Md = 5,43 \text{ mg kg}^{-1}$), prekoračujući nekorigovanu remedijacionu vrednost (15,0 mg kg⁻¹) na ukupno pet mernih mesta (s5, s6, s10, s13, s22) u srednjem toku reke Ibar (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu).

U analiziranom zemljištu, pseudo-ukupne koncentracije žive nisu prekoračivale remedijacionu vrednost ($7,7 \text{ mg kg}^{-1}$) i kretale su se u opsegu od 0,02 do $4,87 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 0,18 \text{ mg kg}^{-1}$). Najviša vrednost koncentracije Hg je zabeležena na mernom mestu s39 u Rudnici, odakle počinje trend opadanja koncentracija ovog metala u poljoprivrednom zemljištu (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu).

Poljoprivredno zemljište područja istraživanja je generalno obogaćeno niklom. Pseudo-ukupne koncentracije Ni prekoračuju remedijacione vrednosti (102 mg kg^{-1}) na ukupno 68 mernih mesta, što čini 87 % uzoraka. Koncentracije Ni su se kretale u opsegu od 49,7 do 3560 mg kg^{-1} ($Md = 201 \text{ mg kg}^{-1}$), sa ekstremno visokim nivoima zabeleženim na mernim mestima s2 (1363 mg kg^{-1}), s4 (2472 mg kg^{-1}), s70 (3564 mg kg^{-1}), s71 (1717 mg kg^{-1}), s72 (1076 mg kg^{-1}) u pre-industrijskoj zoni i na krajnjem severu područja istraživanja. Slično niklu, koncentracije hroma su imale visoke vrednosti u pre-industrijskoj zoni i trend rasta ka severnom sektoru područja istraživanja sa ekstremno visokim vrednostima na istim lokacijama s2 (1274 mg kg^{-1}), s71 (1022 mg kg^{-1}). Generalno, pseudo-ukupne koncentracije Cr su se kretale u opsegu od 24,9 do 1270 mg kg^{-1} ($Md = 113 \text{ mg kg}^{-1}$), prekoračujući remedijacionu vrednost (243 mg kg^{-1}) uglavnom u pre-industrijskoj zoni i u uzorcima zemljišta donjeg toka reke Ibar od Raške do Kraljeva (severni sektor) (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu).

4.3.1. Hemometrijska analiza pseudo-ukupnog sadržaja odabranih elemenata u zemljištu

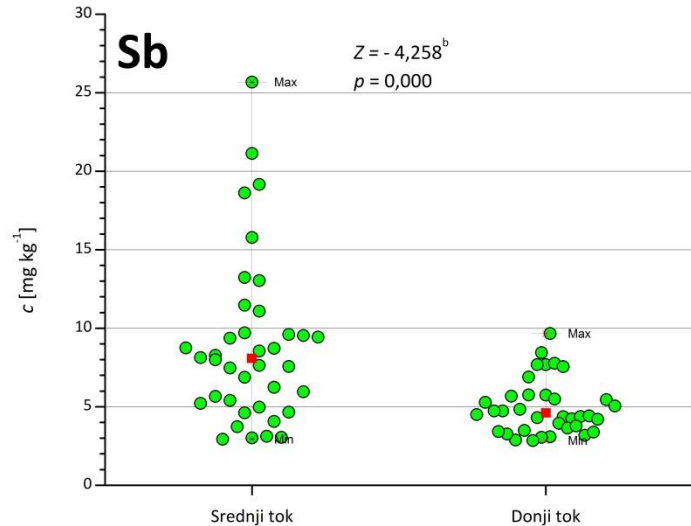
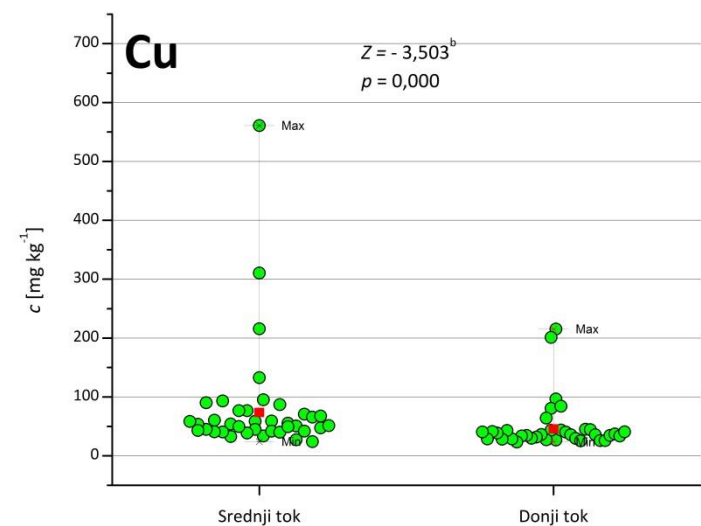
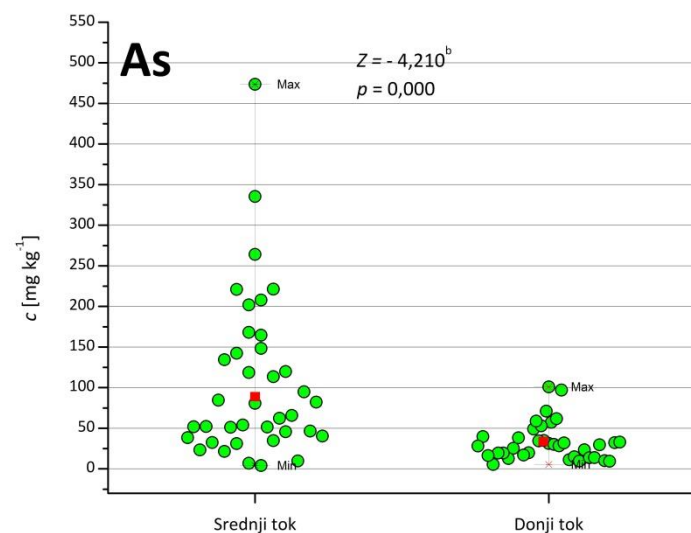
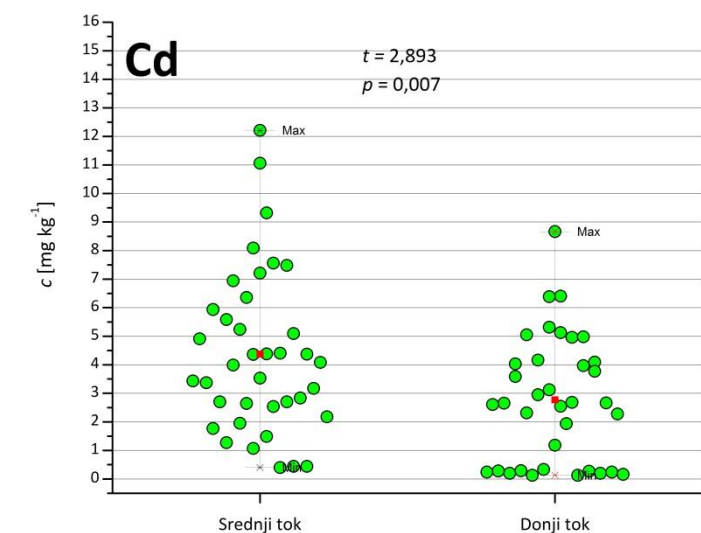
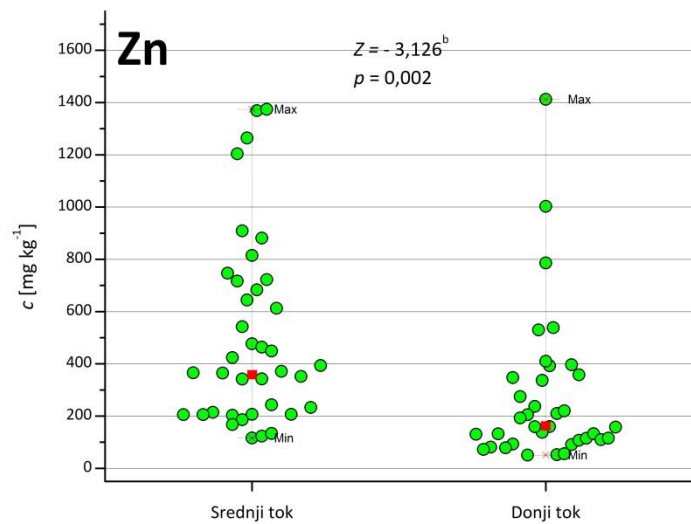
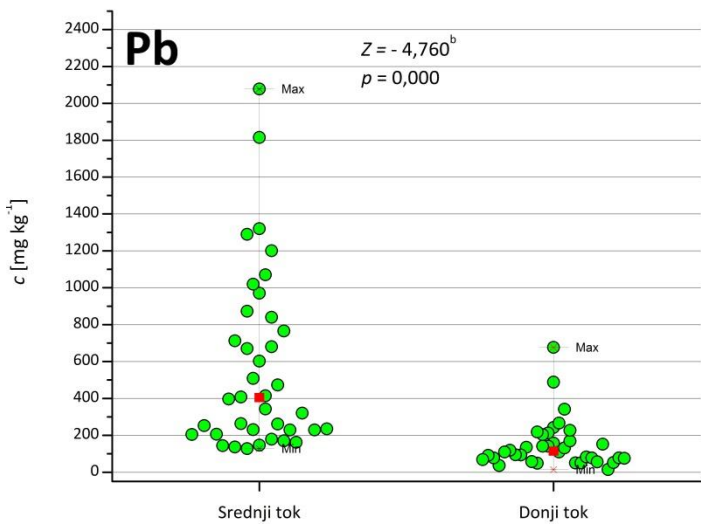
U cilju provere normalnosti raspodele podataka, pseudo-ukupne koncentracije odabranih elemenata u zemljištu testirane su *Kolmogorov-Smirnov*-im testom. Dobijeni rezultati ukazuju, da sem Cd, sve ostale promenljive nemaju normalnu raspodelu podataka, što potvrđuju i vrednosti skjunisa i kurtosisa (Tabela 15.).

Radi poređenja pseudo-ukupnih koncentracija odabranih elemenata u uzorcima zemljišta korišćen je neparametarski *Wilcoxon Signed-Rank* test i parametarski *t*-test za pseudo-ukupne koncentracije kadmijuma na 95 % nivou poverenja. Test statistkom nisu razmatrani podaci za prva četiri merna mesta (s1 – s4) koja pripadaju pre-

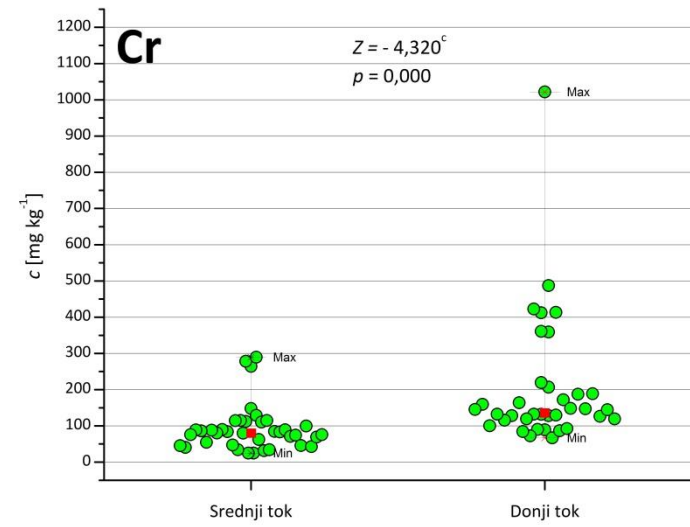
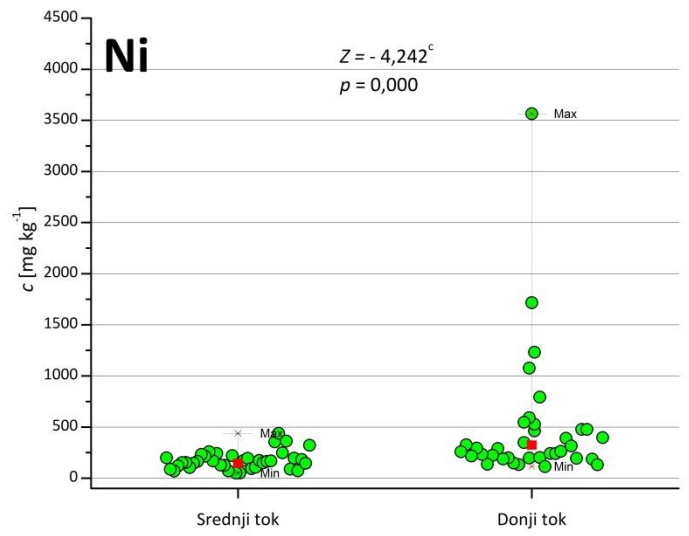
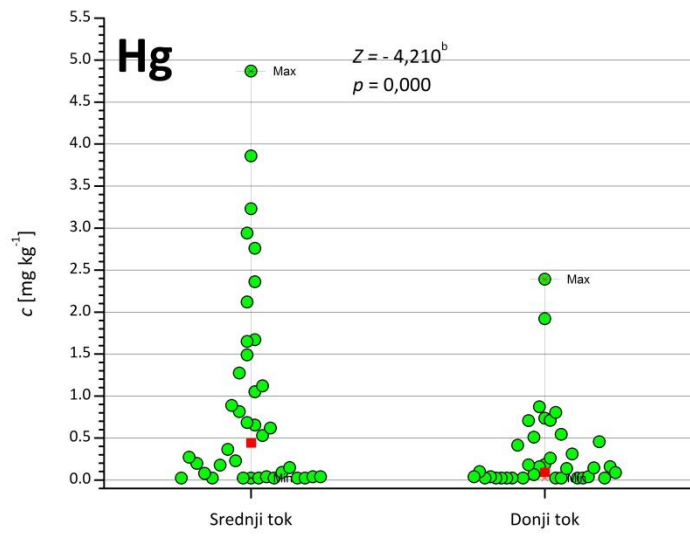
industrijskoj zoni i gornjem toku reke, već su upoređivani rezultati analize uzoraka koji su prikupljeni u srednjem (južni sektor) i donjem (severni sektor) toku reke Ibar. Na slici 17. grafički su prikazane koncentracije analiziranih elemenata podeljene u dve grupe uzoraka. Podaci su prikazani sa vrednostima medijane (crveni kvadratići), minimalnim i maksimalnim vrednostima i vrednostima primenjenog testa sa statističkom značajnošću.

Primenjeni testovi su pokazali da pseudo-ukupne koncentracije svih analiziranih elemenata u zemljištu imaju statistički značajne razlike između uzoraka iz srednjeg i uzoraka iz gornjeg toka reke Ibar. Koncentracije Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb i Hg su značajno više u uzorcima zemljišta srednjeg toka reke u odnosu na donji tok. Medijane izmerenih koncentracija pomenutih elemenata opadale su nizvodno od južnog ka severnom sektoru područja istraživanja i to za Pb: $Md_{\text{srednji tok}} = 402 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 109 \text{ mg kg}^{-1}$; Zn: $Md_{\text{srednji tok}} = 382 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 159 \text{ mg kg}^{-1}$; Cd: $Md_{\text{srednji tok}} = 4,1 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 2,6 \text{ mg kg}^{-1}$; As: $Md_{\text{srednji tok}} = 73 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 30 \text{ mg kg}^{-1}$; Cu: $Md_{\text{srednji tok}} = 54 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 36 \text{ mg kg}^{-1}$; Sb: $Md_{\text{srednji tok}} = 8 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 4,5 \text{ mg kg}^{-1}$; Hg: $Md_{\text{srednji tok}} = 0,45 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 17.). Suprotno tome, koncentracije Ni i Cr značajno su više u uzorcima zemljišta prikupljenim u donjem toku reke, sa porastom vrednosti medijana za Ni: $Md_{\text{srednji tok}} = 163 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 276 \text{ mg kg}^{-1}$ i za Cr: $Md_{\text{srednji tok}} = 82 \text{ mg kg}^{-1}$ na $Md_{\text{donji tok}} = 138 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 17.).

Poredeći srednje vrednosti koncentracija analiziranih elemenata u odnosu na remedijacione vrednosti, primenom *One Sample* t-testa, u uzorcima zemljišta iz srednjeg toka reke uočene su značajno više koncentracije olova ($\bar{x} = 557 \text{ mg kg}^{-1}$, $t = 2,44$; $p < 0,05$), arsena ($\bar{x} = 108 \text{ mg kg}^{-1}$, $t = 4,36$; $p < 0,001$), dok su koncentracije nikla bile značajno više i u uzorcima zemljišta srednjeg ($\bar{x} = 173 \text{ mg kg}^{-1}$, $t = 4,96$; $p < 0,001$) i u uzorcima zemljišta donjeg toka reke ($\bar{x} = 481 \text{ mg kg}^{-1}$, $t = 3,63$; $p < 0,001$) u odnosu na remedijacionu vrednost. Srednje vrednosti pseudo-ukupnih koncentracija ostalih elemenata su bile ispod remedijacionih vrednosti, sa više ili manje prekoračenja, o čemu je već bilo reči u prethodnom odeljku.



Slika 17. Pseudo-ukupne koncentracije odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu u srednjem ($n = 38$) i donjem ($n = 36$) toku reke Ibar (crveni kvadratići predstavljaju vrednosti medijana)



Slika 17. Nastavak

4.3.1.1. Korelaciona analiza

U cilju definisanja afiniteta između analiziranih elemenata u uzorcima poljoprivrednog zemljišta srednjeg i donjeg toka reke Ibar i razumevanja njihovog porekla, izvora i ponašanja (Dragović *et al.*, 2008; Cai *et al.*, 2015; Chai *et al.*, 2015) sprovedena je neparametarska Spearman-ova korelaciona analiza na originalnom setu podataka (Tabela 16.).

Tabela 16. Spearman-ova korelaciona matrica pseudo-ukupnog sadržaja odabranih elementa u zemljištu ($n = 78$)

Elementi	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Sb	Hg	Ni	Cr
Pb	1								
Zn	0,750**	1							
Cd	0,623**	0,733**	1						
As	0,698**	0,774**	0,539**	1					
Cu	0,461**	0,666**	0,525**	0,425**	1				
Sb	0,730**	0,650**	0,740**	0,679**	0,490**	1			
Hg	0,371**	0,270*	0,325**	0,250*	0,184	0,248*	1		
Ni	-0,388**	-0,064	0,139	-0,307**	0,078	-0,173	-0,021	1	
Cr	-0,355**	-0,193	0,146	-0,352**	-0,255*	-0,117	0,105	0,797**	1

* korelacija je značajna na nivou 0,05; ** korelacija je značajna na nivou 0,001.

Posmatrajući tabelu 16. mogu se uočiti značajne korelacije između većine parova elemenata. Visoke vrednosti korelacionih koeficijenata (r) od 0,650 do 0,750, sa statističkom značajnošću od $p < 0,001$, zabeležene su između Pb, Zn, Cd, As, Cu i Sb. Jake korelacije između ovih elemenata su u saglasnosti sa njihovim geohemijskim afinitetom, imajući u vidu da se Cd, As, Cu i Sb u prirodi javljaju sa Pb/Zn sulfidnim rudama, galenitom (PbS) i sfaleritom (ZnS), koje su eksploatisane i prerađivane na području istraživanja. Pored galenita i sfalerita, kao osnovnih minerala, u Pb/Zn polimetalnim rudama prisutni su i minerali bakra, tako da se njegova značajna korelacija sa olovom i cinkom može objasniti prisustvom u obliku halkopirita (CuFeS_2), halkocita (Cu_2S) i kovelita (CuS). U toku rafinacije olova bakar se izdvaja u obliku oksidne i bakarne prašine, koje se dalje prerađuju u cilju dobijanja tržišnog olovno-bakarnog kamena. Visoke korelacije između As – Sb ($r = 0,679$; $p < 0,001$), Sb – Zn ($r =$

0,650; $p < 0,001$), Sb – Pb ($r = 0,730$; $p < 0,001$), As – Zn ($r = 0,774$; $p < 0,001$) i As – Pb ($r = 0,698$; $p < 0,001$) mogu se objasniti prisustvom arsena i antimona u sirovom olovu (Tabela 16.). Ovi elementi se tokom rafinacije olova izdvajaju u alkalni šliker, rastop ili prašinu i dalje se prerađuju uz dobijanje sirovog olova, koje se vraća na rafinaciju i Pb/Sb legure (koristi se u proizvodnji akumulatora), uz generisanje šljake koja se u ovom slučaju definitivno odlaže i skladišti na aluvijalnom zemljištu reke Ibar. Kadmijum se kao sporedni produkt javlja u flotaciji rude cinka i rafinaciji cinka iz sulfidnih koncentrata, što objašnjava visoke korelacije Cd – Zn ($r = 0,733$; $p < 0,001$) i Cd – Pb ($r = 0,623$; $p < 0,001$) (Tabela 16.). Zabeležene korelacije pseudo-ukupnih koncentracija u zemljištu nedvosmisleno ukazuju na zajedničko poreklo ovih elemenata, dok se rudarsko-topioničarske aktivnosti i odlaganje industrijskog otpada mogu identifikovati kao izvori zagađenja poljoprivrednog zemljišta pomenutim elementima. Slične veze između elemenata pronađene su i u drugim Pb/Zn industrijskim područjima (Anju i Banerjee, 2012; Liu *et al.*, 2013a)

Pored toga, pronađena je jaka Ni – Cr veza ($r = 0,623$; $p < 0,001$), kao i značajna negativna korelacija Ni i Cr sa Pb, As, Cu, ukazujući na nezavisno poreklo ova dva metala u zemljištu u odnosu na Pb/Zn industrijsku proizvodnju (Tabela 16.). Slične korelacije su pronađene i u drugim industrijskim područjima, npr. u Pb/Zn industrijskom području provincije Junan na jugozapadu Kine (Li *et al.*, 2015), severu Francuske (Sterckeman *et al.*, 2002), itd. Imajući u vidu da su pedogenetski procesi glavni faktori koji kontrolišu količinu i raspodelu Ni i Cr u zemljištu (Micó *et al.*, 2006), na osnovu jakih korelacija i generalno visokih koncentracija u analiziranom zemljištu, moglo bi se reći da ova dva metala imaju litogeno poreklo, na primer iz procesa kao što su ispiranje i erozija ofeolitnih i serpentinitnih stena iz perioda Jure i Krede, neogenskih klastita i paleogenskih naslaga fliša koji su bogate ovim metalima (Cai *et al.*, 2015; Šajn *et al.*, 2013). Generalno, antropogeno prisustvo Ni i Cr u zemljištu iz veštačkih i prirodnih đubriva je manje od prirodnih koncentracija ovih elemenata koje su već prisutne u zemljištu (Facchinelli *et al.*, 2001).

4.3.1.2. Analiza glavnih komponenti (Principal Component Analysis)

Osnovni cilj primene analize glavnih komponenti (PCA) je redukcija višedimenzionog prostora uzorak/promenljiva, radi opisa posmatranog sistema pomoću manjeg broja promenljivih koje nisu u međusobnoj korelaciji, a koje se nazivaju glavne komponente (PC) (Živojinović, 2013). U ovom odeljku, PCA je primenjena na logaritmovanoj matrici koja se sastoji od pseudo-ukupnih koncentracija 9 elemenata (promenljive) i 78 mernih mesta (uzorak). Primenom PCA izvršena je redukcija podataka transformacijom u ortogonalne komponente koje su linearna kombinacija originalnih promenljivih. Prethodno, matrica podataka testirana je u cilju definisanja normalnosti raspodele *Kolmogorov-Smirnov*-ovim testom i u cilju otklanjanja ekstremnih vrednosti (*outliers*) iz seta podataka primenom *Grubb*-ovog testa (Grubb, 1969). Analizom logaritmovanih vrednosti, utvrđeno je da podaci podležu *log*-normalnoj raspodeli, tako da su u daljoj analizi korišćeni podaci nakon logaritmovanja.

Pre dalje analize, radi procene opravdanosti primene PCA, ispitana je i procenjena podobnost podataka. Analizom korelacione matrice (Tabela 17.) može se uočiti dosta visokih korelacionih koeficijenata sa visokom statističkom značajnošću. KMO pokazatelj (*Kajzer-Mejer-Olkin*) ima vrednost 0,672, što je iznad preporučene vrednosti od 0,6 (Kaiser, 1960). *Bartlett*-ov test sferičnosti (Bartlett, 1954) dostigao je statističku značajnost od $p < 0,001$, što ukazuje na podobnost korelacione matrice za primenu PCA (Tabela 18.).

Tabela 17. Pearson-ova matrica koeficijenta linearne korelacije

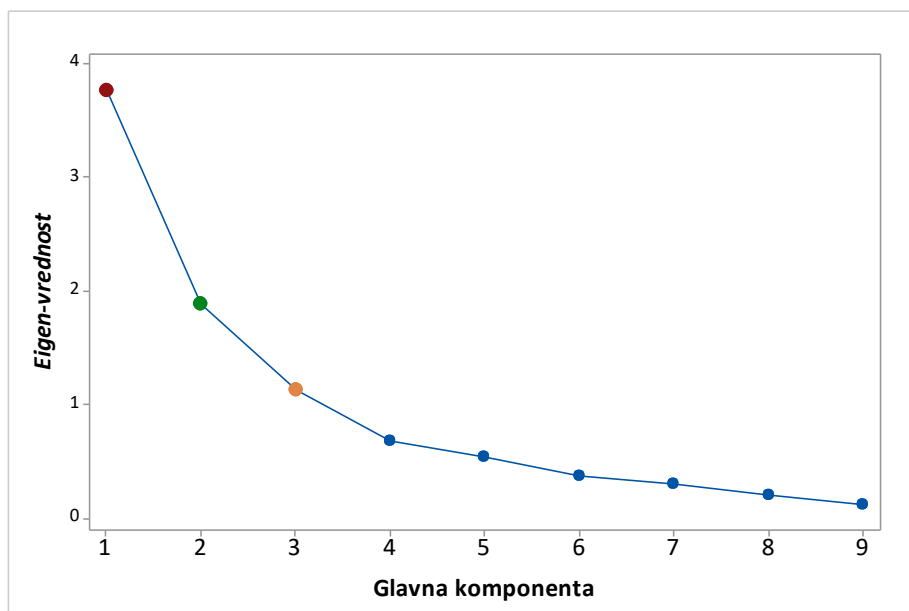
Elementi	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Sb	Hg	Ni	Cr
Pb	1								
Zn	0,729**	1							
Cd	0,480**	0,641**	1						
As	0,620**	0,697**	0,449**	1					
Cu	0,252*	0,527**	0,405**	0,197*	1				
Sb	0,622**	0,545**	0,630**	0,547**	0,228*	1			
Hg	0,346**	0,260*	0,337**	0,231*	-0,008	0,263*	1		
Ni	-0,286*	0,001	0,128	-0,227*	0,132	-0,121	0,064	1	
Cr	-0,273*	-0,104	0,106	-0,245*	-0,158	0,030	0,187	0,695	1

* korelacija je značajna na nivou 0,05; ** korelacija je značajna na nivou 0,001.

Tabela 18. *Kajzer-Majer-Olkin-ova mera adekvatnosti uzorkovanja i Bartlett-ov test sferičnosti*

KMO		0,672
<i>Bartlett-ov test sferičnosti</i>	Hi-Kvadrat	353
	Stepeni slobode (df)	36
	Značajnost (p)	0,000

Primenom PCA, prema *Cattell*-ovom kriterijumu dijagrama prevoja (kriterijum *scree* testa), utvrđeno je da bi dve značajne komponente trebalo da se zadrže i koriste u daljim razmatranjima (Slika 18.). Ovim dvokomponentnim rešenjem objašnjeno je ukupno 62,7 % varijanse, uz doprinos prve komponente (PC 1) od 41,8 % i druge (PC 2) od 20,9 %. Iako je *Cattell*-ovim kriterijumom objašnjen veći deo od ukupne varijanse, ovaj kriterijum je odbačen i usvojen je *Kaiser*-ov kriterijum, imajući u vidu da su njime zadržane ukupno tri glavne komponente koje objašnjavaju preko 75 % ukupne varijanse, čime je zadovoljen i treći, *Morrison*-ov kriterijum, prema kom glavne komponente treba da uključe minimum 75 % informacija (varijanse) (Dražević, 2009). Prema *Kaiser*-ovom kriterijumu samo prve tri komponente su zadržane dok su ostale sa *eigen*-vrednostima manjim od 1 odbačene (Tabela 19.).



Slika 18. Grafički predstavljene *eigen*-vrednosti glavnih komponenti – dijagram prevoja (*Scree plot*)

Tabela 19. Rezultati PCA za pseudo-ukupne koncentracije analiziranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu

Glavna komponenta	Inicijalne svojstvene vrednosti (<i>eigen</i> -vrednosti)			Ekstrakcione sume kvadratnih opterećenja		
	Ukupno	% Varijanse	Kumulativni %	Ukupno	% Varijanse	Kumulativni %
1	3,76	41,8	41,8	3,76	41,8	41,8
2	1,88	20,9	62,7	1,88	20,9	62,7
3	1,12	12,5	75,3	1,12	12,5	75,3
4	0,686	7,62	82,9			
5	0,537	5,96	88,9			
6	0,368	4,08	93,0			
7	0,302	3,35	96,3			
8	0,211	2,35	98,7			
9	0,116	1,28	100			

U tabeli 20. su navedene vrednosti komunaliteta (engl. *Communalities*) za sve promenljive. Komunalitet predstavlja udeo varijanse određene izvorne promenljive u ukupnoj varijansi (sumi varijansi svih promenljivih u analizi) koji je objašnjen izdvojenim komponentama.

Tabela 20. Početno određivanje glavnih komponenti sa vrednostima faktorskih opterećenja i komunalitetima

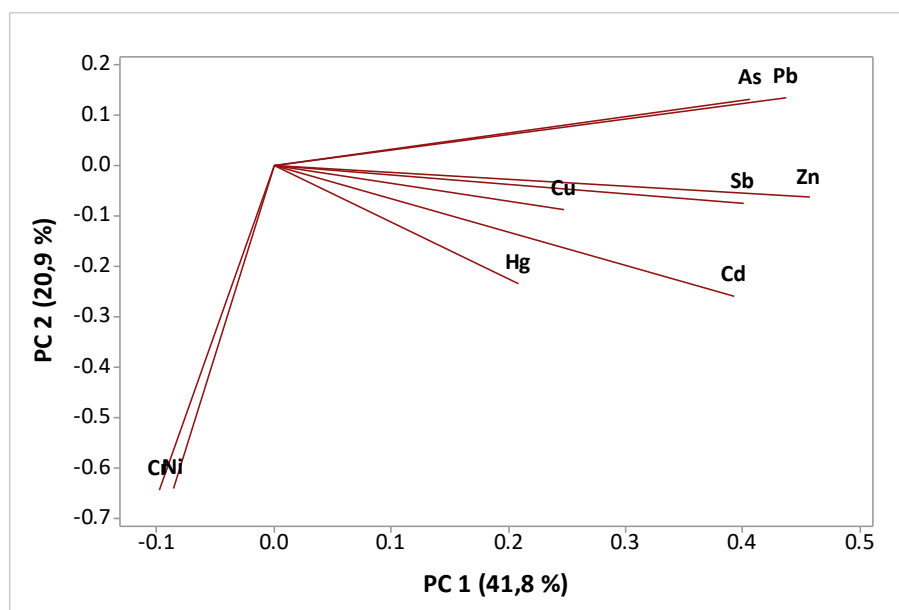
Element	Komponenta			Komunaliteti	
	PC 1	PC 2	PC 3	Inicijalne	Ekstrakcione
Pb	0,847	-0,186	-0,160	1,00	0,778
Zn	0,887	0,088	0,199	1,00	0,835
Cd	0,761	0,355	0,071	1,00	0,711
Ni	-0,167	0,880	0,223	1,00	0,852
Cr	-0,191	0,883	-0,192	1,00	0,853
Cu	0,479	0,119	0,758	1,00	0,819
As	0,789	-0,179	-0,108	1,00	0,666
Hg	0,404	0,321	-0,597	1,00	0,622
Sb	0,777	0,102	-0,170	1,00	0,644
<i>Eigen</i> -vrednost	3,76	1,88	1,12	9,00	6,78
% Varijanse	41,8	20,9	12,5	100	75,3

Kolona „Inicijalne” pokazuje izvorne varijanse parametara, tako da suma te kolone daje generalizovanu varijansu, dok kolona „Ekstrakcione” pokazuje varijanse elemenata po

komponentama; visoka vrednost znači da određena izdvojena komponenta dobro reprezentuje originalnu promenljivu (Živojinović, 2013). Može se uočiti da su komunaliteti za Pb, Zn, Cd, Ni, Cr, Cu veći od 0,7 što ukazuje da izdvojene komponente dobro predstavljaju originalne promenljive.

Posmatrajući faktorska opterećenja (engl. *Factor Loadings*) prikazana u tabeli 20. može se uočiti koja promenljiva najbolje opisuje odgovarajuću glavnu komponentu, odnosno nosi najviše informacija. U slučaju PC 1 tu spadaju elementi: Pb, Zn, Cd, As Sb, dok je Hg opisuje u manjoj meri. Drugoj komponenti pripadaju Ni i Cr, dok PC 3 najviše opisuje Cu, koji je takođe prisutan u PC 1.

Grafičkim predstavljanjem faktorskih opterećenja osnovnih promenljivih za prve dve komponente jasno se uočavaju njihove međuzavisnosti (Slika 19.). Ovaj dijagram ukazuje na sličnosti i veze između dobijenih koncentracija odabranih elemenata u analiziranom zemljištu.



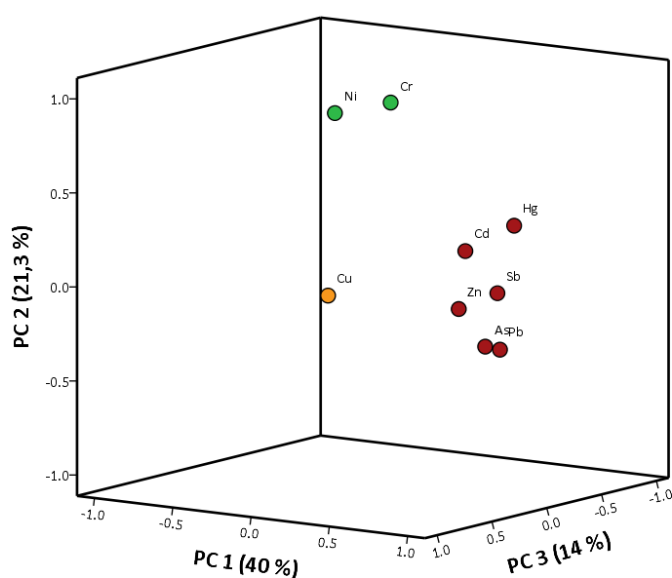
Slika 19. Dijagram faktorskih opterećenja elemenata prve dve komponente

Kako bi se dobio bolji uvid u skrivene strukture podataka i kako bi se osiguralo da izdvojene komponente budu nezavisne, korelaciona matrica glavnih komponenti je izdvojena i podvrgnuta ortogonalnoj *varimax* rotaciji. Na ovaj način, originalne promenljive jasnije učestvuju u izdvojenim glavnim komponentama (varimaks

faktorima). Posmatrajući koeficijente opterećenja promenljivih nakon *varimax* rotacije (Tabela 21.) može se uočiti da u PC 1 Hg učestvuje jasnije sa opterećenjem od 0,564, takođe nakon *varimax* rotacije Cu ima veće opterećenje u PC 3. Grafička interpretacija promenljivih nakon *varimax* rotacije je predstavljena slikom 20.

Tabela 21. *Varimax* rotirana matrica glavnih komponenti sa vrednostima faktorskih opterećenja i komunalitetima

Element	Komponenta			Komunaliteti	
	PC 1	PC 2	PC 3	Inicijalne	Ekstrakcione
Pb	0,832	-0,293	0,028	1,00	0,778
Zn	0,824	-0,025	0,393	1,00	0,835
Cd	0,764	0,256	0,248	1,00	0,711
Ni	-0,101	0,895	0,202	1,00	0,852
Cr	-0,031	0,899	-0,207	1,00	0,853
Cu	0,308	0,060	0,849	1,00	0,819
As	0,764	-0,279	0,066	1,00	0,666
Hg	0,564	0,265	-0,484	1,00	0,622
Sb	0,802	0,001	0,009	1,00	0,644
<i>Eigen</i> -vrednost	3,61	1,91	1,26	9,00	6,77
% Varijanse	40,0	21,3	14,0	100	75,3



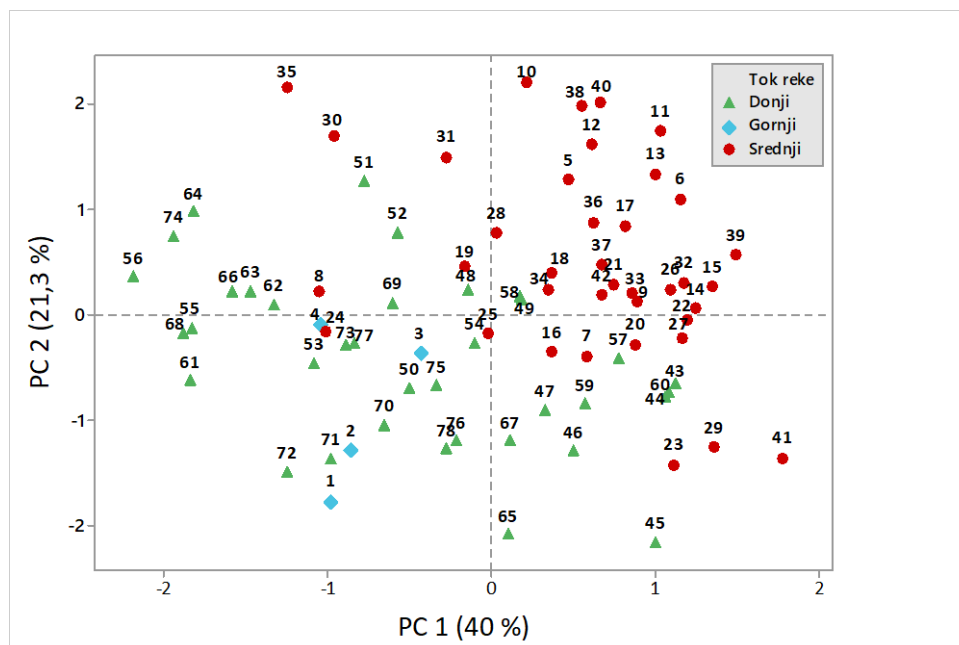
Slika 20. Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja (*Factor Loading*) u prostoru

Nakon *varimax* rotacije, PC 1 objašnjava 40 % ukupne varijanse, ukazujući da je ovaj faktor definisan potencijalno toksičnim elementima sa visokim opterećenjima u nizu: Pb (0,832) > Zn (0,824) > Sb (0,802) > Cd (0,764) = As (0,764) > Hg (0,564). Povezanost ovih elemenata je očigledna i ukazuje na to da nose iste informacije. Imajući u vidu da Cd, As, Sb i Hg koegzistiraju sa Pb/Zn rudama, kao i da se emituju pri rudarsko-topioničarskim aktivnostima, ova komponenta (*varimax* faktor) bi se mogla definisati kao „antropogeni faktor” identifikujući Pb/Zn industrijsku proizvodnju i deponovanje industrijskog otpada kao glavni izvor ovih elemenata u poljoprivrednom zemljištu. Zaključci koji su izvedeni na osnovu izdvojenih glavnih komponenti nakon ortogonalne rotacije i jasnim definisanjem žive kao elementa antropogenog porekla u zemljištu su u potpunosti saglasni sa korelacionom analizom, kako sirovih (Tabela 16.) tako i *log*-normalnih (Tabela 17.) podataka.

Drugi *varimax* faktor (PC 2) objašnjava 21 % ukupne varijanse sa visokim faktorskim opterećenjem Ni (0,895) i Cr (0,899). Imajući u vidu da se litogeni Ni i Cr obično javljaju zajedno u primarnim mineralima zemljišta (Cai *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2015) ovaj faktor se može definisati kao „faktor primarnih minerala zemljišta”. Treću glavnu komponentu (PC 3) koja posle *varimax* rotacije objašnjava 14 % ukupne varijanse svojim visokim opterećenjem od 0,849 određuje uglavnom Cu (Tabela 21.). Imajući u vidu značajno više koncentracije bakra u uzorcima zemljišta u južnom (industrijskom) delu područja istraživanja, kao i to da se pojavljuje kao sporedni produkt u metalurgiji olova i cinka, ovaj faktor ukazuje na njegovo antropogeno poreklo iz industrijskih izvora u poljoprivrednom zemljištu. Pored toga, Cu ima faktorsko opterećenje od 0,308 u PC 1, kao i Zn od 0,393 u PC 3, što potvrđuje karakterisanje PC 3 još jednim „antropogenim faktorom”.

Vrednosti koje predstavljaju uzorke u prostoru, koji su definisani od strane glavnih komponenti, predstavljaju komponentne rezultate – skorove. Veza između pojedinih uzoraka, odnosno mernih mesta ($n = 78$) može se vizuelizovati formiranjem dijagrama skorova jedne u odnosu na drugu glavnu komponentu. Vrednosti skorova, odnosno njihova uzajamna projekcija (Slika 21.) koje prikazuju pozicije mernih mesta u

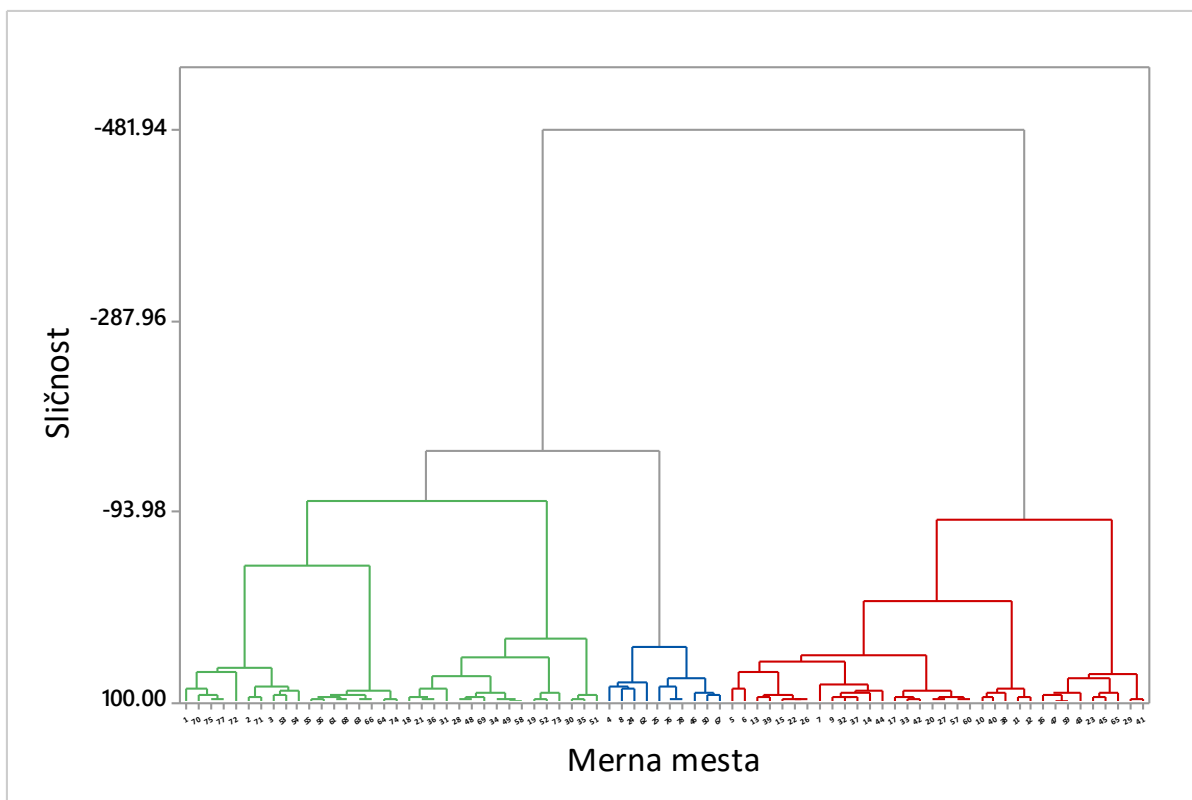
koordinatnom sistemu prve dve glavne komponente ukazuju na to da je PC 1 jasno izdvojila većinu mernih mesta lociranih u srednjem toku reke Ibar kao merna mesta koja su pod antropogenim uticajem.



Slika 21. Dijagram skorova prve dve komponente

4.3.1.3. Analiza grupisanja (Cluster Analysis)

Hijerarhijska klaster analiza (HCA) primenjena je radi povezivanja vrednosti pseudo-ukupnih koncentracija elemenata u zemljištu na različitim lokacijama, pri čemu je set multivarijantnih podataka preveden u klasterne radi lakšeg sagledavanja dobijenih rezultata. Ovom metodom se pretpostavlja da su informacije o strukturi grupa sadržane u podacima, ali i da određeni objekat (merno mesto), odnosno promenljiva (element), ne pripada samo jednoj grupi, već može biti deo dve ili više grupa. Primenjena je hijerarhijska metoda grupisanja standardizovanih varijabli u klasterne primenom *Ward-ove* metode, i kvadrata *Euclidean-ove* razdaljine kao mere bliskosti između uzoraka. Dobijeni dendrogram, kojim su grupisani analizirani uzorci zemljišta u grupe, tzv. klasterne predstavljen je na slici 22.



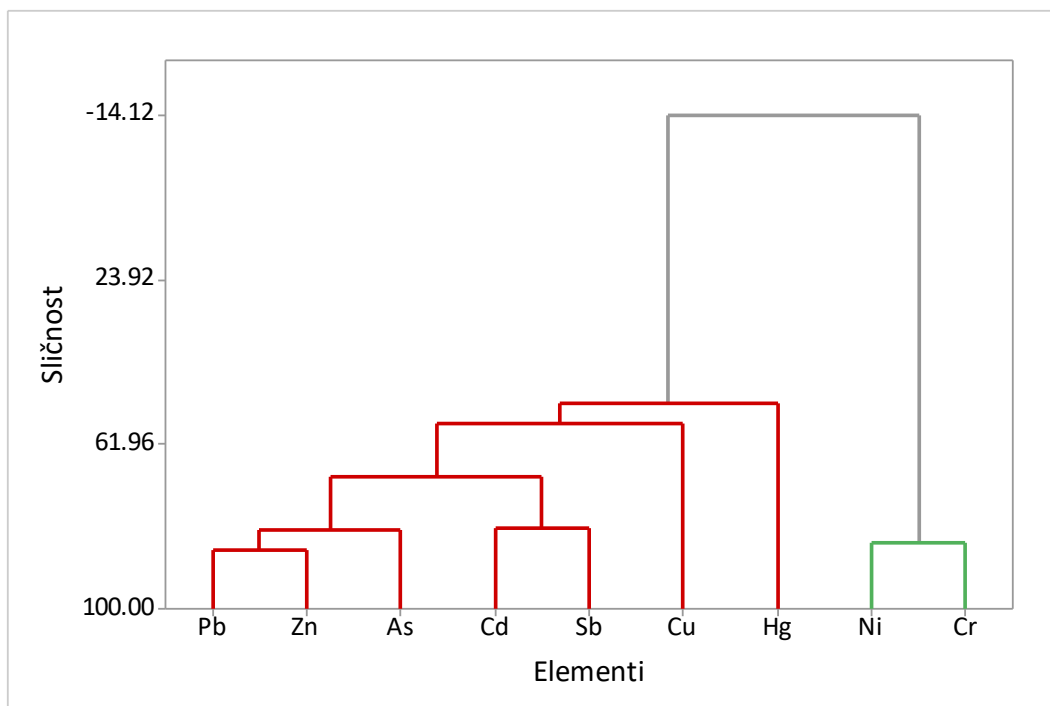
Slika 22. HCA Dendrogram za elemente u uzorcima zemljišta po mernim mestima primenom *Ward Linkage* metode

Dendrogram dobijen primenom HCA ukazuje da se sva merna mesta mogu grupisati u tri klastera. Klaster 1 (zeleni) se uglavnom sastoji od mernih mesta koja su locirana u severnom sektoru područja istraživanja gde se ne odvija Pb/Zn industrijska proizvodnja (Slika 22.). Ovaj sektor obuhvata merna mesta poljoprivrednog zemljišta koja su locirana u donjem toku reke Ibar od Raške do Kraljeva. Pored toga, klaster 1 obuhvata i merna mesta (s1 – s3) koja su locirana u pre-industrijskoj zoni područja istraživanja. Klaster 1 karakterišu merna mesta koja imaju vrednosti medijane za Pb ($Md = 102 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn ($Md = 132 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($Md = 1,80 \text{ mg kg}^{-1}$), As ($Md = 25,8 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($Md = 34,9 \text{ mg kg}^{-1}$) i Sb ($Md = 4,10 \text{ mg kg}^{-1}$), kao i merna mesta srednjeg toka reke (južni-industrijski sektor) u kojima su pronađene niže koncentracija ovih elemenata u odnosu na ostala merna mesta pomenutog toka (s18, s19, s21, s28, s30, s31, s34, s35, s36) (Slika 22., Slika P1. u Prilogu).

Klaster 2 (plavi) je takođe okarakterisan mernim mestima sa relativno niskim koncentracijama Pb ($Md = 114 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn ($Md = 352 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($Md = 2,60 \text{ mg kg}^{-1}$), As ($Md = 30,3 \text{ mg kg}^{-1}$), Sb ($Md = 4,50 \text{ mg kg}^{-1}$), Hg ($Md = 0,080 \text{ mg kg}^{-1}$) i mernim mestima koja karakterišu najviše vrednosti medijane Ni i Cr u odnosu na merna mesta izdvojena ostalim klasterima: $Md = 418 \text{ mg kg}^{-1}$ za Ni i $Md = 128 \text{ mg kg}^{-1}$ za Cr. Interesantno je da ovaj klaster, koji obuhvata ukupno 10 mernih mesta, sadrži merna mesta sa najvišim koncentracijama Cu ($Md = 208 \text{ mg kg}^{-1}$). Posmatrano u odnosu na tok reke, klaster 2 se ne može definisati prostorno, već isključivo po mernim mestima koja sadrže visoke koncentracije Cu, Ni i Cr.

Klaster III (crveni), koji obuhvata ukupno 34 merna mesta, definisan je lokacijama koje se prostorno uglavnom nalaze u srednjem toku reke i na početku donjeg toka (merna mesta nizvodno od flotacijskih deponija u Rudnici). Na ovim mernim mestima pronađene su generalno najviše pseudo-ukupne koncentracije: Pb ($Md = 498 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn ($Md = 456 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($Md = 5,00 \text{ mg kg}^{-1}$), As ($Md = 88,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Sb ($Md = 8,60 \text{ mg kg}^{-1}$) i Hg ($Md = 0,500 \text{ mg kg}^{-1}$). Merna mesta obuhvaćena ovim klasterom, koja geografski pripadaju donjem toku reke (s57, s59, s60, s65), definišu relativno više koncentracije pomenutih elemenata u odnosu na prosek tog sektora područja istraživanja (Slika 22., Slika P1. u Prilogu).

Dendrogram formiran u odnosu na promenljive (analizirane elemente), dobijen primenom HCA prikazan je na slici 23. Dendrogram sadrži jedan klaster sačinjen od dva pod-klastera: prvi pod-klaster sadrži Pb, Zn, As, Cd, Sb, Cu i Hg, dok drugi pod-klaster sadrži Ni i Cr. Rezultati dobijeni primenom HCA su u saglasnosti sa rezultatima PCA (Slika 20.) i korelacione analize (Tabela 16.). Nikal i hrom imaju visoka faktorska opterećenja u PC 2 i jake pozitivne korelacije, ukazujući na nezavisno poreklo u odnosu na ostale analizirane elemente. Sa druge strane, sličnost između Pb, Zn, As, Cd, Sb, Cu i Hg ukazuje na njihovo zajedničko poreklo u analiziranom zemljištu uzrokovano Pb/Zn industrijskom proizvodnjom i odlaganjem industrijskog otpada na aluvijalnom zemljištu područja istraživanja, a mahom u delu srednjeg toka reke Ibar od Kosovske Mitrovice do Raške.



Slika 23. HCA dendrogram povezanosti elemenata u uzorcima zemljišta

4.3.2. Procena zagađenja i rizika

4.3.2.1. Indeks geoakumulacije (I_{geo})

U svrhu procene zagađenja poljoprivrednog zemljišta analiziranim elementima primenjen je Muller-ov indeks geoakumulacije (I_{geo}) (Muller, 1969). Na slici 24. prikazane su I_{geo} vrednosti izračunate za svako merno mesto područja istraživanja, po analiziranim elementima, u odnosu na klasifikaciju zagađenja.

Geoakumulacioni indeks olova (I_{geo} Pb) ukazuje da se uzorci poljoprivrednog zemljišta srednjeg toka reke mogu svrstati u klase 2 i 3 i pripadaju rangu zemljišta koje je umereno do umereno/veoma zagađeno ovim metalom. Nasuprot tome, prema I_{geo} Pb vrednostima zemljišta donjeg toka reke, samo se početno merno mesto donjeg toka reke (s43) može svrstati u klasu 3, dok I_{geo} Pb ostalih mernih mesta ovog toka ukazuju da je poljoprivredno zemljište nezagađeno do umereno zagađeno olovom (Slika 24/Pb).

Na osnovu I_{geo} Zn vrednosti, uzorci poljoprivrednog zemljišta srednjeg toka reke generalno se mogu svrstati u klase 1 i 2 (nezagađeno/umereno zagađeno do umereno zagađeno) sa nekoliko mernih mesta koja dostižu klasu 3, sa jasnom tendencijom opadanja nivoa zagađenja u donjem toku reke. U donjem toku reke, I_{geo} Zn vrednosti ukazuju da uzorci poljoprivrednog zemljišta uglavnom pripadaju klasi 0 i klasi 1, odnosno da nisu zagađena ovim metalom, sa par slučajeva umerenog zagađenja (Slika 24/Zn). Treba istaći da se uzorci poljoprivrednog zemljišta sa prva četiri merna mesta (s1 – s4), koja se geografski nalaze u pre-industrijskoj zoni, prema I_{geo} vrednostima klasifikuju kao nezagađeno zemljište, kako olovom tako i cinkom.

U slučaju kadmijuma, I_{geo} vrednosti se uglavnom kreću u opsegu koji pripada klasama 2 i 3 zemljišta, odnosno zemljište područja istraživanja je umereno do umereno/veoma zagađeno ovim elementom. Na devet mernih mesta srednjeg toka reke, I_{geo} Cd vrednosti prelaze u klasu 4 (veoma zagađeno zemljište), sa tendencijom opadanja zagađenja i češće pojave nezagađenih uzoraka zemljišta u donjem toku reke Ibar (Slika 24/Cd).

Kao i u slučaju olova i cinka, I_{geo} As vrednosti klasifikuju uzorke poljoprivrednog zemljišta pre-industrijske zone (s1 – s4) kao nezagađeno ovim elementom. Generalno, zemljište srednjeg toka se ne može svrstati u neku od I_{geo} klasa. Situacija je takva da su I_{geo} As

vrednosti najviše na mernim mestima u blizini Pb/Zn industrijskih objekata/aktivnosti i deponija i spadaju u klase 3 i 4 (umereno/veoma do veoma zagađeno), dok se na ostalim mernim mestima ovog toka zemljište uglavnom može klasifikovati kao nezagađeno do umereno zagađeno arsenom. Nakon završetka srednjeg toka i prelaska u donji tok reke, uočava se jasan pad zagađenja zemljišta arsenom i na osnovu I_{geo} As vrednosti moglo bi se reći da je zemljište donjeg toka reke Ibar nezagađeno ili nezagađeno/umereno zagađeno arsenom, odnosno da pripada klasama 0 i 1 (Slika 24/As).

Na osnovu I_{geo} Cu vrednosti, poljoprivredno zemljište područja istraživanja pripada klasama 0, 1 i 2, odnosno uglavnom se kreće u rang u nezagađenog do umereno zagađenog zemljišta. Uzorci nezagađenog zemljišta bakrom uglavnom pripadaju donjem toku reke dok na samo nekoliko mernih mesta I_{geo} Cu pripada klasama 3 i 4, odnosno ukazuje na umereno do veoma zagađeno i veoma zagađeno zemljište (Slika 24/Cu).

Posmatrajući I_{geo} Sb vrednosti uočljiv je porast zagađenja zemljišta antimonom iz pre-industrijske ka industrijskoj zoni područja istraživanja, sa daljom tendencijom opadanja ka donjem toku reke. Zemljište srednjeg toka reke je uglavnom nezagađeno do umereno zagađeno antimonom, sa nekoliko mernih mesta u blizini Pb/Zn aktivnosti koje dostižu klasu 3. Za zemljište donjeg toka reke na osnovu I_{geo} Sb vrednosti moglo bi se reći da je nezagađeno, odnosno nezagađeno do umereno zagađeno antimonom (Slika 24/Sb).

Vrednosti geoakumulacionog indeksa žive u poljoprivrednom zemljištu područja istraživanja kreću se u širokom opsegu svrstavajući zemljište između klasa umereno zagađenog do ekstremno zagađenog ovim metalom. I_{geo} Hg prelazi u klasu 6 i karakteriše uzorkovano zemljište ekstremno zagađenim na više mernih mesta, naročito u srednjem toku reke. Na mestima gde I_{geo} vrednosti nedostaju, koncentracija žive u zemljištu je bila ispod granice detekcije i kao takva, ova merna mesta se mogu klasifikovati kao nezagađena živom. Od svih do sada opisanih elemenata, živa, na osnovu I_{geo} vrednosti, predstavlja element koji ozbiljno zagađuje poljoprivredno zemljište područja istraživanja (Slika 24/Hg) bez obzira što, kao što je ranije navedeno, pseudo-ukupne Hg koncentracije nisu prekoračivale remedijacionu vrednost u analiziranom zemljištu (Tabela 15., Slika P1. u Prilogu).

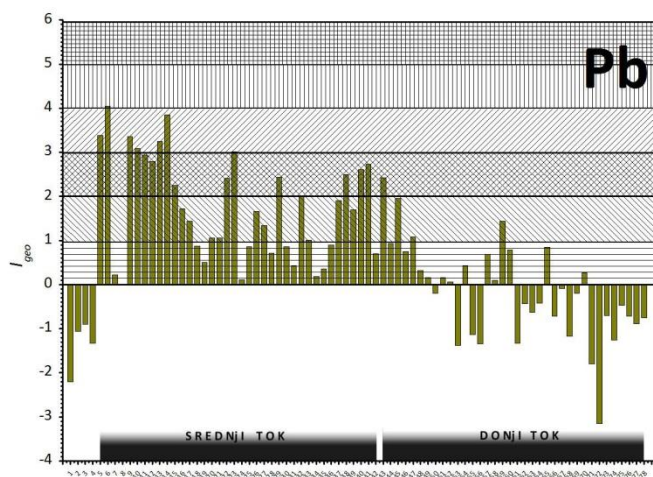
Kao što je ranije navedeno, zemljište područja istraživanja je generalno obogaćeno niklom. Prema I_{geo} Ni vrednostima uzorci zemljišta pre-industrijske zone (s1 – s4) se mogu svrstati u

klase 3, 5 i 6 odnosno zagađenje zemljišta se kreće u rangu umereno/veoma do ekstremnog zagađenja niklom. U srednjem toku reke može se uočiti blagi pad zagađenja, ali se i ovde zemljište može svrstati u rang umereno do umereno/veoma zagađeno niklom, sa nekoliko mernih mesta koja dostižu klasu 4, odnosno veoma zagađeno zemljište. Na osnovu I_{geo} Ni vrednosti donjeg toka reke uočava se tendencija rasta zagađenja gde na par mernih mesta, slično pre-industrijskoj zoni, I_{geo} Ni ukazuje na ekstremno zagađenje zemljišta (klasa 6). Ostali uzorci zemljišta ovog toka reke uglavnom se mogu svrstati u klase 3 i 4, odnosno moglo bi se reći da je na osnovu I_{geo} klasifikacije zemljište donjeg toka reke Ibar umereno/veoma do veoma zagađeno niklom (Slika 24/Ni).

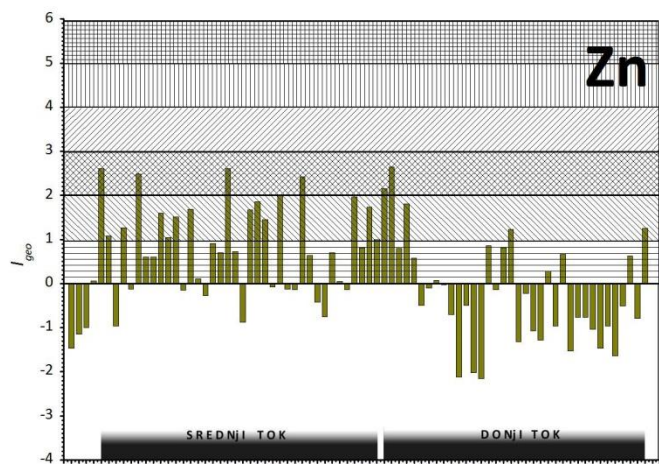
Sličan trend zagađenja primećuje se i kod I_{geo} Cr vrednosti, ali za par klasa niže u odnosu na I_{geo} Ni. Pre-industrijska i post-industrijska zona, odnosno gornji i donji tok reke, su umereno do umereno/veoma zagađene hromom, odnosno zemljište pripada klasama 2 i 3 sa par mernih mesta koja dostižu klasu 5 (veoma do ekstremno zagađenog). U industrijskoj zoni područja istraživanja, odnosno u srednjem toku reke Ibar, zemljište se na osnovu I_{geo} Cr vrednosti može okarakterisati kao nezagađeno do umereno zagađeno i pripada klasama 0, 1 i 2, sa par mernih mesta koja dostižu klasu 3 (umereno do veoma zagađeno zemljište) (Slika 24/Cr). Imajući u vidu da su primenom PCA i HCA nikal i hrom definisani kao „faktor primarnih minerala zemljišta”, odnosno da je njihovo poreklo i prisustvo u zemljištu kontrolisano matičnim supstratom, moglo bi se reći da se trend I_{geo} Ni i Cr vrednosti podudara, ali sa većim vrednostima za nikal.

I_{geo} klasifikacija zemljišta:

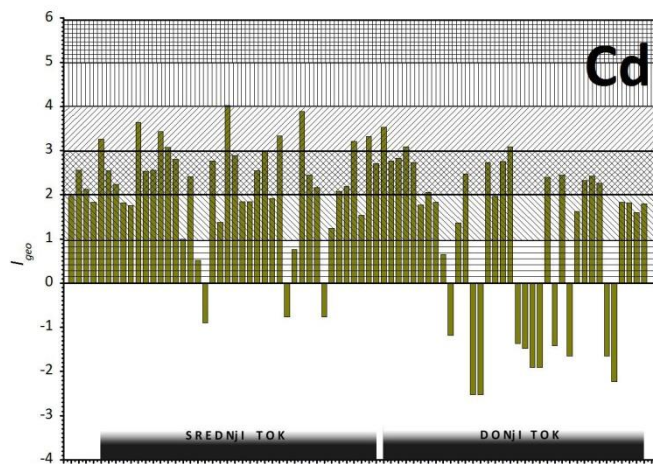
Klasa 6	Ekstremno zagađeno
Klasa 5	Veoma do ekstremno zagađeno
Klasa 4	Veoma zagađeno
Klasa 3	Umereno do veoma zagađeno
Klasa 2	Umereno zagađeno
Klasa 1	Nezagađeno do umereno zagađeno
Klasa 0	Nezagađeno



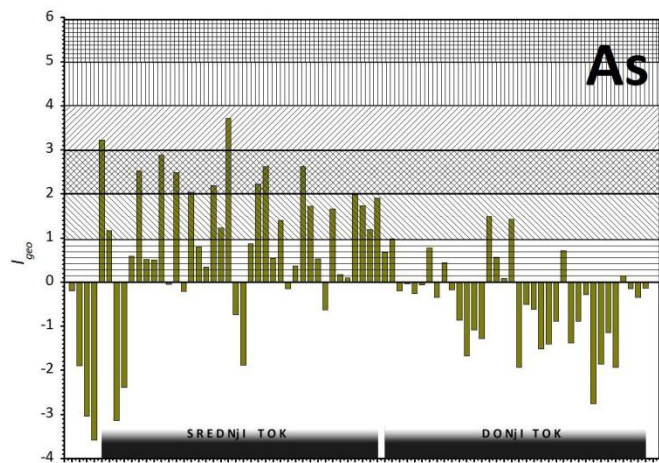
Merna Mesta



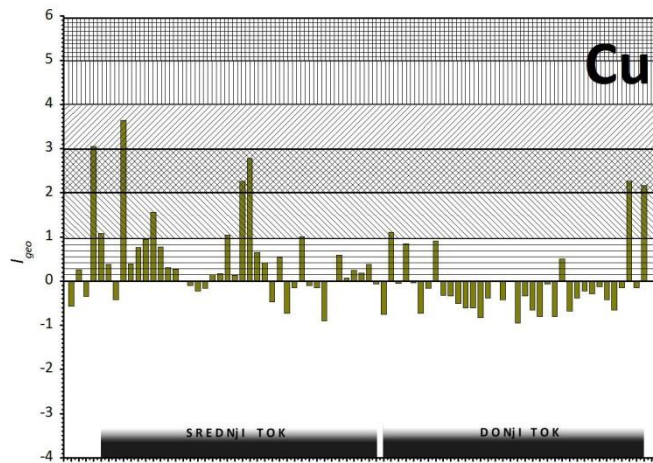
Merna Mesta



Merna Mesta

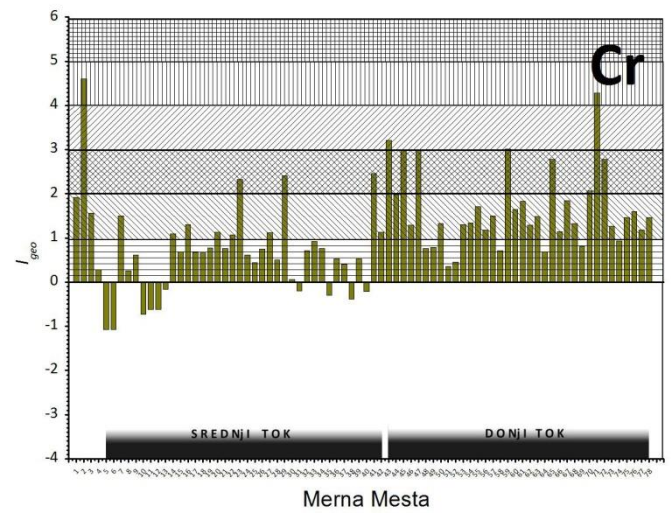
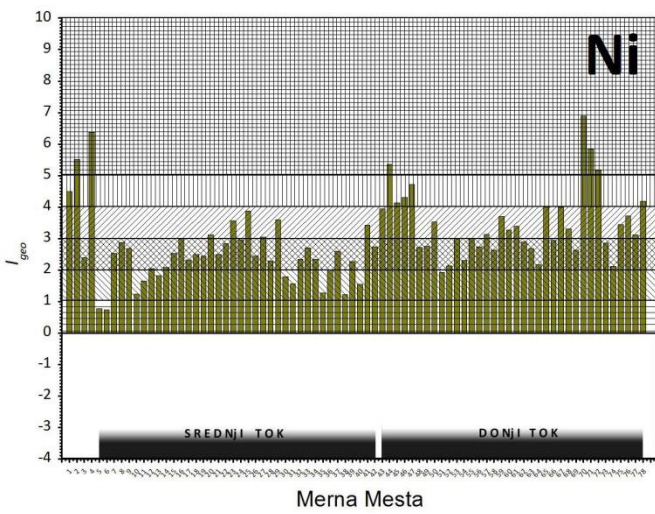
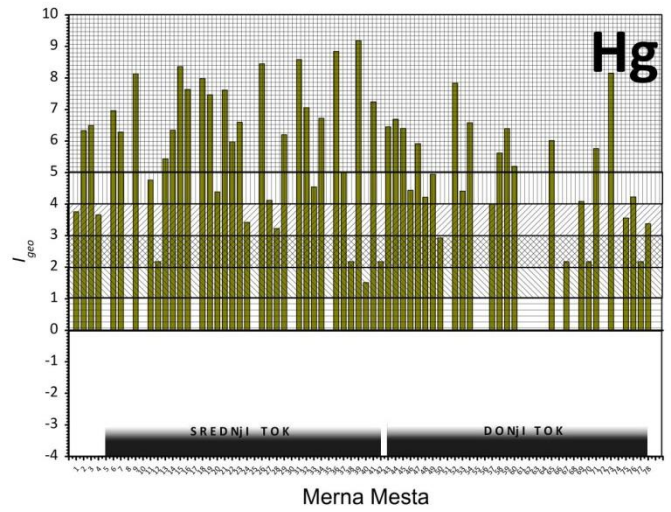
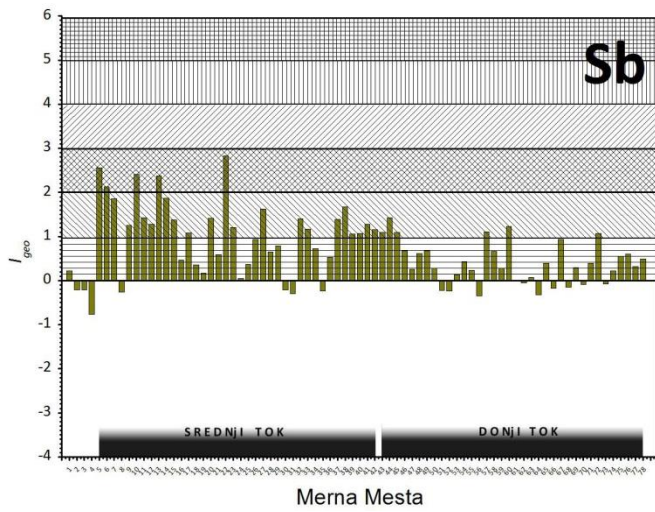


Merna Mesta



Merna Mesta

Slika 24. Vrednosti indeksa geoakumulacije (I_{geo}) odabranih elemenata u analiziranom zemljištu u odnosu na klasifikaciju



Slika 24. Nastavak

4.3.2.2. Indeks potencijalnog ekološkog rizika

Procena potencijalnog ekološkog rizika analiziranog zemljišta vršena je na osnovu Hakansonovog pristupa, koji se zasniva na izračunavanju različitih indeksa zagađenja. U tu svrhu izračunati su faktori zagađenja (C_f^i) odabranih elemenata, stepeni zagađenja (C_d) mernih mesta uzorkovanja zemljišta, faktori potencijalnog ekološkog rizika odabranih elemenata (E_r^i) i na kraju indeksi potencijalnog ekološkog rizika (RI) po mernom mestu uzorkovanog zemljišta u odnosu na tok reke. Vrednosti procene potencijalnog ekološkog rizika analiziranog zemljišta prikazani su tabelama 22. i 23.

Na osnovu dobijenih C_f^i vrednosti, uočava se da je odnos pseudo-ukupnih i „background” koncentracija elemenata u zemljištu najviši za Ni (Tabela 22.). Na osnovu toga, moglo bi se reći da je zemljište područja istraživanja obogaćeno¹ niklom nezavisno od toka reke Ibar, dok Pb, Zn, Cd, As i Sb imaju visoke C_f^i vrednosti ($C_f^i > 6$, veoma visok faktor zagađenja) uglavnom na mernim mestima koja pripadaju srednjem toku reke Ibar. Ovakva situacija dovodi do veoma visokog stepena zagađenja ($C_d \geq 27$) skoro svih mernih mesta srednjeg toka reke, kao i u slučaju pre-industrijske zone (s1 – s4), prvenstveno zbog visokih koncentracija nikla u zemljištu (Tabela 22.). Posmatrajući vrednosti za merna mesta donjeg toka, može se uočiti da se situacija popravlja za vrednosti C_f^{Pb} , C_f^{Zn} , C_f^{Cd} , C_f^{As} i C_f^{Sb} , ali visoke C_f^{Ni} vrednosti diktiraju visok stepen zagađenja na većini mernih mesta ovog rečnog toka. Na osnovu dobijenih C_d vrednosti može se postaviti pitanje da li vrsta zagađenja koja karakteriše zemljište srednjeg toka reke može implicirati veći ekološki rizik od prirode zagađenja donjeg toka reke? Kako bi se odgovorilo na ovo pitanje, neophodno je uzeti u razmatranje faktor toksičnosti čija je primarna svrha pružanje informacije o mogućem transportu i pretnji određene toksične supstance, odnosno elementa, po čoveka. Hakanson

¹Vrednost C_f^i , odnosno odnos izmerene koncentracije i „background”, se u literaturi koristi i kao faktor obogaćenja zemljišta (engl. *Enrichment Factor, EF*) (Gupta *et al.*, 2008; Borgna *et al.*, 2009; Šajn *et al.*, 2013). Vrednosti *EF* se računaju kao i C_f^i vrednosti ali sa dodatim koncentracijama referentog elementa (elementa normalizacije, *X*) obično Al, Li, Sc, Zr, Ti, Fe ili Mn: $EF = (C_i/X_i)/(C_{bcg}^i/X_{bcg}^i)$. Koncept faktora obogaćenja se primenjuje od sredine sedamdesetih godina prošlog veka u cilju istraživanja porekla elemenata u tragovima u atmosferi udaljenih predela (Zoller *et al.*, 1974; Duce *et al.*, 1975). Upotreba faktora obogaćenja se postepeno proširila u istraživanjima drugih medijuma životne sredine, kao što su zemljište (Bourennane *et al.*, 2010), sediment (Hasan *et al.*, 2013), itd. U ovom istraživanju nisu određivane *EF* vrednosti, imajući u vidu da su računane vrednosti faktora zagađenja (C_f^i).

(1980) je faktor toksičnosti definisao po principu prisutnosti, odnosno obilja određenog elementa u prirodi, vodeći se tezom da je potencijalni toksikološki efekat određenog elementa proporcionalan njegovom izobilju ili bolje rečeno retkosti pojavljivanja u životnoj sredini. Takvim pristupom definisan je faktor toksičnog odziva (T_f^i), kao kriterijum koji reflektuje nivo toksičnosti i biološke senzitivnosti na zagađenje određenim elementom koji redom iznose: 5, 5, 30, 1, 10 i 40 za Pb, Cu, Cd, Zn, As i Hg (Hakanson, 1980).

Dakle, kako bi se napravila razlika u zagađenju zemljišta odabranim elementima koje je prema vrednostima stepena zagađenja (Tabela 22/ C_d) evidentna u oba toka reke, izračunat je faktor potencijalnog ekološkog rizika po odabranom elementu (E_r^i) koji definiše intenzitet potencijalnog ekološkog rizika (RI) svakog mernog mesta, pa samim tim i uzoraka zemljišta u odnosu na tok reke (Tabela 23.).

Primećuje se da vrednosti E_r^{Hg} imaju veliki uticaj na formiranje RI vrednosti i da sadržaj žive u zemljištu definiše intenzitet potencijalnog ekološkog rizika na preko 80 % mernih mesta s9, s15, s16, s18, s19, s21, s26, s31 i s39 srednjeg toka i s52 i s73 donjeg toka. Takođe, zabeležene su i visoke E_r^{Cd} vrednosti, koje ukupno 12 mernih mesta karakterišu visokim potencijalnim ekološkim rizikom ($E_r^i \geq 320$) (Tabela 23.).

Prema kategorizaciji intenziteta potencijalnog ekološkog rizika na osnovu srednjih RI vrednosti, zemljište srednjeg toka reke Ibar ima veoma visok ekološki rizik ($RI_{sr} = 1040$), dok u donjem toku ima značajan intenzitet potencijalnog ekološkog rizika ($RI_{sr} = 447$). Pre-industrijska zona područja istraživanja, definisana mernim mestima s1 – s4, na osnovu prosečnih RI vrednosti ($RI_{sr} = 549$) spada u rang značajnog intenziteta potencijalnog ekološkog rizika.

Dakle, prvenstveno na osnovu visokih E_r^{Cd} i E_r^{Hg} vrednosti, ali i vrednosti E_r^{Pb} i E_r^{As} koja su po pravilu visoka na mernim mestima u blizini flotacijskih deponija i/ili industrijskih objekata, uzorci poljoprivrednog zemljišta srednjeg toka reke Ibar mogu definisati zemljište ovog toka kao zemljište sa visokim potencijalnim ekološkim rizikom.

Tabela 22. Vrednosti faktora zagađenja (C_f^i) po odabranom elementu i stepena zagađenja (C_d) po mernom mestu

Merno mesto	Faktori zagađenja									Stepen zagađenja
	C_f^{Pb}	C_f^{Zn}	C_f^{Cd}	C_f^{Ni}	C_f^{Cr}	C_f^{Cu}	C_f^{As}	C_f^{Hg}	C_f^{Sb}	C_d
s1	0,30	0,50	5,9	33	5,7	1,0	1,3	2,0	1,7	52,3
s2	0,70	0,70	8,9	68	36	1,8	0,40	12	1,3	130
s3	0,80	0,70	6,6	7,8	4,4	1,2	0,20	13	1,3	36,6
s4	0,60	1,6	5,3	120	1,8	12	0,10	1,9	0,90	148

Srednji tok

s5	16	9,1	14	2,6	0,70	3,2	14	/	8,8	68,9
s6	24	3,2	8,8	2,5	0,70	2,0	3,4	18	6,6	70,5
s7	1,7	0,80	7,1	8,6	4,2	1,1	0,20	11	5,4	40,8
s8	1,5	3,6	5,3	11	1,8	18	0,30	/	1,3	43,9
s9	15	1,4	5,1	9,7	2,3	2,0	2,3	42	3,6	83,7
s10	13	8,4	18	3,5	0,90	2,6	8,7	/	8,0	63,9
s11	11	2,3	8,7	4,7	1,0	2,9	2,2	4,1	4,0	41,4
s12	10	2,3	8,8	6,2	1,0	4,4	2,1	0,70	3,6	39,6
s13	14	4,6	16	5,3	1,3	2,6	11	6,5	7,8	69,5
s14	21	3,1	13	6,4	3,2	1,8	1,5	12	5,5	68,0
s15	7,2	4,3	10	8,6	2,4	1,8	8,4	49	3,9	96,4
s16	4,9	1,4	3,0	12	3,7	1,5	1,3	30	2,1	59,7
s17	4,1	4,8	8,0	7,5	2,4	1,4	6,2	/	3,2	38,0
s18	2,7	1,6	2,1	8,4	2,4	1,3	2,6	38	1,9	61,0
s19	2,1	1,2	0,8	8,1	2,6	1,3	1,9	26	1,7	46,4
s20	3,1	2,8	10	13	3,3	1,7	6,9	3,1	4,0	48,0
s21	3,1	2,4	3,9	8,4	2,6	1,7	3,5	29	2,3	57,4
s22	8,0	9,2	24	11	3,2	3,1	19	9,4	11	98,4
s23	12	2,5	11	18	7,5	1,6	0,90	14	3,4	71,5
s24	1,6	0,80	5,4	12	2,3	7,2	0,40	1,6	1,6	32,5
s25	2,7	4,8	5,4	22	2,0	10	2,7	/	1,9	52,4
s26	4,7	5,4	8,7	8,2	2,5	2,4	7,0	52	2,9	94,3
s27	3,8	4,1	12	12	3,3	2,0	9,2	2,6	4,6	53,9
s28	2,4	1,4	5,7	7,3	2,1	1,1	2,2	1,4	2,4	26,0
s29	8,1	6,1	15	18	8,0	2,2	4,0	11	2,6	75,1
s30	2,7	1,4	0,90	5,2	1,6	0,90	1,4	/	1,3	15,7
s31	2,0	1,4	2,5	4,4	1,3	1,3	1,9	57	1,2	73,9
s32	6,1	8	22	7,6	2,5	3	9,2	20	4,0	82,5
s33	3,0	2,3	8,2	9,7	2,8	1,4	4,9	3,5	3,4	39,3
s34	1,7	1,1	6,7	7,6	2,5	1,4	2,2	16	2,5	41,5
s35	1,9	0,90	0,90	3,6	1,2	0,80	1,0	/	1,3	12,0
s36	2,8	2,4	3,5	6,0	2,2	1,5	4,7	69	2,2	94,2
s37	5,6	1,6	6,3	9,1	2,0	2,2	1,7	4,8	3,9	37,3
s38	8,5	1,4	6,9	3,5	1,2	1,6	1,6	0,70	4,8	30,0
s39	4,9	5,9	14	7,3	2,2	1,8	5,9	87	3,1	132
s40	9,1	2,6	4,4	4,4	1,3	1,7	5,0	/	3,2	32,1
s41	10	5,0	15	16	8,3	1,9	3,4	23	3,6	86,0
s42	2,4	3,0	9,8	9,9	3,3	1,4	5,6	0,70	3,3	39,5

Tabela 22. Nastavak

Merno mesto	Faktori zagađenja									Stepen zagađenja
	C_f^{Pb}	C_f^{Zn}	C_f^{Cd}	C_f^{Ni}	C_f^{Cr}	C_f^{Cu}	C_f^{As}	C_f^{Hg}	C_f^{Sb}	C_d
<i>Donji tok</i>										
s43	8,1	6,7	17	23	14	0,90	2,4	13	3,2	88,8
s44	2,9	9,4	10	62	5,9	3,2	3,0	15	4,0	116
s45	5,8	2,6	11	26	12	1,4	1,3	13	3,2	75,8
s46	2,5	5,2	13	29	3,7	2,7	1,5	3,3	2,4	63,6
s47	3,2	2,2	9,9	39	12	1,5	1,3	9,1	1,8	80,4
s48	1,9	1,1	5,1	9,8	2,5	0,90	1,4	2,8	2,3	27,8
s49	1,7	1,4	6,3	10	2,6	1,3	2,6	4,6	2,4	32,9
s50	1,3	1,6	5,4	17	3,8	2,8	1,2	1,1	1,8	36,4
s51	1,7	1,5	2,4	5,7	1,9	1,2	2,0	/	1,3	18,1
s52	1,6	0,90	0,70	6,6	2,1	1,2	1,3	34	1,3	49,8
s53	0,60	0,30	3,9	12	3,7	1,1	0,80	3,2	1,6	27,3
s54	2,0	1,1	8,3	7,4	3,8	1,0	0,50	14	2,0	40,4
s55	0,70	0,40	0,30	12	4,9	1,0	0,70	/	1,8	22,1
s56	0,60	0,30	0,30	10	3,4	0,80	0,60	/	1,2	17,6
s57	2,4	2,7	10	13	4,2	1,1	4,2	2,4	3,2	43,5
s58	1,6	1,4	5,9	9,3	2,5	1,5	2,2	7,4	2,4	34,1
s59	4,1	2,6	10	19	12	1,1	1,6	12	1,8	65,5
s60	2,6	3,5	13	14	4,7	1,5	4,0	5,5	3,5	52,6
s61	0,60	0,60	0,60	16	5,4	0,80	0,40	/	1,5	26,0
s62	1,1	1,3	0,50	11	3,7	1,2	1,1	/	1,5	21,8
s63	1,0	0,70	0,40	9,7	4,2	0,90	1,0	/	1,6	19,9
s64	1,10	0,60	0,40	6,8	2,4	0,90	0,50	/	1,2	14,3
s65	2,7	1,8	7,9	24	10	1,4	0,60	9,7	2,0	60,2
s66	0,90	0,80	0,60	11	3,3	0,90	0,80	/	1,3	20,6
s67	1,4	2,4	8,2	24	5,4	2,1	2,5	0,70	2,9	49,3
s68	0,70	0,50	0,50	15	3,8	0,90	0,60	/	1,4	23,5
s69	1,3	0,90	4,6	9,3	2,6	1,1	0,80	2,6	1,8	25,1
s70	1,8	0,90	7,5	180	6,3	1,3	1,2	0,70	1,4	199
s71	0,40	0,70	8,1	86	29	1,2	0,20	8,1	2,0	136
s72	0,20	0,50	7,2	54	10	1,4	0,40	/	3,1	77,4
s73	0,90	0,80	0,50	11	3,6	1,1	0,70	43	1,4	62,5
s74	0,60	0,50	0,30	6,5	2,9	0,90	0,40	/	1,8	14,3
s75	1,1	1,1	5,3	16	4,1	1,4	1,7	1,8	2,2	34,9
s76	0,90	2,3	5,3	20	4,6	7,2	1,3	2,8	2,3	46,6
s77	0,80	0,90	4,6	13	3,4	1,3	1,2	0,70	1,9	27,7
s78	0,90	3,6	5,2	27	4,2	6,7	1,4	1,6	2,1	52,9

$C_d \geq 27$ Veoma visok

$18 \leq C_d < 27$ Visok

$9 \leq C_d < 18$ Umeren

$C_d < 9$ Nizak

Podvučene zдебљјane vrednosti predstavljaju veoma visok faktor zagađenja određenog elementa ($C_f^i > 6$) po Hakanson-u (1980).

Tabela 23. Potencijalni ekološki rizik zagađenja analiziranog zemljišta odabranim elementima

Merno mesto	Faktor potencijalnog ekološkog rizika							Intenzitet potencijalnog ekološkog rizika prema vrednostima <i>RI</i>	
	E_r^{Pb}	E_r^{Zn}	E_r^{Cd}	E_r^{Cr}	E_r^{Cu}	E_r^{As}	E_r^{Hg}		
s1	1,60	0,500	176	11,4	5,00	13,1	81	Umeren	289
s2	3,60	0,700	266	73,0	8,90	4,00	483	Veoma visok	839
s3	4,00	0,700	197	8,80	5,90	1,80	541		759
s4	3,00	1,60	160	3,60	62,3	1,30	76,0	Značajan	307
<i>Srednji tok</i>									
s5	78,6	9,10	433	1,40	15,9	139	/	Veoma visok	677
s6	123	3,20	262	1,40	9,80	33,7	750		1180
s7	8,70	0,800	212	8,50	5,60	1,70	467	704	
s8	7,60	3,60	159	3,60	93,4	2,90	/	Umeren	287
s9	76,8	1,40	152	4,60	9,90	22,5	1680	Veoma visok	1950
s10	63,7	8,40	559	1,80	12,8	86,6	/		732
s11	57,7	2,30	261	2,00	14,5	21,5	162	Značajan	522
s12	52,0	2,30	264	2,00	22,1	21,3	27,1	391	
s13	71,5	4,60	485	2,70	12,8	110	259	Veoma visok	946
s14	108	3,10	381	6,40	9,20	14,5	488		1010
s15	35,8	4,30	314	4,80	9,00	84,1	1970	2420	
s16	24,7	1,40	89,4	7,40	7,50	13,0	1190	1340	
s17	20,4	4,80	239	4,80	7,00	61,8	/	Značajan	338
s18	13,7	1,60	64,2	4,80	6,40	26,0	1510	Veoma visok	1630
s19	10,6	1,20	24,0	5,20	6,70	19,1	1060	1130	
s20	15,6	2,80	306	6,60	8,30	68,6	125	Značajan	533
s21	15,7	2,40	117	5,10	8,40	35,3	1180	1360	
s22	39,9	9,20	732	6,30	15,5	197	377	Veoma visok	1380
s23	60,7	2,50	335	15,1	8,20	9,00	581	1010	
s24	8,10	0,800	1620	4,60	36,0	4,10	64,2	Umeren	279
s25	13,6	4,80	162	4,10	51,7	27,5	/	264	
s26	23,6	5,40	262	5,00	11,8	70,1	2100	Veoma visok	2480
s27	19,1	4,10	356	6,50	10,1	92,2	104	Značajan	592
s28	12,2	1,40	170	4,30	5,40	21,7	56,2	Umeren	271
s29	40,5	6,10	453	15,9	10,9	39,6	442	Veoma visok	1008
s30	13,6	1,40	26,4	3,10	4,50	13,5	/	Nizak	62,6
s31	10,1	1,40	76,2	2,60	6,70	19,4	2307	Veoma visok	2420
s32	30,3	8,00	663	4,90	15,0	92,1	800	1610	
s33	15,0	2,30	244	5,70	7,00	49,4	140	Značajan	464
s34	8,60	1,10	202	5,10	6,80	21,6	634	Veoma visok	879
s35	9,60	0,900	26,4	2,40	4,00	9,70	/	Nizak	53,1
s36	14,0	2,40	106	4,30	7,50	47,3	2760	Veoma visok	2940
s37	28,1	1,60	190	4,00	11,2	16,8	193	Značajan	445
s38	42,4	1,40	206	2,30	7,90	16,0	27,1	303	
s39	24,3	5,90	416	4,30	8,90	59,4	3480	Veoma visok	4000
s40	45,6	2,60	130	2,60	8,50	50,0	/	Umeren	240
s41	50,0	5,00	448	16,5	9,70	34,3	909	Veoma visok	1470
s42	12,2	3,00	295	6,60	7,20	560	27,1	Značajan	406

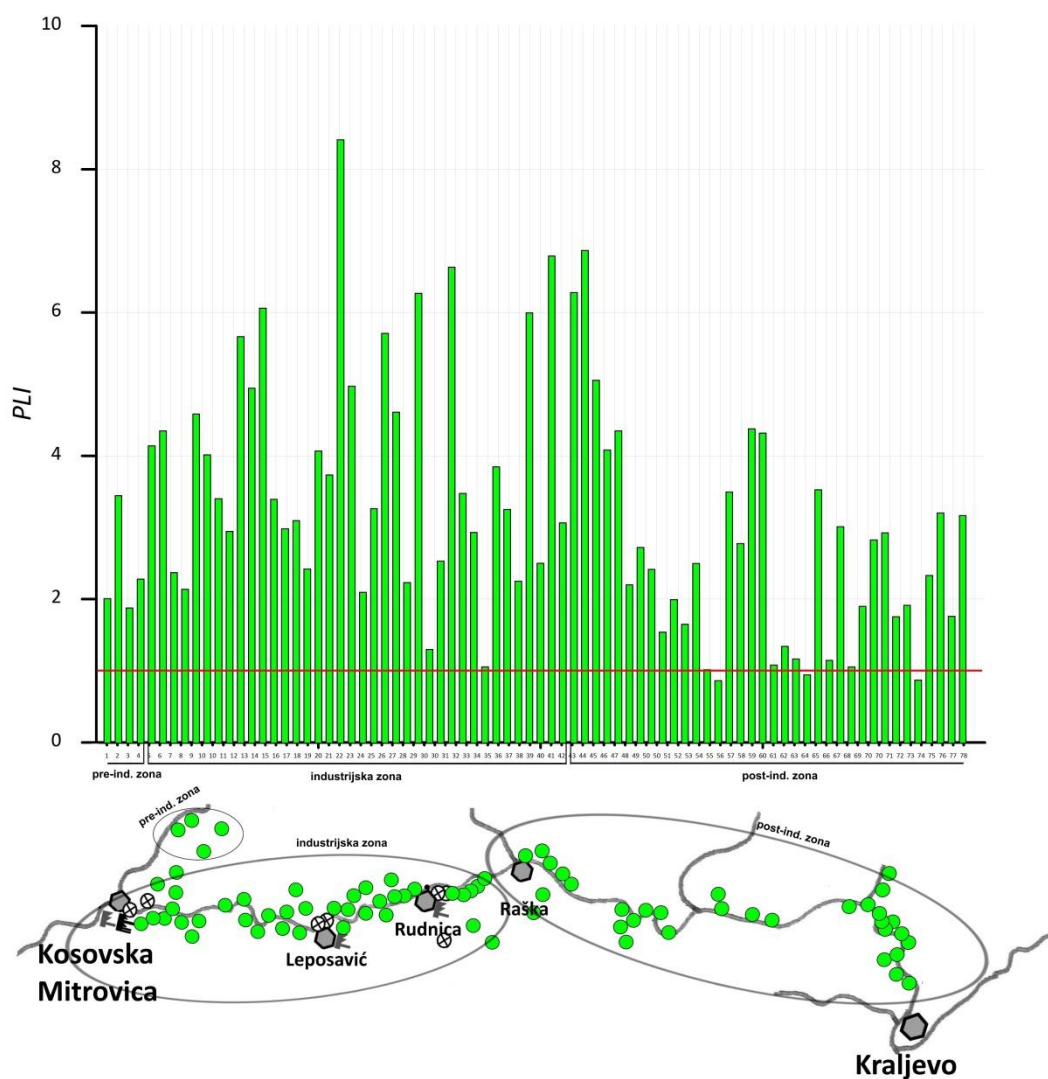
Tabela 23. Nastavak

Merno mesto	Faktor potencijalnog ekološkog rizika							Intenzitet potencijalnog ekološkog rizika prema vrednostima R_I	
	E_r^{Pb}	E_r^{Zn}	E_r^{Cd}	E_r^{Cr}	E_r^{Cu}	E_r^{As}	E_r^{Hg}		
<i>Donji tok</i>									
s43	40,3	6,70	<u>520</u>	27,8	4,50	23,9	<u>525</u>	Veoma visok	1150
s44	14,4	9,40	307	11,8	16,1	29,7	<u>622</u>		1010
s45	29,1	2,60	319	23,6	7,20	13,1	<u>507</u>		901
s46	12,6	5,20	<u>384</u>	7,30	13,4	14,6	130	Značajan	567
s47	15,9	2,20	297	23,6	7,30	12,5	<u>363</u>		722
s48	9,40	1,10	153	5,10	4,50	14,4	112	Umeren	299
s49	8,40	1,40	187	5,20	6,70	25,8	185	Značajan	420
s50	6,50	1,60	161	7,50	14,0	11,8	45,6	Umeren	248
s51	8,40	1,50	70,8	3,80	6,00	20,4	/	Nizak	110
s52	7,80	0,900	19,8	4,10	5,90	13,3	<u>1370</u>	Veoma visok	1420
s53	2,90	0,300	116	7,40	5,30	8,3	128	Umeren	268
s54	10,1	1,10	249	7,60	4,90	4,70	<u>574</u>	Značajan	853
s55	3,40	0,400	7,80	9,80	4,90	7,10	/	Nizak	33,4
s56	3,00	0,300	7,80	6,80	4,20	6,20	/		28,3
s57	12,1	2,70	298	8,50	5,70	42,1	96,5	Značajan	466
s58	8,00	1,40	177	4,90	7,50	22,1	295		516
s59	20,3	2,60	303	24,2	5,60	15,9	<u>504</u>	Veoma visok	876
s60	13,0	3,50	<u>382</u>	9,40	7,40	40,5	220		677
s61	3,00	0,600	17,4	10,7	3,90	3,90	/	Nizak	39,5
s62	5,50	1,30	16,2	7,30	6,00	10,6	/		46,8
s63	4,90	0,700	12,0	8,40	4,70	9,80	/		40,5
s64	5,60	0,600	12,0	4,80	4,30	5,30	/		32,6
s65	13,5	1,80	238	20,5	7,20	5,70	<u>388</u>	Veoma visok	675
s66	4,60	0,800	16,8	6,60	4,30	8,10	/	Nizak	41,2
s67	7,10	2,40	245	10,8	10,7	24,5	27,1	Značajan	328
s68	3,30	0,500	14,4	7,60	4,70	5,80	/	Nizak	36,2
s69	6,50	0,900	139	5,30	5,70	8,10	102	Umeren	267
s70	9,00	0,900	226	12,5	6,40	12,4	27,1		267
s71	2,20	0,700	242	58,4	6,20	2,20	<u>325</u>	Veoma visok	637
s72	0,800	0,500	215	20,6	6,90	4,20	/	Umeren	248
s73	4,60	0,800	14,4	7,20	5,60	6,80	<u>1710</u>	Veoma visok	1740
s74	3,10	0,500	9,60	5,70	4,70	3,90	/	Nizak	27,6
s75	5,40	1,10	159	8,30	6,80	16,6	70,7	Umeren	268
s76	4,60	2,30	159	9,10	35,9	13,5	112	Značajan	337
s77	4,10	0,900	136	6,80	6,70	11,7	27,1	Umeren	194
s78	4,40	3,60	156	8,30	33,5	13,7	62,5		282

Podvučene zadebljane vrednosti predstavljaju veoma visok potencijalni ekološki rizik određenog elementa ($E_r^i \geq 320$) po Hakanson-u (1980)

4.3.2.3. Indeks zagađenja (PLI)

Indeks zagađenja taloženjem (*PLI*) je pogodna metoda za praćenje i merenje geohemijskih tendencija i koristi se za poređenje mernih mesta i pojedinih oblasti. Ukoliko je vrednost *PLI* < 1 smatra se da merno mesto, zona ili područje istraživanja nije zagađeno, dok vrednost *PLI* > 1 može ukazivati na progresivno pogoršanje kvaliteta ispitivanog geološkog materijala (Tomlinson *et al.*, 1980). Na slici 25. prikazane su *PLI* vrednosti po mernim mestima i zonama područja istraživanja.



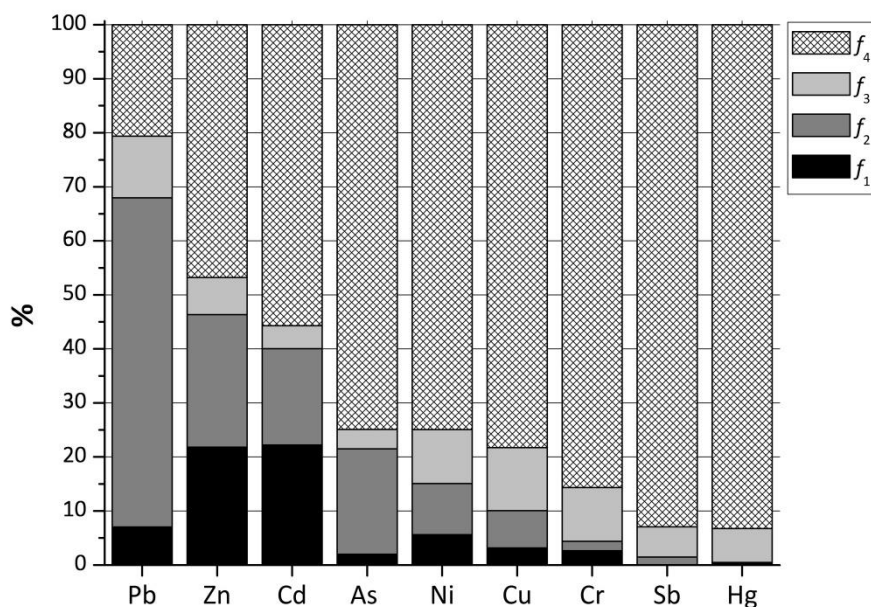
Slika 25. *PLI* vrednosti po mernim mestima i zonama područja istraživanja

Na samo tri merna mesta (s56, s64 i s74) zabeležene su *PLI* vrednosti < 1, koje ukazuju da zemljište nije zagađeno analiziranim elementima (Slika 25.). Posmatrajući *PLI* po zonama

područja istraživanja, uočljiva je razlika u vrednostima. Naime, dobijene zonske *PLI* vrednosti su iznosile: $PLI_{\text{pre-ind. zona}} = 2,3$ ($n = 4$); $PLI_{\text{ind. zona}} = 3,5$ ($n = 38$) i $PLI_{\text{post-ind. zona}} = 2,2$ ($n = 36$), ukazujući da je poljoprivredno zemljište industrijske zone, odnosno srednjeg toka reke Ibar (južni sektor područja istraživanja od Kosovske Mitrovice do Raške, Slika 25.), evidentno zagađenije analiziranim elementima od zemljišta post-industrijske zone, odnosno donjeg toka reke koji se prostire u južnom sektoru područja istraživanja, kao i od lokacija s1 – s4 koje se nalaze u pre-industrijskoj zoni. Generalno, na osnovu $PLI_{\text{područje}} = 2,6$ može se reći da je poljoprivredno zemljište područja istraživanja pogoršanog kvaliteta i da je zagađeno analiziranim elementima.

4.4. Frakcionisanje odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu

U cilju utvrđivanja mobilnosti i potencijalne biodostupnosti odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu, uzorci prikupljeni na području istraživanja su podvrgnuti BCR modifikovanoj sekvencijalnoj ekstrakciji (Tabela 3.). U tabeli 24. prikazani su osnovni statistički parametri dobijenih koncentracija, dok je na slici 26. predstavljena prosečna procentualna raspodela po fazama BCR SEP u svim uzorcima zemljišta područja istraživanja.



Slika 26. Prosečna procentualna raspodela odabranih elemenata u analiziranom zemljištu po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije ($n = 78$)

Frakcija f_1 je približno ekvivalentna sumi izmenjive, kiselo rastvorne frakcije i frakcije vezane za karbonate zemljišta. Elementi u ovoj frakciji su adsorbovani slabim elektrostatičkim interakcijama sa površinom zemljišta i mogu biti lako oslobođeni jonoizmenjivačkim procesima, usled male promene pH (Bakircioglu *et al.*, 2011a; Kumar i Ramanathan, 2015). Ova frakcija, generalno, predstavlja najaktivniju, najmobilniju i najdostupniju frakciju elemenata, tako da je sa stanovišta potencijalne biodostupnosti i bioakumulacije od najvećeg značaja.

Reduktibilna frakcija, f_2 obuhvata sadržaj elemenata koji su vezani za Fe i Mn okside i hidrokside, koji mogu biti mobilisani pod redukcionim uslovima. Oksidi i hidroksidi Fe i Mn u zemljištu mogu biti prisutni u raznim mineralnim oblicima, kao što su kristalni, amorfni i poseduju visoki adsorpcioni kapacitet, naročito za elemente koji se javljaju u tragovima i koji se u ovoj frakciji mogu akumulirati u velikim količinama (Kabata-Pendias, 2011). Generalno, ova frakcija zemljišta predstavlja odlične „sakupljače” metala u zemljištu, naročito olova (Passos *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2015). Metali u oksidabilnoj frakciji, f_3 su vezani za organsku materiju i sulfide zemljišta i relativno su stabilni pod normalnim prirodnim uslovima (Bakircioglu *et al.*, 2011a). Pod oksidujućim uslovima organska materija zemljišta ima tendenciju razgradnje, uz oslobađanje metala koji mogu biti inkorporirani u njenim različitim oblicima kao što su živi organizmi, organske prevlake na neorganskim česticama, biotički nanosi i dr. (Gleyzes *et al.*, 2002). Rezidualna frakcija zemljišta, f_4 je uglavnom nedostupna biljkama. U ovoj frakciji metali su vezani za kristalne strukture primarnih i sekundarnih minerala zemljišta i uglavnom nisu dostupni biljkama i mikroorganizmima pod normalnim prirodnim ulovima (Dang *et al.*, 2002; Bakircioglu *et al.*, 2011a). Hemijsko frakcionisanje metala i metaloida, pored procene mobilnosti u zemljištu, može poslužiti kao koristan alat u cilju određivanja njihovog porekla, imajući u vidu da se elementi antropogenog porekla javljaju u ranijim fazama sekvencijalne ekstrakcije, dok se elementi litogenog (poreklo iz litosfere, matičnog supstrata) i pedogenog (litogenog porekla, promenjene forme usled formiranja zemljišta) porekla javljaju u stabilnim frakcijama zemljišta (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Passos *et al.*, 2010; Canuto *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015).

Zbir prve tri frakcije ($f_1 + f_2 + f_3$) može dati dobar uvid u mobilnost i biodostupnost elemenata u zemljištu i što je on veći, povećava se potencijalna mobilnost i biodostupnost (Stefanović, 2016). Posmatrajući sliku 26. može se uočiti da se potencijalna mobilnost elemenata sagledana u količini ekstrahovanoj u prva tri koraka, BCR SEP kreće u nizu Pb (79,4 %) > Zn (53,2 %) > Cd (44,3 %) > As (25,1 %) \approx Ni (25,1 %) > Cu (21,7 %) > Cr (14,3) > Sb (6,10 %) > Hg (5,90 %).

Tabela 24. Deskriptivna i test statistika sadržaja odabranih elemenata u ekstraktima zemljišta [mg kg⁻¹ suve mase]

Element	<i>n</i>	Faza BCR SEP*	\bar{x}	<i>SD</i>	<i>Md</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>K-S Test</i> ^a
Pb	78	<i>f</i> ₁	24,81	43,51	6,062	0,1630	238,9	2,860	9,226	<u><i>p</i> = 0,200</u>
		<i>f</i> ₂	214,7	283,7	107,4	5,528	1628	2,684	8,604	<i>p</i> = 0,036
		<i>f</i> ₃	40,24	93,13	9,551	0,248	658,6	4,615	26,05	<i>p</i> = 0,000
		<i>f</i> ₄	72,65	81,96	41,15	7,160	492,8	2,674	9,369	<i>p</i> = 0,010
Zn	78	<i>f</i> ₁	83,04	132,4	31,40	1,126	681,4	2,769	7,850	<i>p</i> = 0,001
		<i>f</i> ₂	93,50	104,8	52,9	3,488	514,4	2,167	4,709	<i>p</i> = 0,028
		<i>f</i> ₃	26,08	32,43	12,58	0,001000	159,8	2,199	5,038	<i>p</i> = 0,006
		<i>f</i> ₄	178,1	188,6	114,3	18,91	1158	2,688	9,414	<i>p</i> = 0,000
Cd	78	<i>f</i> ₁	0,7970	1,221	0,272	< DL	5,870	2,412	5,904	<i>p</i> = 0,017
		<i>f</i> ₂	0,6390	0,6370	0,425	0,1020	3,490	2,112	5,086	<u><i>p</i> = 0,069</u>
		<i>f</i> ₃	0,1540	0,2400	0,04300	< DL	1,220	2,238	5,625	<u><i>p</i> = 0,200</u>
		<i>f</i> ₄	1,998	1,709	2,137	< DL	6,030	0,3150	-0,7500	<i>p</i> = 0,000
Ni	78	<i>f</i> ₁	20,56	24,86	13,42	3,301	171,8	3,928	19,19	<i>p</i> = 0,000
		<i>f</i> ₂	34,64	24,72	29,12	7,167	136,5	2,065	5,522	<i>p</i> = 0,000
		<i>f</i> ₃	36,59	24,57	30,58	7,040	156,8	2,554	8,583	<i>p</i> = 0,000
		<i>f</i> ₄	274,5	499,7	126,8	25,15	3431	4,639	24,58	<i>p</i> = 0,000
Cr	78	<i>f</i> ₁	4,211	10,97	0,2320	< DL	67,46	3,630	15,43	<i>p</i> = 0,000
		<i>f</i> ₂	2,786	2,448	2,207	< DL	12,79	1,522	2,902	<i>p</i> = 0,005
		<i>f</i> ₃	15,94	11,91	15,91	0,2380	73,07	1,739	6,453	<i>p</i> = 0,002
		<i>f</i> ₄	137,1	181,9	92,00	18,72	1227	4,192	20,77	<i>p</i> = 0,000
Cu	78	<i>f</i> ₁	2,164	2,673	1,069	0,04000	14,92	2,542	7,535	<i>p</i> = 0,050
		<i>f</i> ₂	4,730	4,401	3,768	< DL	27,72	2,310	8,829	<u><i>p</i> = 0,200</u>
		<i>f</i> ₃	8,008	8,292	6,049	< DL	53,85	2,863	12,16	<i>p</i> = 0,010
		<i>f</i> ₄	53,70	83,20	30,45	13,29	553,7	4,164	19,57	<i>p</i> = 0,000
As	78	<i>f</i> ₁	1,350	1,262	1,113	< DL	6,320	1,657	3,354	<i>p</i> = 0,011
		<i>f</i> ₂	13,36	22,59	4,155	0,02900	112,7	2,619	6,903	<i>p</i> = 0,000
		<i>f</i> ₃	2,469	4,838	0,6210	< DL	26,64	3,338	12,25	<i>p</i> = 0,000
		<i>f</i> ₄	51,26	63,17	30,95	3,006	440,8	3,697	18,82	<i>p</i> = 0,000
Hg	78	<i>f</i> ₁	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	/	/	/
		<i>f</i> ₂	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	/	/	/
		<i>f</i> ₃	0,0410	0,0960	0,0140	< DL	0,780	6,250	45,839	<i>p</i> = 0,000
		<i>f</i> ₄	0,6110	0,9850	0,1060	0,02400	4,870	2,286	5,440	<i>p</i> = 0,018
Sb	78	<i>f</i> ₁	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	/	/	/
		<i>f</i> ₂	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	/	/	/
		<i>f</i> ₃	0,381	0,327	0,439	< DL	0,9820	0,023	-1,874	0,000
		<i>f</i> ₄	6,342	4,497	4,878	1,532	24,17	2,225	5,360	<u><i>p</i> = 0,065</u>

**f*₁ – karbonatna frakcija (jonoizmenjiva i/ili kiselo rastvorna); *f*₂ – frakcija vezana za Fe, Mn hidroksioksidi (reduktabilna); *f*₃ – frakcija vezana za organsku materiju i sulfide (oksidabilna); *f*₄ – frakcija vezana za primarne i sekundarne minerale zemljišta (rezidualna); a – značajnost (*p*) Kolmogorov-Smirnov-og testa normalnosti za originalni set podataka: podaci imaju normalnu raspodelu za vrednosti *p* > 0,05; *n* – broj uzoraka; \bar{x} – srednja vrednost; *SD* – standardna devijacija; *Md* – Medijana.

4.4.1. Hemometrijska analiza frakcionisanja elemenata u zemljištu

U ovom poglavlju su analizirani rezultati BCR sekvencijalne ekstrakcije elemenata u uzorcima poljoprivrednog zemljišta područja istraživanja. Imajući u vidu da je područje istraživanja suštinski podjeljeno na dva sektora: južni, koji se odnosi na srednji tok reke Ibar, okarakterisan aktivnostima eksploatacije Pb/Zn rude, industrijskom preradom i odlaganjem flotacionog i otpadnog materijala iz postupaka prerade koncentrata, i severni (donji tok reke), koji je u odnosu na Pb/Zn proizvodnju – post-industrijski, podaci iz ova dva seta su upoređeni radi sagledavanja razlike u potencijalnoj mobilnosti i biodostupnosti odabranih elemenata. Nakon primene *Kolmogorov-Smirnov*-og testa (Tabela 24.) i utvrđivanja normalnosti raspodele, primenjeni su neparametarski *Wilcoxon Signed-Rank* test i parametarski *t*-test na 95 % nivou poverenja. Dobijeni rezultati test statistike, zajedno sa tačkastom raspodelom koncentracija dobijenih iz ekstrakta prve tri faze/koraka BCR SEP, u odnosu na srednji i donji tok reke Ibar, dati su u Prilogu, na slici P2. Pored toga, u Prilogu na slici P3. predstavljena je raspodela analiziranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu po fazama BCR SEP, mernim mestima i u odnosu na tok reke.

Olovo

Jonoizmenjiva i/ili kiselo rastvorna frakcija Pb u zemljištu područja istraživanja izdvojena je u proseku od $\bar{x} = 24,8 \text{ mg kg}^{-1}$, što odgovara vrednosti od 7 % u odnosu na ostale frakcije (Tabela 24., Slika 26.). Prema kategorizaciji koda procene rizika (RAC) ova vrednost spada u kategoriju niskog rizika po okolinu i ulazak Pb u lanac ishrane. Međutim, posmatrajući Pb f_1 izdvojeno u odnosu na tok reke, koncentracije su se kretale u opsegu od 1,12 do 239 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 41,8 \text{ mg kg}^{-1}$) za srednji i 0,16 do 9,51 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 9,13 \text{ mg kg}^{-1}$) za donji tok reke. Rezultati pokazuju značajnu razliku između ova dva seta podataka ($t = 3,62$; $p < 0,001$), što ukazuje na uticaj industrijske proizvodnje Pb i Zn na mobilnost ovog metala u poljoprivrednom zemljištu (Slika P2. u Prilogu). Razlog za ovakav rezultat je najverovatnije prisustvo karbonatnog minerala olova, ceruzita (PbCO_3), koji se može javiti kao produkt ispiranja otpadnog materijala i šljaka iz procesa proizvodnje olova (Li i Thornton, 2001). U prilog ovom ide činjenica

da je najviša izdvojena količina Pb f_1 u odnosu na pseudo-ukupno Pb zabeležena na mernom mestu s7 u Zvečanu (32,5 %) gde se nalazi topionica olova, u čijoj je blizini deponovana šljaka šahtnih peći, na samoj obali reke. Na prethodnom mernom mestu (s6), izdvojena je najveća koncentracija Pb f_1 u iznosu od 239 mg kg⁻¹ (Slike P2. i P3. u Prilogu). Pored toga, u istraživanju koje su sproveli na području Kosovske Mitrovice i Zvečana, Nannoni i saradnici su u zemljištu u blizini topionice olova u Zvečanu potvrdili prisustvo ceruzita (PbCO₃), hidroceruzita [Pb₃(CO₃)₂(OH)₂] i manje anglezita (PbSO₄), kao polikristalnog agregata i filma na Pb-bogatim fazama, kao što su metalične Pb-čestice, koji mogu igrati važnu ulogu u potencijalnoj mobilnosti i biodostupnosti ovog metala (Nannoni *et al.* 2011a).

Rezultati dobijeni nakon drugog koraka BCR SEP ukazuju da je Pb u zemljištu primarno vezano za Fe i Mn okside/hidrokside, učestvujući u ovoj frakciji u proseku sa 61 %, što odgovara srednjoj koncentraciji $\bar{x} = 215$ mg kg⁻¹ (Tabela 24., Slika 26.). Koncentracije Pb f_2 su se kretale u širokom opsegu od 18 do 1630 mg kg⁻¹ ($\bar{x} = 382$ mg kg⁻¹) u uzorcima zemljišta srednjeg toka reke i od 5,50 do 201 mg kg⁻¹ ($\bar{x} = 71,2$ mg kg⁻¹) u uzorcima donjeg toka reke. Posmatrajući rezultate dobijene analizom zemljišta srednjeg toka reke, uočava se značajno viša koncentracija Pb f_2 u odnosu na donji tok reke (*Wilcoxon Signed-Rank test*: $Z = -4,99$; $p < 0,001$) (Slika P2. u Prilogu). U većini uzoraka srednjeg toka reke sadržaj Pb f_2 je veći od 70 % u odnosu na ukupan sadržaj Pb, a na nekim mestima i veći od 80 % (Slika P3. u Prilogu). Visoke Pb f_2 koncentracije u poređenju sa ostalim Pb frakcijama, su najverovatnije zbog velike adsorpcione površine Fe i Mn oksida i afiniteta prema teškim metalima (Cai *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2015; Mukwaturi i Lin, 2015). Ovi rezultati su generalno saglasni sa istraživanjima sprovedenim u drugim industrijskim područjima u kojima se Pb f_2 koncentracija odnosi na antropogene izvore zagađenja i gde su Fe i Mn oksidi i hidroksidi zemljišta potvrđeni kao ključni „sakupljači” teških metala, a naročito olova (Passos *et al.*, 2010; Canuto *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015). Imajući u vidu generalno visoke Pb f_2 koncentracije u analiziranom zemljištu, potrebno je naglasiti da uspostavljanje anoksičnih uslova (npr. usled poplava) može mobilisati značajne količine adsorbovanog olova kroz proces destabilizacije Fe i Mn oksidohidroksidne rešetke (Nannoni *et al.*, 2011a). Dakle, Pb f_2 ,

nakon formiranja vodenog sloja usled plavljenja aluvijalnog zemljišta, može lako zbog rastvaranja Fe i Mn oksida i hidoksida u redukcionim uslovima, dospeti u prekrivajući vodeni sloj i na taj način znatno pogoršati kvalitet rečne vode.

Olovo izdvojeno u oksidabilnoj frakciji (f_3) je učestvovalo sa približno 11 % u pseudo-ukupnoj koncentraciji, što odgovara srednjoj koncentraciji od $\bar{x} = 40,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 24., Slika 26.). U uzorcima zemljišta srednjeg toka reke, koncentracija Pb f_3 se kretala u širokom rasponu od $1,82 - 658 \text{ mg kg}^{-1}$ ($\bar{x} = 55,4 \text{ mg kg}^{-1}$) i u donjem toku od $0,248$ do 231 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 22,4 \text{ mg kg}^{-1}$), što čini značajnu razliku između koncentracija ova dva sektora područja istraživanja (Slika P2. u Prilogu). Najviše koncentracije Pb f_3 izmerene su u uzorcima u blizini flotacijskih jalovišta. U uzorku poljoprivrednog zemljišta koji je uzet na mernom mestu s14 koje se nalazi u selu Grabovac (u blizini Zvečana), Pb f_3 učestvuje sa 36,6 % u pseudo-ukupnom sadržaju, što odgovara koncentraciji od 658 mg kg^{-1} . Takođe, u uzorku s41 iz Rudnice, Pb f_3 je dostiglo 35,4 % u odnosu pseudo-ukupno Pb, što odgovara koncentraciji od 297 mg kg^{-1} . Takođe, na ovim mernim mestima izdvojena je relativno visoka koncentracija Zn f_3 od $64,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (13,8 %) u uzorku s14 i 107 mg kg^{-1} (14,3 %) u uzorku s41, kao i u uzorcima: s29 – 138 mg kg^{-1} (15,2 %) kod Leposavića, u blizini aktivnog flotacijskog jalovišta Pb/Zn rude „Bostanište” i u prvom uzorku donjeg toka reke nizvodno od flotacija u Rudnici s43 – 160 mg kg^{-1} (16 %) (Slike P2 i P3 u Prilogu). Moguće poreklo ovako visokih koncentracija Pb f_3 i Zn f_3 može biti iz primarnih minerala, galenita (PbS) i sfalerita (ZnS) koji vremenom usled ispiranja i oksidacije u jalovištima prelaze u mobilnije frakcije, kao što su anglezit (PbSO₄) i goslarit (ZnSO₄) (Dang *et al.*, 2002).

Cink i kadmijum

Rezultati dobijeni primenom BCR SEP zemljišta ukazuju da su Zn i Cd najmobilniji elementi, ekstrahovani u proseku od 21,8 % i 22,2 % u karbonatnoj frakciji (f_1) u odnosu na pseudo-ukupan sadržaj u zemljištu (ekvivalentno $\bar{x} = 83,0 \text{ mg kg}^{-1}$ za Zn i $\bar{x} = 0,797 \text{ mg kg}^{-1}$ za Cd (Tabela 24., Slika 26.)), što prema RAC kategorizacija spada u red srednjeg rizika po životnu sredinu. U principu, antropogeni Zn i Cd su prvenstveno povezani sa karbonatnim mineralima zemljišta. Joni kadmijuma, zbog sličnog jonskog

radijusa, mogu lako supstituisati jone Ca u kalcitu (CaCO_3) zemljišta (Li *et al.*, 2015) i formirati karbonatni mineral otavit (CdCO_3), koji se može javiti u zemljištima zagađenim kadmijumom (Nannoni *et al.*, 2011a), dovodeći do visokog procenta Cd u karbonatno-vezanoj frakciji. Generalno, Cd je jedan od najtoksičnijih i najmobilnih metala u zemljištu (Kubová *et al.*, 2008), tako da njegov visok udeo u f_1 predstavlja rizik za ulazak u lanac ishrane preko usvajanja od strane uzgajanih biljaka. Deo cinka koji je izdvojen u f_1 je najverovatnije vezan za Zn-obogaćeni kalcit i/ili smitsonit (ZnCO_3), dok je moguće da je drugi deo Zn u f_1 izdvojen iz drugih kiselo-rastvornih Zn minerala, sulfata (ZnSO_4) i oksidnih sulfata ($\text{ZnO}\cdot\text{ZnSO}_4$ ili $\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot\text{ZnSO}_4$) koji mogu biti prisutni u zemljištu usled Pb/Zn aktivnosti i iz industrijskog otpada (Li i Thornton, 2001). U prilog ovom ide činjenica da je na mernom mestu s5 u Zvečanu u blizini neaktivnog flotacijskog jalovišta i topionice Pb, ekstrahovan sadržaj Zn u f_1 u visini od 50 % u odnosu na pseudo-ukupan sadržaj Zn, što odgovara koncentraciji od 681 mg kg^{-1} (Slika P3. u Prilogu). Sa druge strane, najveći sadržaj Cd f_1 , 67,7 % ($4,70 \text{ mg kg}^{-1}$) je detektovan u uzorku poljoprivrednog zemljišta u Rudnici, gde se nalaze dva jalovišta generisana flotiranjem Pb/Zn rude iz ležišta Kiževak. Na slici P2. u Prilogu može se videti da su se koncentracije Cd f_1 kretale u opsegu od 0,002 do $5,88 \text{ mg kg}^{-1}$ ($\bar{x} = 1,41 \text{ mg kg}^{-1}$) u zemljištu srednjeg toka i od 0,002 do $1,80 \text{ mg kg}^{-1}$ ($\bar{x} = 0,266 \text{ mg kg}^{-1}$) u uzorcima zemljišta donjeg toka reke, što čini značajnu razliku ($t = 4,59$, $p < 0,001$). Takođe, poredeći Zn f_1 koncentracije u uzorcima srednjeg ($4,96 - 658 \text{ mg kg}^{-1}$; $\bar{x} = 142 \text{ mg kg}^{-1}$) i donjeg toka reke ($1,41 - 141 \text{ mg kg}^{-1}$; $\bar{x} = 30,9 \text{ mg kg}^{-1}$) može se primetiti značajno viša koncentracija u uzorcima srednjeg toka reke, od Kosovske Mitrovice do Raške ($Z = -4,28$, $p < 0,001$) u odnosu na uzorke donjeg toka, prikupljene između Raške i Kraljeva (Slika P2. u Prilogu). Kao što je ranije naznačeno u odeljku 4.3.1.1., visoka Cd – Zn korelacija ($r = 0,733$; $p < 0,001$) je rezultat pojave kadmijuma kao sporednog produkta u flotiranju rude cinka i rafinaciji cinka iz sulfidnih koncentrata, što pored pomenutih razlika, može ukazati da Pb/Zn industrijske aktivnosti imaju uticaj na visok sadržaj ova dva elementa u najmobilnijoj frakciji zemljišta.

Kao i u slučaju Pb vezanog za okside/hidrokside Fe i Mn, ovaj supstrat je ključan za vezivanje Zn u zemljištu područja istraživanja. Rezultati dobijeni nakon drugog koraka

BCR SEP ukazuju da je Zn posle rezidualne frakcije (f_4), najviše izdvojen u ovoj frakciji u proseku 24,5 %, što odgovara srednjoj koncentraciji $\bar{x} = 93,50 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 24; Slika 26.). Koncentracije Zn f_2 su se kretale u opsegu od 3,56 do 514 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 146 \text{ mg kg}^{-1}$) u uzorcima zemljišta srednjeg toka reke i od 8,31 do 156 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 71,2 \text{ mg kg}^{-1}$) u uzorcima donjeg toka reke. Posmatrajući rezultate dobijene analizom zemljišta srednjeg toka reke uočava se značajno viša koncentracija Zn f_2 u odnosu na donji tok reke ($Z = -3,99$; $p < 0,001$) (Slika P2. u Prilogu). Dobijeni rezultati su generalno u saglasnosti sa drugim istraživanjima koja su vršena na zemljištu zagađenom usled Pb/Zn industrijskih aktivnosti, gde autori identifikuju Fe i Mn okside/hidrokside kao važan supstrat za akumulaciju Zn u zemljištu (X. Li i Thornton, 2001).

Takođe, i u slučaju Cd, oksidi/hidroksidi Fe i Mn generalno predstavljaju važan supstrat u analiziranom zemljištu. Nakon drugog koraka BCR SEP, Cd f_2 je u proseku izdvojen u visini od 17,8 %, što odgovara srednjoj koncentraciji $\bar{x} = 0,639 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 24., Slika 26.). Analizirajući koncentracije dobijene iz uzoraka zemljišta srednjeg toka reke koje su se kretale u opsegu od 0,174 do 3,49 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 0,981 \text{ mg kg}^{-1}$) i donjeg od 0,130 do 1,15 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 0,357 \text{ mg kg}^{-1}$), evidentna je značajna razlika ($Z = -4,66$; $p < 0,001$) (Slika P2. u Prilogu) između ova dva seta uzoraka, što nije slučaj za kadmijum vezan za organsku materiju i sulfide zemljišta (Cd f_3).

Na osnovu odnosa koncentracija u ekstraktima faza BCR SEP prikazanoj na slici 26. uopšteno se može reći da se raspodela Cd kreće prema redosledu f_1 (22,2 %) > f_2 (17,8 %) > f_3 (4,3 %), što kadmijum čini elementom koji ima visoku potencijalnu mobilnost i biodostupnost u analiziranom zemljištu. Prema tome, može se pretpostaviti da glavni kontrolišući mehanizam mobilizacije Cd u analiziranom zemljištu može biti rastvaranje karbonata usled snižavanja pH, do kog može doći usled degradacije organske materije (Manojlović, 2004), potpomognuto rastvaranjem Fe i Mn oksida i hidroksida zemljišta.

U slučaju Zn, redosled potencijalno mobilnih frakcija je bio: f_2 (24,6 %) > f_1 (21,8 %) > f_3 (6,9 %) (Slika 26.), što može dovesti do zaključka da glavni kontrolišući faktor mobilizacije predstavljaju oksidi i hidroksidi Fe i Mn, koji mogu biti potpomognuti rastvaranjem karbonata.

Arsen

Najveća količina arsena u poljoprivrednom zemljištu područja istraživanja vezana je za primarne i sekundarne minerale zemljišta u visini od 75 % u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj arsena, što odgovara srednjoj f_4 koncentraciji od $\bar{x} = 51,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Međutim, važan supstrat za akumulaciju As u analiziranom zemljištu predstavljaju Fe i Mn oksidi i hidroksidi, gde je As ekstrahovan u proseku od 20 % ($\bar{x} = 13,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa činjenicom da Fe oksidi i hidroksidi predstavljaju važan kontrolišući faktor za mobilnost As u prirodnim sistemima (Dixit i Hering, 2003; Ritter *et al.*, 2006) i da As u zemljištu može biti vezan za Fe i formirati gvožđe arsenat ili biti adsorbovan na površini oksida gvožđa (Bowell, 1994). Posmatrajući f_2 može se videti da su se koncentracije u zemljištu srednjeg toka reke kretale u opsegu od 0,05 do 112 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 24,5 \text{ mg kg}^{-1}$), a u donjem toku u opsegu od 0,029 do 18,5 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 4,00 \text{ mg kg}^{-1}$), što predstavlja značajnu razliku ($Z = -3,66$; $p < 0,001$) (Slika P2. u Prilogu). Najviše koncentracije f_2 su detektovane u uzorcima sa najvećim pseudo-ukupnim sadržajem i izdvojene su iz zemljišta na lokacijama u blizini flotacijskih jalovina u opštinama Zvečan ($s_5 = 113 \text{ mg kg}^{-1}$, $s_{10} = 65,3 \text{ mg kg}^{-1}$, $s_{15} = 82,2 \text{ mg kg}^{-1}$), Leposavić ($s_{26} = 72,8 \text{ mg kg}^{-1}$, $s_{32} = 91,9 \text{ mg kg}^{-1}$) i mestu Rudnica ($s_{39} = 56,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Arsen vezan za Fe i Mn okside i hidrokside može biti oslobođen reduktivnim rastvaranjem usled plavljenja zagađenog aluvijalnog zemljišta, pa visoke f_2 koncentracije predstavljaju potencijalni rizik po vodeni sistem i životnu sredinu. U takvim situacijama, usled stvaranja anaerobnih uslova tokom dužeg perioda plavljenja zemljišta, moguće je da manje toksični arsenat, As(V), pređe u toksičniji arsenit, As(III), sa štetnijim efektima po živi svet. Takođe, statistički značajne razlike između srednjeg i donjeg rečnog toka javile su se u koncentracijama As vezanog za karbonate, f_1 ($Z = -2,54$; $p < 0,05$) i arsena vezanog za organsku materiju i sulfide zemljišta, f_3 ($Z = -3,55$; $p < 0,001$) (Slika P2. u Prilogu). Generalno, raspodela As po frakcijama u ispitivanom zemljištu bila je: f_4 (75 %) > f_2 (19,5 %) > f_3 (3,6 %) > f_1 (2 %) (Slika 26.) tako da prema kategorizaciji RAC vrednosti As ima nizak rizik po životnu sredinu.

Bakar

Dobijeni rezultati primene BCR SEP ukazuju da je Cu generalno slabo mobilan element u analiziranom zemljištu. Sadržaj Cu u rezidualnoj frakciji (f_4) je u proseku 78 % u odnosu na pseudo-ukupni Cu, što odgovara prosečnoj koncentraciji od $\bar{x} = 53,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 24., Slika 26). Bakar ekstrahovan u prva tri koraka BCR SEP ($f_1 + f_2 + f_3$) iznosi 21,7 %. Na osnovu pseudo-ukupne koncentracije Cu već je prikazano da zemljište nije zagađeno ovim elementom u obimu kao što je to slučaj sa npr. Pb, Zn ili As, ali se poređenjem rezultata ekstrakcije uočavaju značajno više koncentracije u sve tri potencijalno mobilne frakcije u zemljištu srednjeg, u odnosu na donji tok reke (Slika P2. u Prilogu). Najviše bakra, nakon f_4 , ekstrahovano je u frakciji vezanoj za organsku materiju i sulfide, f_3 , u proseku od 3,8 % u odnosu na pseudo ukupan sadržaj, što odgovara srednjoj koncentraciji od 8 mg kg^{-1} (Tabela 24., Slika 26.). Bakar je u zemljištu uglavnom vezan za organsku, zbog njegovog afiniteta prema kompleksiranju sa organskim supstancama, gde se najčešće javlja u obliku rastvorljivih organskih helata (Kabata-Pendias, 2011). Biodostupnost rastvornih oblika Cu zavisi najverovatnije od molekulske mase jedinjenja u kome je vezan i količine u kojoj je prisutan. Jedinjena bakra sa manjim molekulskim masama, koja se oslobađaju tokom razgradnje biljnih i životinjskih tkiva, mogu znatno povećati njegovu pristupačnost biljkama tako da je bakar u zemljišnom rastvoru generalno kontrolisan od strane reakcije sa aktivnim grupama na površini čvrste faza i reakcijama sa specifičnim supstancama zemljišta (Kabata-Pendias, 2011). Moguće je da jedan deo Cu f_3 , imajući u vidu značajno višu koncentraciju u zemljištu srednjeg toka, vodi poreklo iz oksidacije mineralne faze, najverovatnije bakar sulfida, halkocita (Cu_2S), koji je prisutan u industrijskom otpadu generisanom aktivnostima iz topionice olova ili flotacionim koncentrisanjem halkopirita (CuFeS_2). Vrednosti RAC za Cu ukazuju da je rizik po životnu sredinu nizak, imajući u vidu da Cu f_1 obuhvata oko 1 % pseudo-ukupnog Cu u analiziranom zemljištu.

Antimon i živa

Koncentracije Sb i Hg nisu uključene u komparativnu analizu zato što su Sb f_1 koncentracije bile ispod granica detekcije u 100 % uzoraka, Sb f_2 u 83,4 %, Sb f_3 u 56,5 %, dok su Hg koncentracije u f_1 i f_2 bile ispod granica detekcije u 100 % i f_3 u 82,1 % uzoraka, što ukazuje da su ova dva elementa slabo mobilna u analiziranom zemljištu. Treba napomenuti da je Hg f_4 ekstrahovana u proseku od 93,7 % u odnosu na pseudo-ukupnu Hg, a da se ostatak od 6,3 % odnosi na Hg f_3 vezanu za organsku materiju i sulfide zemljišta. Prema Liu *et al.* (2006), trebalo bi imati na umu da Hg f_3 može uključivati metil živu (uglavnom mono metil živu), bez obzira na generalno mali udeo u odnosu na ukupnu koncentraciju, kao i da su rezultati pojedinih istraživanja (Bloom *et al.*, 2003) pokazali jaku korelaciju između organo-helatne Hg (f_3) sa procesom metilacije, koji može imati važnu ulogu u biogeochemijskom ciklusu žive.

Sa druge strane, Sb f_4 je takođe ekstrahovan u proseku od 93,6 % u odnosu na pseudo-ukupni Sb, a ostatak od 6,4 % se odnosi na Sb f_3 . Ovi rezultati su u saglasnosti sa prethodnim istraživanjima zemljišta rudarskih područja koji pokazuju da je Sb veoma malo zastupljen u rastvorljivim frakcijama zemljišta (Flynn *et al.*, 2003; Casado *et al.*, 2007; Gál *et al.*, 2007; Nannoni *et al.*, 2011a). Imajući u vidu da je Sb prateći element u proizvodnji Pb, kao i da se njegovi minerali javljaju sa primarnim Pb mineralima, kao i značajne korelacije između ova dva elementa, može se pretpostaviti da antropogeni Sb u f_4 vodi poreklo iz nerastvorenih anglezita ($PbSO_4$) i galenita (PbS), koji mogu biti prisutni u zemljištu usled depozicije mase industrijskih deponija lociranih na poljoprivrednom zemljištu aluviona reke Ibar.

Hrom i nikal

Koncentracija Cr ekstrahovanog nakon prvog koraka BCR SEP u 50 % uzoraka zemljišta srednjeg toka reke (odnosno u 40 % ukupnog broja uzoraka) je bila ispod granice detekcije, pa je kao takva izuzeta iz test statistike (Slike P2. i P3. u Prilogu). Prema literaturnim podacima, prisustvo Cr u zemljištu uslovljeno je matičnom stenom i uglavnom se javlja u rezidualnoj frakciji zemljišta (> 80 % ukupnog sadržaja) (Kabata-Pendias, 2011). U zemljišnim uzorcima područja istraživanja, Cr f_4 je u proseku

ekstrahovan u iznosu od 85,7 % u odnosu na pseudo-ukupan Cr, što odgovara srednjoj koncentraciji od $\bar{x} = 137 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 24; Slika 26.). Međutim, posmatrajući koncentracije Cr u potencijalno mobilnim frakcijama, može se uočiti da je organska materija zemljišta glavni kontrolišući faktor njegove mobilizacije u zemljištu. U odnosu na pseudo-ukupan Cr, Cr f_3 je u proseku ekstrahovan u iznosu od 10 %, što odgovara koncentraciji od $\bar{x} = 15,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 24; Slika 26.), što je u skladu sa saznanjima da organska materija zemljišta ima ključnu ulogu u ponašanju Cr (Kabata-Pendias, 2011). Hrom u zemljištu može biti prisutan u više oksidacionih stanja i u zavisnosti od toga ispoljava različito hemijsko ponašanje. Šestovalentni hrom je postojan kao anjon i brže se ekstrahuje iz zemljišta, taloži, i vrlo je toksičan. Pri visokom redoks potencijalu i u prisustvu organske materije se redukuje u Cr(III). Trovalentni hrom mnogo manje je pokretan, adsorbuje se jako za čestice zemljišta i dominantan je u većini zemljišta u odnosu na Cr(VI) (Bogdanović, 2007). Posmatrajući Cr f_3 koncentracije ekstrahovane u zemljištu u odnosu na tok reke, za razliku od ostalih elemenata, uočljiva je značajno viša ($Z = -2,63$; $p < 0,05$) koncentracija Cr f_3 u donjem ($0,238 - 73,1 \text{ mg kg}^{-1}$, $\bar{x} = 19,6 \text{ mg kg}^{-1}$) u odnosu na srednji ($0,774 - 30,9 \text{ mg kg}^{-1}$, $\bar{x} = 12,6 \text{ mg kg}^{-1}$) tok reke, što nije slučaj sa Cr f_2 (Slika P2. u Prilogu).

Prema literaturnim podacima u peskovito ilovastom zemljištu, kakvo je na osnovu teksturne analize zemljište područja istraživanja, Ni je generalno slabo mobilan, pojavljujući se u rezidualnoj frakciji sa više od 50 % u odnosu na ukupnu koncentraciju (Kabata-Pendias, 2011). U analiziranom zemljištu, koncentracija Ni f_4 u proseku uzima učešće od 75 % u odnosu na pseudo-ukupni Ni, što odgovara srednjoj koncentraciji od $\bar{x} = 274 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 24., Slika 26.). Međutim, posmatrajući koncentracije u potencijalno mobilnim frakcijama, može se uočiti da su Fe i Mn oksidi i hidroksidi i organska materija zemljišta glavni kontrolući faktori koji mogu uticati na mobilizaciju Ni u zemljištu, učestvujući redom sa 9,5 % ($\bar{x} = 34,6 \text{ mg kg}^{-1}$) i 10 % ($\bar{x} = 36,5 \text{ mg kg}^{-1}$) u odnosu na pseudo-ukupni Ni (Tabela 24., Slika 26.).

Kao i u slučaju Cr f_3 , za razliku od ostalih elemenata, koncentracija Ni f_3 u zemljištu srednjeg toka reke Ibar se kretala u opsegu od 7,04 do 45,5 mg kg^{-1} ($\bar{x} = 24,7 \text{ mg kg}^{-1}$),

što je značajno niže ($Z = -4,43$; $p < 0,001$) u odnosu na koncentraciju u zemljištu donjeg toka reke, u opsegu od 21,7 do 157 mg kg⁻¹ ($\bar{x} = 45,7$ mg kg⁻¹) (Slika P2. u Prilogu). U površinskom horizontu zemljišta organska materija može biti važan supstrat vezivanja nikla, od kojih je jedan deo u obliku lako rastvornih helata (Kabata-Pendias, 2011).

4.4.1.1. Identifikacija osnovnih supstrata odabranih elemenata u zemljištu

U dosadašnjoj diskusiji i prezentaciji dobijenih rezultata ispitivanja frakcionisanja odabranih elemenata u uzorcima poljoprivrednog zemljišta, izvedena je identifikacija mineralnih faza na osnovu koje se mogu definisati asocijacije odabranih elemenata u zemljištu. Međutim, u cilju stvaranja potpunije slike o identifikaciji supstrata analiziranih elemenata u zemljištu, sprovedena je korelaciona analiza između odabranih elemenata i makroelemenata koji predstavljaju određene mineralne faze u zemljištu.

U tu svrhu u ukupno 14 uzoraka zemljišta (s2, s3, s7, s14, s23, s29, s41, s43, s45, s47, s54, s59, s65, s71) analiziran je sadržaj šest makroelemenata (Ca, Mg, Fe, Mn, Al i Si) u različitim fazama sekvencijalne ekstrakcije. Aluminijum i silicijum predstavljaju indikatore sadržaja hidratiranih alumosilikata, Ca i Mg predstavljaju karbonate, dok Fe, Mn i delimično Al, u zavisnosti od faze, predstavljaju u različitoj meri kristalisane okside i hidrokside (Manojlović, 2004). Korelaciona analiza sadržaja odabranih elemenata u svim fazama sekvencijalne ekstrakcije nije sprovedena samo sa sadržajem makroelemenata iz jedne faze sekvencijalne ekstrakcije, već i sa preostalim fazama (Tabela 25.).

Dobijeni rezultati korelacione analize ukazuju na blagu pozitivnu korelaciju između olova koje vodi poreklo iz druge (Pb f_2), treće (Pb f_3) i četvrte (Pb f_4) faze sekvencijalne ekstrakcije sa manganom iz prve faze (Mn f_1) (Tabela 25.). Ova korelacija se pre svega može pripisati mobilizaciji mangana iz viših faza pod odgovarajućim ekohemijskim uslovima koji su vladali u zemljištu, ali ne treba zanemariti i neselektivnost sirćetne kiseline kao ekstrakcionog sredstva, jer ona primetno rastvara i deo hidrokside i hidratiranih oksida mangana. Pored toga, mangan dobijen primenom sekvencijalne ekstrakcije ne mora poticati samo od oksida, već je zastupljen i u karbonatima i

organskoj materiji, tako da, za razliku od Al, Si, Fe, koji su pretežno zastupljeni u rezidualnoj fazi, veći deo mangana se može očekivati u prvim koracima SEP (Manojlović, 2004). Na ovaj način se ne može selektivno govoriti o prvoj, najmobilnijoj fazi mangana kao supstratu analiziranih elemenata, već o značajnoj mobilizaciji mangana iz viših faza sekvencijalne ekstrakcije. Nešto slabija korelacija olova iz druge (Pb f_2) i četvrte faze (Pb f_4) sa kalcijumom iz četvrte faze (Ca f_4) sekvencijalne ekstrakcije, govori o izvesnom značaju ove faze kao supstrata za olovo. Kalcijum se nalazi u sastavu velikog broja minerala u zemljištu i strukturni je sastojak mnogih karbonata, fosfata, sulfata i silikata.

Značajne korelacije između cinka iz svih faza sekvencijalne ekstrakcije i Mn f_1 (Tabela 25.), ukazuju na zajedničke supstrate sa olovom, uz značajniju ulogu karbonata, pre svega za Zn f_1 . Takođe, značajne korelacije između cinka iz svih faza i Mg f_4 govore o značajnoj ulozi silikatne frakcije u vezivanju cinka, prvenstveno magnezijum-silikata. Magnezijum ulazi u sastav različitih silikatnih minerala, prvenstveno slojevitih silikata, montmorilonita, liskuna, hlorita i dr. Takođe, značajna je prisutnost magnezijuma u karbonatnim mineralima (dolomitu i magnezitu), tako da se njegovo prisustvo u ekstraktima zemljišta pripisuje rastvaranju karbonata, ali i razaranju silikatnog materijala (Manojlović, 2004).

Na osnovu rezultata korelacione analize (Tabela 25.), može se reći da kadmijum potiče iz supstrata koji su zajednički za Pb i Zn, ali značajna korelacija sa Mn f_4 (Cd f_4 –Mn f_4 : $r = 0,600$; $p < 0,05$, Tabela 25.) ukazuje na značajnu ulogu jako kristalisanih oksida mangana, kao supstrata za vezivanje kadmijuma u analiziranom zemljištu.

Kao osnovni supstrati nikla i hroma u analiziranom zemljištu mogu se navesti kristalisan oksid gvožđa iz četvrte faze sekvencijalne ekstrakcije (Tabela 25.). Svakako ne treba zanemariti ulogu karbonatne i izmenjive frakcije magnezijuma iz prve faze sekvencijalne ekstrakcije (Mg f_1), ali i izvesnu ulogu magnezijuma iz druge i treće faze sekvencijalne ekstrakcije (Mg f_2 i Mg f_3). Takođe, korelacije ostvarene sa silicijumom ukazuju na veoma važnu ulogu silikatnog materijala kao supstrata ovih elemenata u

analiziranom zemljištu (Tabela 25.), imajući u vidu da se silicijum u toku sekvencijalne ekstrakcije oslobađa uglavnom iz alumosilikata (Pickering, 1986).

Značajna pozitivna korelacija kod bakra pronađena je samo sa sadržajem iz prve faze i gvoždem iz prve faze sekvencijalne ekstrakcije (Cu f_1 –Fe f_1 : $r = 0,616$; $p < 0,05$, Tabela 25.), koje je prvenstveno jonoizmenjivačkog karaktera, uz određenu ulogu lako rastvornih hidroksida.

Kao preovlađajući supstrat za arsen na osnovu dobijenih korelacija, javlja se lako rastvorljiva frakcija mangana (Mn f_1), kao i silikati magnezijuma (Mg f_4) (Tabela 25.).

Kod antimona se jedino uočava izvesna korelacija sa kalcijumom četvrte faze (Sb f_4 –Ca f_4 : $r = 0,670$; $p < 0,01$, Tabela 25.), odnosno jako kristalisanim jedinjenjima kalcijuma. U slučaju žive, evidentna je korelacija sa Al f_4 , što ukazuje da hidratizirani alumosilikati predstavljaju osnovni supstrat žive u analiziranom zemljištu (Hg f_4 –Al f_4 : $r = 0,670$; $p < 0,01$, Tabela 25.).

Na osnovu navedenog može se zaključiti da u uzorcima zemljišta nije moguće jasno definisati pojedinačne supstrate, nego da se radi o mešovitoj hidroksidno-oksido-silikatnoj frakciji kao glavnom supstratu analiziranih elemenata, iz koje se mogu mobilisati pod različitim ekohemijskim uslovima.

Tabela 25. Spearman-ova korelaciona matrica sadržaja odabranih elemenata i potencijalnih zemljišnih supstrata

		Fe				Mn				Mg				Ca				Si				Al			
		f_1	f_2	f_3	f_4	f_1	f_2	f_3	f_4	f_1	f_2	f_3	f_4	f_1	f_2	f_3	f_4	f_1	f_2	f_3	f_4	f_1	f_2	f_3	f_4
Pb	f_1	0,156	0,262	0,235	-0,270	0,380	-0,033	-0,086	0,143	-0,222	-0,226	-0,165	0,469	0,213	0,367	0,367	0,508	-0,130	-0,191	-0,222	-0,187	-0,068	-0,560 [*]	-0,596 [*]	0,024
	f_2	0,037	0,231	0,165	-0,235	0,644[*]	0,130	0,059	0,301	-0,253	-0,525	-0,490	0,449	0,007	0,165	0,165	0,534[*]	-0,266	0,037	0,007	-0,051	-0,297	-0,156	-0,191	-0,073
	f_3	0,007	0,200	0,138	-0,231	0,613[*]	0,103	0,037	0,275	-0,240	-0,499	-0,459	0,466	0,024	0,196	0,196	0,512	-0,248	0,002	-0,024	-0,081	-0,288	-0,196	-0,231	-0,059
	f_4	0,081	0,218	0,169	-0,262	0,591[*]	0,103	0,055	0,297	-0,191	-0,429	-0,389	0,460	0,068	0,270	0,270	0,591[*]	-0,270	0,024	-0,002	-0,037	-0,292	-0,262	-0,288	-0,095
Zn	f_1	0,376	0,393	0,398	-0,182	0,697^{**}	0,235	0,147	0,420	-0,095	-0,376	-0,345	0,636[*]	0,174	0,152	0,152	0,442	-0,020	0,182	0,125	0,187	-0,235	-0,108	-0,147	-0,231
	f_2	0,204	0,433	0,451	-0,152	0,657[*]	0,138	0,046	0,301	-0,037	-0,371	-0,349	0,552[*]	0,099	0,020	0,020	0,367	-0,095	0,275	0,248	0,213	-0,473	-0,059	-0,068	-0,433
	f_3	0,182	0,380	0,402	-0,099	0,662^{**}	0,174	0,086	0,336	0,015	-0,376	-0,354	0,532[*]	0,095	0,015	0,015	0,332	-0,086	0,310	0,284	0,235	-0,495	-0,029	-0,037	-0,437
	f_4	0,112	0,332	0,301	-0,248	0,666^{**}	0,160	0,077	0,358	-0,204	-0,429	-0,389	0,568[*]	0,187	0,200	0,200	0,437	-0,226	0,020	-0,011	-0,033	-0,284	-0,134	-0,160	-0,174
Cd	f_1	0,499	0,389	0,429	-0,116	0,635[*]	0,235	0,156	0,389	0,037	-0,341	-0,305	0,559[*]	0,095	0,068	0,068	0,367	0,121	0,275	0,213	0,297	-0,257	-0,178	-0,204	-0,323
	f_2	0,231	0,385	0,380	-0,209	0,657[*]	0,187	0,103	0,371	-0,130	-0,385	-0,345	0,596[*]	0,147	0,165	0,165	0,446	-0,116	0,116	0,077	0,086	-0,332	-0,169	-0,196	-0,253
	f_3	0,246	0,381	0,383	-0,185	0,662^{**}	0,202	0,119	0,381	-0,101	-0,389	-0,350	0,587[*]	0,125	0,136	0,136	0,422	-0,090	0,145	0,106	0,114	-0,348	-0,161	-0,185	-0,275
	f_4	-0,064	0,147	0,160	0,204	0,530	0,407	0,354	0,600[*]	0,116	-0,222	-0,156	0,290	0,297	0,319	0,319	0,323	-0,248	0,204	0,178	0,020	-0,490	-0,187	-0,187	-0,143
Ni	f_1	0,218	-0,367	-0,134	0,670^{**}	-0,011	0,270	0,0354	0,0253	0,982^{**}	0,0490	0,0490	0,0132	0,090	0,020	0,020	-0,0367	0,490	0,574[*]	0,622[*]	0,688^{**}	-0,288	-0,108	-0,073	-0,415
	f_2	0,235	-0,182	0,020	0,653[*]	0,055	0,244	0,297	0,253	0,908^{**}	0,459	0,424	0,066	0,112	-0,086	-0,086	-0,248	0,389	0,749^{**}	0,789^{**}	0,793^{**}	-0,367	0,099	0,134	-0,503
	f_3	0,235	-0,182	0,020	0,653[*]	0,055	0,244	0,297	0,253	0,908^{**}	0,459	0,424	0,066	0,112	-0,086	-0,086	-0,248	0,389	0,749^{**}	0,789^{**}	0,793^{**}	-0,367	0,099	0,134	-0,503
	f_4	0,108	-0,099	0,125	0,552[*]	-0,081	0,051	0,112	0,095	0,873^{**}	0,648 [*]	0,644[*]	0,132	0,358	0,178	0,178	-0,160	0,262	0,552[*]	0,613[*]	0,591[*]	-0,411	-0,222	-0,160	-0,525
Cr	f_1	0,257	-0,248	-0,015	0,644[*]	-0,020	0,204	0,288	0,196	0,925^{**}	0,596[*]	0,591[*]	0,136	0,209	0,143	0,143	-0,178	0,411	0,600[*]	0,648[*]	0,714^{**}	-0,266	-0,169	-0,125	-0,376
	f_2	0,204	0,143	0,314	0,538[*]	0,073	0,213	0,209	0,297	0,763^{**}	0,437	0,411	0,026	0,332	-0,002	-0,002	-0,011	0,046	0,780^{**}	0,776^{**}	0,701^{**}	-0,604 [*]	-0,033	-0,015	-0,670 ^{**}
	f_3	0,156	0,103	0,284	0,565[*]	0,064	0,200	0,204	0,275	0,789^{**}	0,473	0,446	0,048	0,327	0,015	0,015	-0,024	0,051	0,776^{**}	0,785^{**}	0,705^{**}	-0,622 [*]	-0,042	-0,020	-0,666 ^{**}
	f_4	0,077	-0,090	0,099	0,591[*]	-0,086	0,055	0,090	0,116	0,798^{**}	0,604[*]	0,596[*]	0,128	0,464	0,222	0,222	-0,165	0,301	0,560[*]	0,591[*]	0,534[*]	-0,319	-0,086	-0,046	-0,398
Cu	f_1	0,616[*]	0,306	0,266	-0,271	0,255	0,062	-0,018	0,145	-0,015	-0,524	-0,539[*]	-0,022	-0,363	-0,447	-0,447	0,152	0,158	0,299	0,187	0,279	-0,123	-0,075	-0,141	-0,409
	f_2	-0,002	0,339	0,202	-0,169	0,398	0,057	-0,051	0,207	-0,238	-0,543[*]	-0,607[*]	-0,108	-0,123	-0,361	-0,361	0,284	-0,348	0,383	0,321	0,125	-0,334	0,486	0,442	-0,288
	f_3	-0,002	0,339	0,202	-0,169	0,398	0,057	-0,051	0,207	-0,238	-0,543[*]	-0,607[*]	-0,108	-0,123	-0,361	-0,361	0,284	-0,348	0,383	0,321	0,125	-0,334	0,486	0,442	-0,288
	f_4	-0,187	-0,103	-0,095	0,393	0,323	0,354	0,341	0,424	0,266	-0,125	-0,116	-0,125	0,103	0,099	0,099	0,231	-0,411	0,429	0,411	0,226	-0,481	0,033	0,020	-0,125
As	f_1	0,229	0,444	0,460	-0,133	0,640 [*]	0,133	0,042	0,322	-0,002	-0,342	-0,320	0,508	0,169	0,091	0,091	0,453	-0,147	0,327	0,287	0,236	-0,496	-0,113	-0,127	-0,440
	f_2	0,170	0,338	0,325	-0,201	0,660 [*]	0,201	0,121	0,400	-0,139	-0,391	-0,347	0,577[*]	0,183	0,210	0,210	0,444	-0,174	0,068	0,033	0,024	-0,316	-0,183	-0,210	-0,205
	f_3	0,170	0,338	0,325	-0,201	0,660 [*]	0,201	0,121	0,400	-0,139	-0,391	-0,347	0,577[*]	0,183	0,210	0,210	0,444	-0,174	0,068	0,033	0,024	-0,316	-0,183	-0,210	-0,205
	f_4	0,156	0,367	0,367	-0,020	0,736 ^{**}	0,275	0,182	0,477	0,007	-0,363	-0,354	0,537[*]	0,196	0,090	0,090	0,415	-0,152	0,385	0,349	0,270	-0,473	0,112	0,090	-0,345
Hg	f_1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	f_2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	f_3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	f_4	-0,130	-0,182	-0,301	0,068	0,345	0,279	0,231	0,248	-0,446	-0,490	-0,437	0,070	-0,046	0,108	0,108	-0,002	0,051	-0,345	-0,380	-0,402	0,455	0,182	0,147	0,736^{**}
Sb	f_1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	f_2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	f_3	-0,231	0,099	0,077	0,328	-0,370	0,040	-0,011	-0,046	-0,110	0,256	0,275	-0,475	0,251	-0,048	-0,048	-0,269	-0,134	-0,150	-0,174	-0,293	0,143	-0,070	-0,077	0,260
	f_4	0,099	0,425	0,324	-0,452	0,115	-0,247	-0,306	-0,046	-0,432	-0,176	-0,139	0,166	0,185	0,326	0,326	0,670^{**}	-0,311	-0,269	-0,315	-0,350	-0,042	-0,612 [*]	-0,650 [*]	0,048

* korelacija je značajna na nivou 0,05; ** korelacija je značajna na nivou 0,001.

4.4.1.2. Analiza glavnih komponenti (Principal Component Analysis)

Analiza glavnih komponenti sprovedena je na logaritmovanoj matrici koja je prethodno „očišćena” od *outlier*-a i koja se sastoji od 20 promenljivih (zasebno f_1 , f_2 i f_3 koncentracija) i 78 uzoraka (mernih mesta). Sadržaj Hg i Sb u f_1 , f_2 i f_3 i Cr u f_1 nije uključen u PCA, imajući u vidu da su sadržaji ova tri elementa u pomenutim frakcijama uglavnom bili ispod granice detekcije (Cr u preko 40 % uzoraka). Koncentracije elemenata izmerene nakon četvrtog koraka ekstrakcije (f_4) zemljišta nisu uključene u PCA s obzirom da je ova frakcija elemenata najmanje mobilna i praktično nedostupna biljkama u prirodnim uslovima. Analizom korelacione matrice (Tabela 26.) može se uočiti dosta visokih koeficijenata korelacija sa statističkom značajnošću. KMO pokazatelj (*Kaiser-Mejer-Olkin*) ima vrednost 0,822, *Bartlett*-ov test sferičnosti dostigao je statističku značajnost od $p < 0,001$, što ukazuje na podobnost korelacione matrice za primenu PCA (Tabela 27.).

Primenom PCA, prema *Kaiser*-ovom kriterijumu, izdvojene su ukupno četiri glavne komponente koje objašnjavaju preko 80 % ukupne varijanse, dok su ostale, sa *eigen*-vrednostima ispod 1 odbačene (Slika 27.). U Tabeli 28. data su faktorska opterećenja i vrednosti komunaliteta promenljivih nakon *varimax* ortogonalne rotacije. Prikazana su faktorska opterećenja iznad 0,3 jer manja nisu bitna sa aspekta statističke značajnosti (Živojinović, 2013).

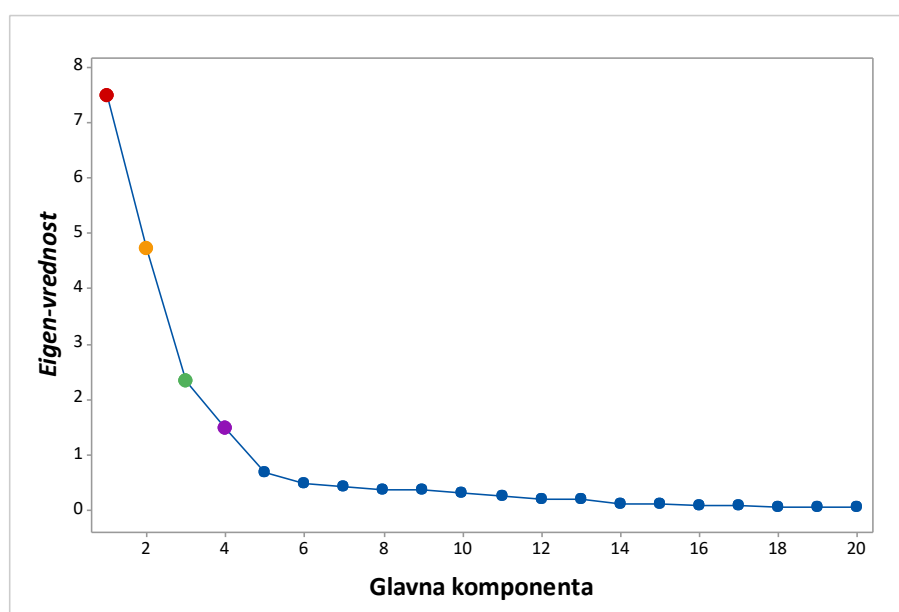
Tabela 26. Pearson-ova matrica koeficijenta linearne korelacije ($n = 78$)

	Pb _{f1}	Zn _{f1}	Cd _{f1}	Ni _{f1}	Cu _{f1}	As _{f1}	Pb _{f2}	Zn _{f2}	Cd _{f2}	Ni _{f2}	Cr _{f2}	Cu _{f2}	As _{f2}	Pb _{f3}	Zn _{f3}	Cd _{f3}	Ni _{f3}	Cr _{f3}	Cu _{f3}	As _{f3}	
Pb _{f1}	1,000																				
Zn _{f1}	0,579**	1,000																			
Cd _{f1}	0,583**	0,527**	1,000																		
Ni _{f1}	0,107	-0,108	-0,149	1,000																	
Cu _{f1}	0,736**	0,334**	0,519**	0,204*	1,000																
As _{f1}	0,047	0,616**	0,152	-0,303*	-0,256*	1,000															
Pb _{f2}	0,615**	0,705**	0,514**	-0,170	0,276*	0,537**	1,000														
Zn _{f2}	0,562**	0,795**	0,486**	-0,042	0,246*	0,564**	0,575**	1,000													
Cd _{f2}	0,623**	0,869**	0,621**	-0,072	0,320*	0,550**	0,796**	0,796**	1,000												
Ni _{f2}	-0,247*	-0,140	-0,321*	0,599**	-0,289*	0,049	-0,246	-0,021	-0,096	1,000											
Cr _{f2}	-0,203*	-0,026	-0,299*	0,308*	-0,295*	0,112	-0,038	0,063	-0,052	0,623**	1,000										
Cu _{f2}	0,208*	0,510**	0,110	-0,243*	-0,087	0,547**	0,609**	0,470**	0,515**	-0,097	0,277*	1,000									
As _{f2}	0,178	0,750**	0,338**	-0,316*	-0,055	0,831**	0,594**	0,655**	0,672**	-0,016	0,105	0,661**	1,000								
Pb _{f3}	0,798**	0,499**	0,286*	0,075	0,651**	0,038	0,482**	0,453**	0,511**	-0,176	-0,160	0,166	0,138	1,000							
Zn _{f3}	0,683**	0,668**	0,441**	0,040	0,611**	0,224*	0,643**	0,566**	0,669**	-0,293*	-0,159	0,272*	0,325*	0,716**	1,000						
Cd _{f3}	0,545**	0,276*	0,576**	-0,027	0,653**	-0,159	0,206*	0,141	0,223*	-0,415**	-0,487**	-0,279*	-0,089	0,396**	0,409**	1,000					
Ni _{f3}	-0,378**	-0,221*	-0,140	0,383**	-0,338**	0,042	-0,288*	-0,188*	-0,213*	0,639**	0,257*	-0,366**	-0,051	-0,357**	-0,278*	-0,149	1,000				
Cr _{f3}	-0,580**	-0,037	-0,176	-0,205*	-0,722**	0,490**	-0,052	0,001	-0,042	0,362**	0,441**	0,245*	0,383**	-0,561**	-0,363**	-0,548**	0,475**	1,000			
Cu _{f3}	0,034	0,476**	0,081	-0,377**	-0,268*	0,689**	0,444**	0,428**	0,453**	-0,064	0,155	0,671**	0,691**	0,075	0,226*	-0,332**	-0,179	0,484**	1,000		
As _{f3}	0,315*	0,662**	0,043	0,101	0,075	0,520**	0,476**	0,646**	0,635**	0,208*	0,333**	0,618**	0,632**	0,450**	0,477**	-0,293*	-0,160	0,089	0,580**	1,000	

* korelacija je značajna na nivou 0,05; ** korelacija je značajna na nivou 0,001.

Tabela 27. *Kajzer-Majer-Olkin*-ova mera adekvatnosti uzorkovanja i *Bartlett*-ov test sferičnosti

KMO		0,822
<i>Bartlett</i> -ov test sferičnosti	Hi-Kvadrat	1536
	Stepeni slobode (df)	190
	Značajnost (p)	0,000



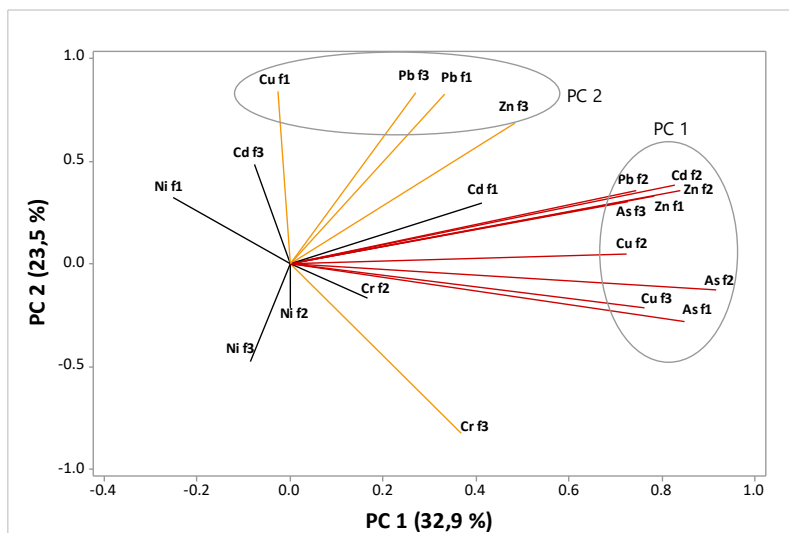
Slika 27. Grafički predstavljene *eigen*-vrednosti glavnih komponenti – dijagram prevoja (*Scree plot*)

Tabela 28. *Varimax* rotirana matrica glavnih komponenti sa vrednostima faktorskih opterećenja i komunalitetima

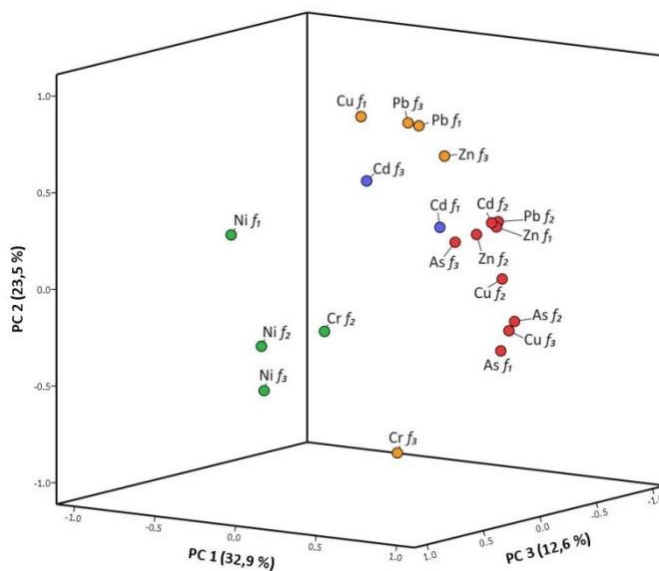
Element <i>frakcija</i>	Komponenta				Komunaliteti	
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	Inicijalne	Ekstrakcione
As f_2	0,917				1,00	0,861
As f_1	0,850				1,00	0,804
Zn f_1	0,838	0,359			1,00	0,866
Cd f_2	0,828	0,383			1,00	0,875
Zn f_2	0,783	0,329			1,00	0,742
Cu f_3	0,763			-0,302	1,00	0,771
Pb f_2	0,744	0,355			1,00	0,717
As f_3	0,727			-0,449	1,00	0,861
Cu f_2	0,724			-0,437	1,00	0,765
Cu f_1		0,838		0,338	1,00	0,818
Pb f_3		0,836			1,00	0,772
Cr f_3	0,368	-0,827			1,00	0,877
Pb f_1	0,332	0,826			1,00	0,853
Zn f_3	0,483	0,683			1,00	0,726
Ni f_2			0,882		1,00	0,882
Ni f_1		0,323	0,794		1,00	0,805
Ni f_3		-0,475	0,729		1,00	0,844
Cr f_2			0,562	-0,530	1,00	0,654
Cd f_3		0,482		0,743	1,00	0,815
Cd f_1	0,413			0,695	1,00	0,755
<i>Eigen-</i> <i>vrednost</i>	6,57	4,69	2,51	2,26	20,0	16,0
% Varijanse	32,9	23,5	12,6	11,3	100	80,3

Na osnovu grafičke inerpertacije faktorskih opterećenja (*Factor loadings*) (Slike 28. i 29.) i matrice sa izdvojenim glavnim komponentama nakon, izvršene *varimax* rotacije prikazanim u tabeli 28. može se videti da se prva glavna komponenta (PC 1) koja objašnjava 32,9 % ukupne varijanse sastoji od koncentracija As (f_1 , f_2 i f_3), Zn (f_1 , f_2), Cu (f_2 , f_3), Pb f_2 i Cd f_2 sa visokim faktorskim opterećenjima i relativno niskim opterećenjima za Cd f_1 (0,413) i Zn f_3 (0,413). Druga glavna komponenta (PC 2), koja objašnjava 23,5 % varijanse, sadrži promenljive Cu f_1 , Pb f_3 , Pb f_1 i Zn f_3 sa visokim pozitivnim opterećenjem i promenljivu Cr f_3 sa izrazito negativnim faktorskim opterećenjem (-0,827). Ova negativna korelacija Cr f_3 , u odnosu na ostale promenljive sadržane u PC 2, ukazuje na njegovo nezavisno poreklo u zemljištu područja istraživanja. Takođe, Cr f_3 je značajno više izdvojen u donjem toku reke u odnosu na srednji tok, kog karakterišu visoke koncentracije „antropogenih” elemenata, izdvojene kao potencijalno mobilne. Moguć izvor prisustva hroma u poljoprivrednom zemljištu

može biti korišćenje fosfornih i kalijumovih đubriva, koja mogu sadržati hrom u koncentracijama od 1000 mg kg^{-1} (Bogdanović, 2007). Otuda i pretpostavka da je to razlog visokog negativnog opterećenja u odnosu na elemente koji vode poreklo iz Pb/Zn industrijskih aktivnosti.



Slika 28. Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja prve dve komponente



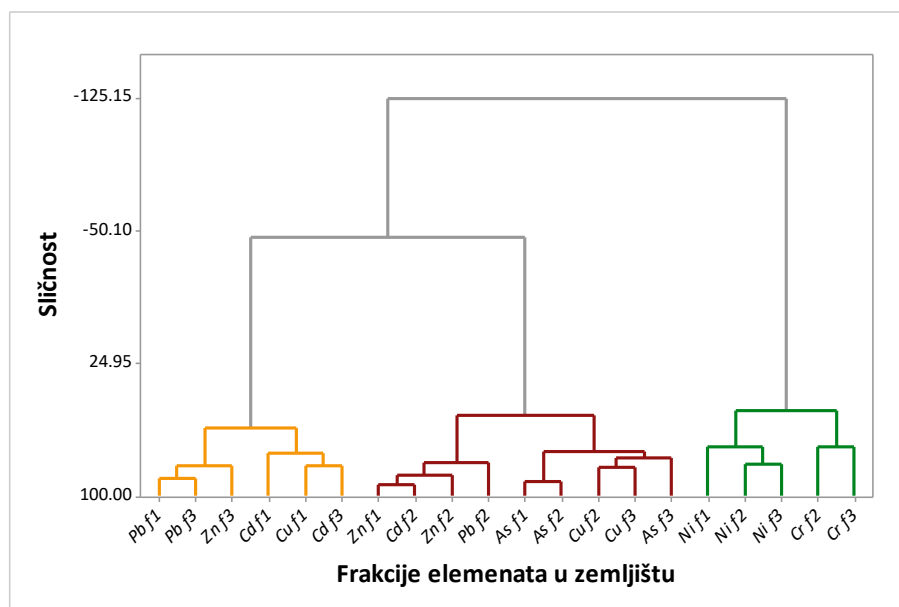
Slika 29. Dijagram rotiranih faktorskih opterećenja u prostoru prve tri komponente

Treća glavna komponenta (PC 3) objašnjava 12,6 % ukupne varijanse i sastoji se od Ni f_1 , f_2 i f_3 i Cr f_2 ukazujući na nezavisan faktor koji utiče na njihovu potencijalnu mobilnost u odnosu na Pb/Zn industrijske aktivnosti. Kao i Cr, tako i Ni može biti dodat poljoprivrednom zemljištu upotrebom veštačkih đubriva i stajnjaka (Bogdanović, 2007) i time uticati na potencijalnu mobilizaju. Međutim, prema Facchinelli *et al.* (2001) antropogeno dodavanje Ni i Cr zemljištu upotrebom veštačkih i prirodnih đubriva generalno je manje od koncentracija koje su već prisutne u zemljištu, tako da moguće poreklo „mobilnih” frakcija ovih elemenata može biti iz primarnih i sekundarnih minerala zemljišta, imajući u vidu dobijene visoke pseudo-ukupne koncentracije, naročito u slučaju Ni (Slika P1. u Prilogu).

Četvrtoj glavnoj komponenti (PC 4), koja objašnjava 11,3 % varijanse, pripadaju Cd f_1 i Cd f_3 sa visokim faktorskim opterećenjima od 0,695 i 0,743 redom (Tabela 28.). Takođe, ove dve promenljive učestvuju u PC 1 i PC 2 sa relativno niskim opterećenjem, Cd f_1 od 0,413 u PC 1 (gde se nalazi Cd f_2 sa faktorskim opterećenjem od 0,828) i Cd f_3 od 0,482 u PC 2, ukazujući na uticaj Pb/Zn industrijskih aktivnosti na raspodelu Cd u potencijalno mobilnim fazama zemljišta. Imajući u vidu da su fosfatna đubriva poznata kao važan izvor Cd u poljoprivrednom zemljištu (Kabata-Pendias, 2011), izdvajanje Cd f_1 i Cd f_3 u posebnoj komponenti može se protumačiti i kao posledica njihove primene u poljoprivredi.

4.4.1.3. Analiza grupisanja (Cluster Analysis)

Radi povezivanja elemenata u ekstraktima zemljišta primenjena je hijerarhijska metoda grupisanja standardizovanih varijabli u klastere primenom, *Ward*-ove metode i kvadrata *Euclidean*-ove razdaljine, kao mere bliskosti između ekstrahovanih koncentracija elemenata u zemljištu. Dobijeni dendrogram predstavlja grupisanje izmerenih koncentracija elemenata u frakcijama zemljišta u grupe, tzv. klastere i predstavljen je na slici 30.



Slika 30. HCA dendrogram frakcija elementa u uzorcima zemljišta

Dendrogram dobijen primenom HCA ukazuje da se sve koncentracije odabranih elemenata koje su ekstrahovane u prva tri koraka BCR SEP mogu grupisati u tri klastera (Slika 30.). Klaster 1 (žuti) i klaster 2 (crveni) se sastoje od elemenata koji su ranije definisani kao „antropogeni faktor”. Imajući u vidu da se antropogeno unošenje elemenata reflektuje na njihov potencijalno mobilni sadržaj u zemljištu (Passos *et al.*, 2010; Canuto *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015;) može se zaključiti da su rezultati dobijeni primenom HCA u saglasnosti sa rezultatima PCA. Treći klaster, koji obuhvata koncentracije Ni f_1 , f_2 i f_3 i Cr f_2 i f_3 (Cr f_1 nije uključena u PCA i HCA zbog velikog broja uzoraka sa koncentracijom < DL) jasno ukazuje na nezavisni uticaj na potencijalnu mobilizaciju ovih elemenata u zemljištu u odnosu na Pb/Zn industrijske izvore zagađenja na području istraživanja. Takođe, promenljiva Cr f_3 , koja je imala visoko negativno opterećenje u „antropogenom faktoru” PC 2, primenom HCA je grupisana u ovaj klaster.

4.5. Sadržaj odabranih elemenata u analiziranim biljkama

U istraživanju koje je sprovedeno u okviru ove doktorske disertacije određivan je sadržaj odabranih elemenata (Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb, Hg, Ni i Cr) u plodovima kukuruza (*Zea mays* L.) i krompira (*Solanum tuberosum* L.) prikupljenim na području istraživanja. Ove dve biljne vrste izabrane su kao biomonitori jer se široko uzgajaju i konzumiraju na području istraživanja. Koncentracija elemenata je određivana u zrnu i klipju (čoknju) kukuruza i krtoli (oljuštenom krompiru) i kori. Deskriptivni statistički parametri dobijenih rezultata na bazi sveže mase analiziranih biljaka predstavljeni su u tabeli 29. *Mann-Whitney U*-test je korišćen za određivanje razlika između koncentracija odabranih elemenata u jestivim delovima plodova kukuruza i krompira, dok je *Wilcoxon Signed-Rank* test korišćen za definisanje razlika između koncentracija odabranih elemenata u različitim delovima plodova iste biljke: zrno u odnosu na klip kukuruza i oljušten krompir u odnosu na koru. Neparametarski testovi su korišćeni zbog značajnog odstupanja podataka od normalnosti raspodele.

4.5.1. Transfer odabranih elemenata iz zemljišta

Transfer odabranih elemenata u sistemu zemljište – jestivi deo biljke predstavlja ključnu komponentu ljudske izloženosti zagađujućim materijama kroz lanac ishrane. Više vrednosti transfer faktora (*TF*) reflektuju slabo zadržavanje elemenata u zemljištu ili veću efikasnost biljaka u njihovoj apsorpciji (Douay *et al.*, 2013). Vrednosti transfer faktora izračunate za zrno kukuruza su se u odnosu na opseg i medijane kretale redosledom: Zn [0,0111–0,381 (*Md* = 0,0562)] > Cu [0,000638–0,133 (*Md* = 0,0257)] > Hg [0,000482–0,0863 (*Md* = 0,0124)] > Sb [0,000533–0,00800 (*Md* = 0,00267)] > Pb [0,000128–0,136 (*Md* = 0,00209)] > Ni [4,85·10⁻⁶–0,00647 (*Md* = 0,00168)] > Cd [7,81·10⁻⁵–0,394 (*Md* = 0,00163)] > Cr [1,93·10⁻⁵–0,0115 (*Md* = 0,000842)] > As [2,05·10⁻⁵–0,0307 (*Md* = 0,000764)].

Kod oljuštenih uzoraka krompira TF niz se kretao redosledom: Sb^2 [0,00119–0,156 ($Md = 0,05800$)] > Cu [0,00137–0,206 ($Md = 0,0442$)] > Zn [0,00395–0,258 ($Md = 0,0271$)] > Hg [0,00659–0,0639 ($Md = 0,0188$)] > Cd [0,000240–1,13 ($Md = 0,0153$)] > Pb [$4,14 \cdot 10^{-5}$ –0,0945 ($Md = 0,00317$)] > Cr [$5,13 \cdot 10^{-5}$ –0,122 ($Md = 0,00274$)] > Ni [0,000147–0,0472 ($Md = 0,00265$)] > As [$1,02 \cdot 10^{-5}$ –0,0811 ($Md = 0,00263$)], ukazujući slično, kao i kod zrna kukuruza, da se Cu i Zn lakše prenose iz zemljišta u jestivi deo biljke, dok se najteže prenose As, Ni i Cr. Ovi rezultati ukazuju da je biljni apsorpcioni kapacitet u zavisnosti od fiziološke funkcije elemenata, tj. esencijalni elementi se lakše preuzimaju iz zemljišta nego ne-esencijalni. Kao esencijalni elementi za funkcionisanje biljaka, Zn i Cu imaju najviše TF vrednosti i generalno najviše koncentracije u analiziranim uzorcima (Tabela 29.), što je u skladu sa literaturnim podacima za krompir (Obiora *et al.*, 2016; Khan *et al.*, 2017) i kukuruz (Carbonell *et al.*, 2011; Adamo *et al.*, 2014; Wahsha *et al.*, 2014) gajenim na zagađenom zemljištu, kao i kod istraživanja sprovedenim sa drugim vrstama povrća (Bakircioglu *et al.*, 2011a; Adamo *et al.*, 2014; Akinyele i Shokunbi, 2015). Dobijene TF vrednosti svih razmatranih elemenata imaju tendenciju opadanja sa porastom pseudo-ukupne koncentracije u zemljištu (Slika P4. u Prilogu), ukazujući da odnos elemenata iz zemljišta preuzetih od strane biljaka opada sa porastom pseudo-ukupne koncentracije. Moglo bi se reći da linearna tendencija zavisi od opsega zagađenja zemljišta. Generalno, kada su koncentracije analiziranih elemenata u zemljištu otprilike ispod preporučenih remedijacionih vrednosti za analizirano zemljište, uočava se nagli pad TF vrednosti, porastom pseudo-ukupnih koncentracija elemenata u zemljištu i prekoračivanjem remedijacionih vrednosti, naglo opadanje TF vrednosti se redukuje. Pored toga, korelaciona analiza je ukazala na značajne reverzne korelacije između TF i pseudo-ukupnih vrednosti svih odabranih elemenata (izuzev As i Hg u krompiru i Sb u zrnu kukuruza) (Slika P4. u Prilogu). Ovo TF smanjenje sa porastom pseudo-ukupnih koncentracija može ukazati na kontrolisani transport zagađujućih elemenata iz zemljišta i moguć mehanizam isključivanja potencijalno toksičnih elemenata od strane biljke (Adamo *et al.*, 2014).

²Rezultate TF za Sb treba uzeti sa rezervom imajući u vidu da su koncentracije bile ispod granice detekcije metode u većini uzoraka kukuruza (94 %) i krompira (70 %) kao i rezultate TF Hg gde je Hg < DL u 58 % uzoraka kukuruza i 82 % uzoraka krompira. Vrednosti TF računane su na broj uzoraka u kojima su koncentracije ovih elemenata detektovane (Tabela 29).

Tabela 29. Deskriptivna statistika koncentracija odabranih elemenata u plodovima kukuruza (*Zea mays* L.) i krompira (*Solanum tuberosum* L.) [mg kg⁻¹ sveže mase]

Element	Biljka	Deo ploda	<i>n</i>	\bar{x}	<i>SD</i>	<i>Md</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>K-S Test</i> ^a
Pb	Kukuruz	Zrno	58	1,23	1,45	0,758	0,0350	7,16	1,89	4,26	<i>p</i> = 0,000
		Klip	30	0,666	0,922	0,337	0,149	4,91	3,76	16,2	<i>p</i> = 0,000
	Krompir	Krtola	55	1,12	1,27	0,648	< DL	5,41	1,79	2,51	<i>p</i> = 0,000
		Kora	27	26,1	46,2	11,78	3,42	225	3,68	14,34	<i>p</i> = 0,000
Zn	Kukuruz	Zrno	58	16,6	8,16	14,7	3,78	44,2	0,990	1,31	<i>p</i> = 0,191
		Klip	30	30,3	21,9	22,7	5,84	117	2,33	7,65	<i>p</i> = 0,011
	Krompir	Krtola	55	9,18	6,11	5,76	1,54	24,1	0,81	-0,445	<i>p</i> = 0,000
		Kora	27	23,3	19,7	15,6	7,17	92,4	2,15	5,05	<i>p</i> = 0,000
Cd	Kukuruz	Zrno	58	0,0130	0,0220	0,00510	< DL	0,114	3,12	10,7	<i>p</i> = 0,000
		Klip	30	0,0270	0,0330	0,0140	< DL	0,123	1,95	3,05	<i>p</i> = 0,000
	Krompir	Krtola	55	0,0590	0,0630	0,0430	< DL	0,298	2,43	5,77	<i>p</i> = 0,000
		Kora	27	0,268	0,192	0,201	0,0700	0,904	1,98	4,25	<i>p</i> = 0,017
As	Kukuruz	Zrno	58	0,113	0,388	0,0470	< DL	2,91	6,91	49,9	<i>p</i> = 0,000
		Klip	30	0,215	0,135	0,181	< DL	0,749	2,19	7,72	<i>p</i> = 0,075
	Krompir	Krtola	55	0,313	0,416	0,116	< DL	1,79	1,92	4,12	<i>p</i> = 0,000
		Kora	27	5,447	7,897	2,94	0,183	40,3	3,61	15,2	<i>p</i> = 0,000
Cu	Kukuruz	Zrno	58	1,09	0,562	1,02	< DL	3,41	1,28	3,81	<i>p</i> = 0,034
		Klip	30	1,93	0,784	1,84	0,667	4,13	0,860	0,702	<i>p</i> = 0,200
	Krompir	Krtola	55	2,36	1,35	2,27	0,638	6,52	1,16	1,27	<i>p</i> = 0,036
		Kora	27	5,77	2,59	5,49	2,07	12,6	1,11	1,61	<i>p</i> = 0,200
Sb	Kukuruz	Zrno	5	0,0150	0,0100	0,0120	0,00800	0,0340	1,98	4,12	<i>p</i> = 0,031
		Klip	/	< DL	/	/	< DL	< DL	/	/	/
	Krompir	Krtola	17	0,329	0,222	0,286	0,0110	0,972	2,01	4,22	<i>p</i> = 0,020
		Kora	/	< DL	/	/	< DL	< DL	/	/	/
Hg	Kukuruz	Zrno	24	0,00900	0,0140	0,0167	0,00170	0,0597	1,24	1,33	<i>p</i> = 0,000
		Klip	30	0,0170	0,0210	0,0170	< DL	0,100	0,0170	0,0210	<i>p</i> = 0,001
	Krompir	Krtola	10	0,0220	0,0210	0,0127	0,00430	0,0730	1,68	2,35	<i>p</i> = 0,061
		Kora	27	0,0260	0,0780	0,00800	< DL	0,390	4,32	19,4	<i>p</i> = 0,000
Ni	Kukuruz	Zrno	58	0,421	0,320	0,346	< DL	1,49	1,45	2,64	<i>p</i> = 0,013
		Klip	30	0,249	0,223	0,204	0,01300	1,01	2,13	5,03	<i>p</i> = 0,000
	Krompir	Krtola	55	1,09	2,01	0,675	0,0700	14,8	6,23	43,1	<i>p</i> = 0,000
		Kora	27	13,4	11,2	10,1	1,56	41,6	1,68	2,04	<i>p</i> = 0,000
Cr	Kukuruz	Zrno	58	0,136	0,126	0,100	< DL	0,670	2,32	6,66	<i>p</i> = 0,000
		Klip	30	0,557	0,590	0,378	0,0810	2,58	2,27	5,21	<i>p</i> = 0,000
	Krompir	Krtola	55	1,25	2,59	0,307	0,0140	16,2	4,16	21,1	<i>p</i> = 0,001
		Kora	27	11,2	7,59	8,47	1,28	28,3	0,739	-0,62	<i>p</i> = 0,000

a – značajnost (*p*) Kolmogorov-Smirnov-og testa normalnosti za originalni set podataka: podaci imaju normalnu raspodelu za vrednosti *p* > 0,05; *n* – broj uzoraka; \bar{x} – srednja vrednost; *SD* – standardna devijacija; *Md* – Medijana.

4.5.2. Koncentracije odabranih elemenata u analiziranim biljkama

Prema Pravilniku o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje; Prilog 4. Maksimalno dozvoljene količine određenih kontaminanata u hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog porekla, Odeljak 3. Metali i nemetali, Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije (RS Pravilnik, 2014; „Službeni Glasnik RS”, br. 37/2014), maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) Pb u povrću (koncentracije se odnose na oljušteni krompir) je $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, dok MDK Pb za žitarice iznosi $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Iste koncentracije su ustanovljene i Pravilnikom Evropske unije (EU) o maksimalnim nivoima zagađujućih materija u hrani (EC, 2006; European Commission No 1881/2006). Koncentracija Pb u zrnju kukuruza se kretala u rasponu od $0,0350$ do $7,16 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 0,758 \text{ mg kg}^{-1}$) dok je u oljuštenom krompiru bila u rasponu od $< DL$ do $5,41 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 0,648 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabela 29.). Prema rezultatima *Mann-Whitney U*-testa ne postoje značajne razlike između dobijenih Pb koncentracija u kukuruzu i krompiru ($U = 1554$; $p > 0,05$). U odnosu na Pb MDK, može se reći da su uzorci plodova analiziranih biljaka područja istraživanja zagađeni ovim metalom, prekoračujući nacionalnu i EU MDK u 74,5 % uzoraka zrna kukuruza i nacionalnu i EU Pb MDK za krompir u 94,5 % uzoraka (Slika 31.).

Maksimalno dozvoljena koncentracija za Zn u povrću nije definisana ni nacionalnom (RS Pravilnik, 2014) ni EU regulativom (EC, 2006). Međutim, prema Kabata-Pendias (2011), granica toksičnosti cinka za biljke zavisi od genotipa i vrste biljke, kao i od stadijuma rasta, i u većini slučajeva gornji nivo toksičnosti je u rangu od 50 do 100 mg kg^{-1} , dok Carbonell *et al.* (2011) sugerišu da koncentracija Zn u zrnju kukuruza treba da bude niža od 34 mg kg^{-1} kako bi bio pogodan za ishranu ljudi. Imajući u vidu ove vrednosti i koncentracije Zn dobijene u ovom radu, a koje su se kretale u opsegu od $3,78$ do $44,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 14,7 \text{ mg kg}^{-1}$) u zrnju kukuruza i od $1,54$ do $24,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 5,76 \text{ mg kg}^{-1}$) u oljuštenoj krtoli krompira (Tabela 29.), moglo bi se reći da analizirane biljke nisu „opterećene” cinkom, bez obzira na visoke, kako pseudo-ukupne koncentracije, tako i koncentracije ekstrahovane u potencijalno najmobilnijoj frakciji zemljišta. Poredeći dobijene koncentracije dolazi se do zaključa da je koncentracija Zn statistički značajno viša u kukuruzu u odnosu na krompir ($U = 702$; $p < 0,001$).

Koncentracije Cd su se kretale u opsegu od < DL do 0,114 mg kg⁻¹ ($Md = 0,00510$ mg kg⁻¹) u uzorcima zrna kukuruza, dok su u uzorcima oljuštene krtole krompira bile u opsegu od < DL do 0,298 mg kg⁻¹ ($Md = 0,0430$ mg kg⁻¹) (Tabela 29.), što je statistički značajno viša koncentracija ($U = 373$; $p < 0,001$). Generalno, Cd koncentracije u zrnu kukuruza su bile niže od MDK (0,1 mg kg⁻¹) za žitarice, prema nacionalnoj i EU regulativi (EC, 2006; RS Pravilnik, 2014), izuzev dva uzorka uzeta u blizini flotacijskih jalovišta u Zvečanu ($s_6 = 0,103$ mg kg⁻¹ i $s_{10} = 0,114$ mg kg⁻¹). Sa druge strane, u uzorcima krompira, Cd koncentracije su prekoračivale MDK od 0,05 mg kg⁻¹ za oljušteni krompir prema nacionalnoj i EU regulativi u 42 % uzorka. Imajući u vidu generalno niske koncentracije Cd u zrnu kukuruza i značajno niže u odnosu na uzorke krtole krompira, kao i činjenicu da je Cd označen kao najmobilniji element u analiziranom zemljištu, izdvojen u karbonatnoj/kiselo rastvornoj frakciji u proseku preko 20 % u odnosu na pseudo-ukupni Cd, moglo bi se pretpostaviti da je kukuruz u stanju da ograniči translokaciju ovog toksičnog elementa iz korena do jestivog dela biljke (Barać *et al.*, 2016b). Ova tvrdnja je u saglasnosti sa istraživanjima translokacije potencijalno toksičnih elemenata u različitim delovima kukuruza gde autori ističu važnu restrikciju (*root barrier effect*) internog transporta iz korena do zrna kukuruza, najverovatnije zbog kapaciteta vezivanja potencijalno toksičnih elemenata u korenovom sistemu kukuruza (Wahsha *et al.*, 2014, Nannoni *et al.*, 2016).

Sadržaj arsena je veći od MDK (za voće i povrće od 0,3 mg kg⁻¹, RS Pravilnik, (2014)) u 40 % uzoraka krompira, krećući se u rasponu od < DL do 1,79 mg kg⁻¹ ($Md = 0,116$ mg kg⁻¹), dok je u kukuruzu bio manji od MDK (0,5 mg kg⁻¹ koja je ustanovljena za žitarice) izuzev par uzoraka ($s_{29} = 2,91$ mg kg⁻¹ u Leposaviću u blizini aktivnog flotacijskog Pb/Zn jalovišta, $s_{10} = 0,718$ u selu Žitkovac (Zvečan) u blizini pasivnog flotacijskog Pb/Zn jalovišta) krećući se u rasponu od < DL do 2,91 mg kg⁻¹ ($Md = 0,0470$ mg kg⁻¹) (Tabela 29.), što čini značajnu razliku između plodova ove dve biljke ($U = 122$; $p < 0,05$). Imajući u vidu da biljke usvajaju As primarno preko korena, više koncentracije se očekuju upravo u korenju i u podzemnim plodovima, kao što su krompir i šargarepa (Bellows, 2005; Norton *et al.*, 2013), što može objasniti značajno višu As koncentraciju u krompiru u odnosu na nadzemni plod kukuruza.

Ne postoje jasni normativi nacionalne i EU regulative za koncentracije bakra koje se odnose na neobrađene poljoprivredne proizvode, korenasto, krtolasto povrće, žitarice (cerealije) i sl. Prema Arora *et al.* (2008) MDK Cu u hrani je 40 mg kg^{-1} pozivajući se na „*Food Standards Program*” FAO/WHO (Codex Alimentarius Commission, 1984). U analiziranim biljkama, dobijene koncentracije su bile znatno niže od predložene MDK krećući se u opsegu od $< \text{DL}$ do $3,41 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 1,02 \text{ mg kg}^{-1}$) u zrnju kukuruza i od $0,638$ do $6,52 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 2,27 \text{ mg kg}^{-1}$) u krompiru (Tabela 29.) što predstavlja značajnu razliku ($U = 543$; $p < 0,001$). Generalno niske koncentracije Cu su u skladu sa slabom mobilnošću u analiziranom zemljištu (sadržaj Cu u rezidualnoj frakciji (f_4) je u proseku 75 % u odnosu na pseudo-ukupni Cu) i relativno umerenim pseudo-ukupnim koncentracijama, koje su se uglavnom kretale u rasponu između lokalnih „*background*” vrednosti i preporučenih remedijacionih vrednosti za analizirano zemljište (Slika P1/Cu u Prilogu), sa nekoliko ekstrema na *hot-spot* mestima. Pored toga, Cu je slabo mobilan i u samim biljkama, s obzirom da je jako vezan azotom i proteinima (Kabata-Pendias, 2011), tako da su izmerene „odgovarajuće” koncentracije u analiziranim biljkama od suštinskog značaja, kako za zdrav i pravilan razvoj biljke, tako i za snabdevanje ljudi i životinja nutrijentima.

Koncentracije žive u uzorcima zrna kukuruza su se kretale u opsegu od $0,00170$ do $0,0597 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 0,0167 \text{ mg kg}^{-1}$), dok su u uzorcima krtole krompira bile u opsegu od $0,00430$ do $0,0730 \text{ mg kg}^{-1}$ ($Md = 0,0127 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabela 28.). Prema nacionalnoj regulativi, ustanovljene MDK za Hg u žitaricama iznose $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ i svežem voću i povrću $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ (RS Pravilnik, 2014). Koncentracija Hg u analiziranim biljkama je uglavnom bila niža od MDK, sa par izuzetaka. Treba napomenuti da je koncentracija Hg u uzorcima zrna kukuruza i oljuštenog krompira bila ispod granica detekcije metode kod 58 % i 82 % uzoraka, redom (Slika 31.). Shodno ovim rezultatima, poredeći detektovane vrednosti u uzorcima kukuruza ($n = 24$, od 58) i krompira ($n = 10$, od 55), ne postoji značajna razlika između izmerenih koncentracija ($U = 117$; $p > 0,05$). Moglo bi se reći da su dobijeni rezultati analize u skladu sa generalno umerenom pseudo-ukupnom koncentracijom žive u zemljištu kao i sa slabom mobilnošću i potencijalnom biodostupnošću.

Prekomerna akumulacija Sb može biti toksična za biljku i može inhibirati njen razvoj i rast. Međutim, ne postoje podaci o toksičnom nivou antimona u biljkama (Kabata-Pendias, 2011), ali He *et al.* (2012) preporučuju da koncentracija do 0,5 mg kg⁻¹ može biti prihvatljiva. Literaturni podaci govore da se koncentracija antimona kreće u opsegu od < 0,02 do 1,3 mg kg⁻¹ u jestivim biljkama uzgajanim na zemljištu rudarskih područja (Kabata-Pendias, 2011). U biljkama koje su analizirane u ovom istraživanju, koncentracije Sb su bile ispod granice detekcije metode u 94 % uzoraka zrna kukuruza i u 70 % uzoraka krompira. Prekoračenje preporučenih 0,5 mg kg⁻¹ izmereno je u uzorcima krompira na lokacijama u blizini Pb/Zn flotacijskih jalovišta u Zvečanu ($s_9 = 0,972 \text{ mg kg}^{-1}$) i Leposaviću ($s_{26} = 0,722 \text{ mg kg}^{-1}$). U suštini, rezultati frakcionisanja zemljišta, kao medijuma u kome su biljke rasle, pokazali su da je Sb pored Hg najmanje mobilan element u analiziranom zemljištu, pa su generalno niske koncentracije (i veliki broj uzoraka < DL) u skladu sa procenjenom mobilnošću i potencijalnom biodostupnošću.

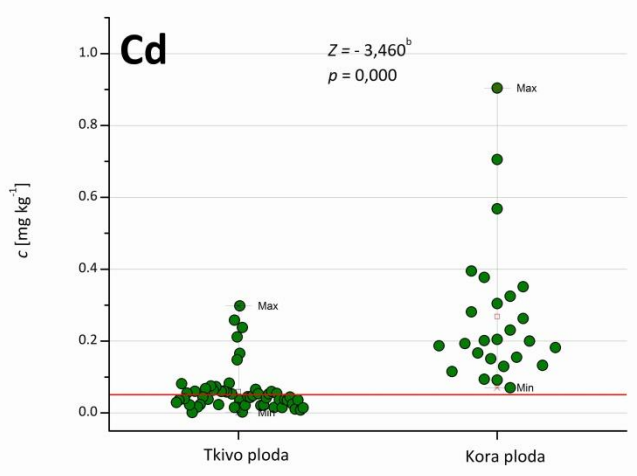
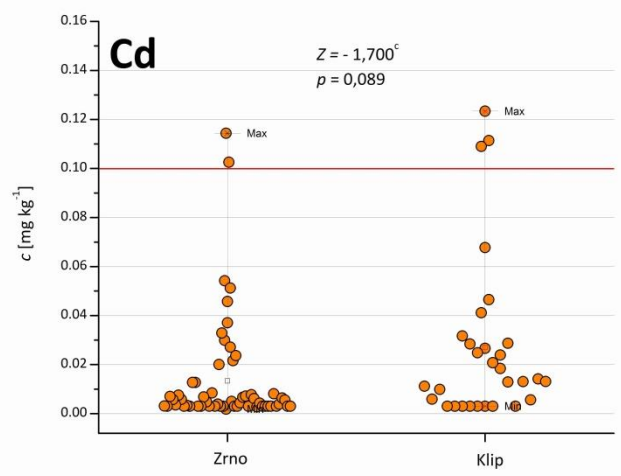
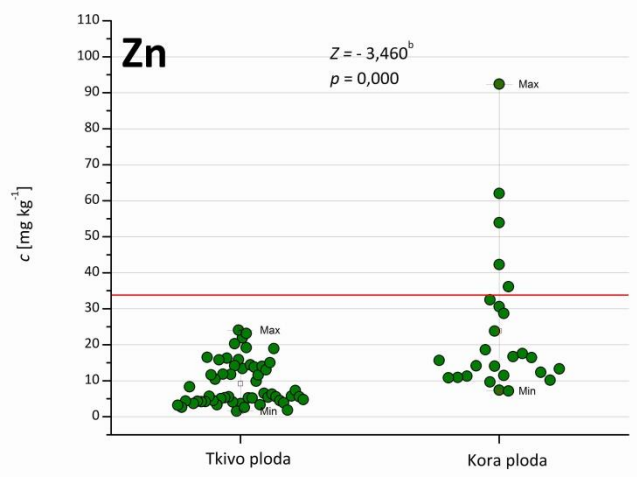
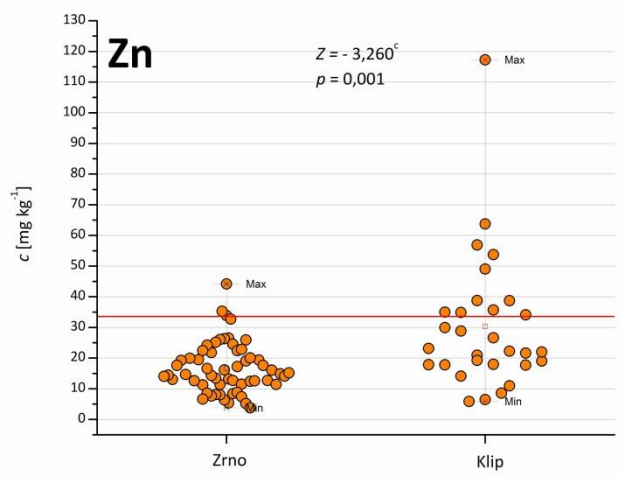
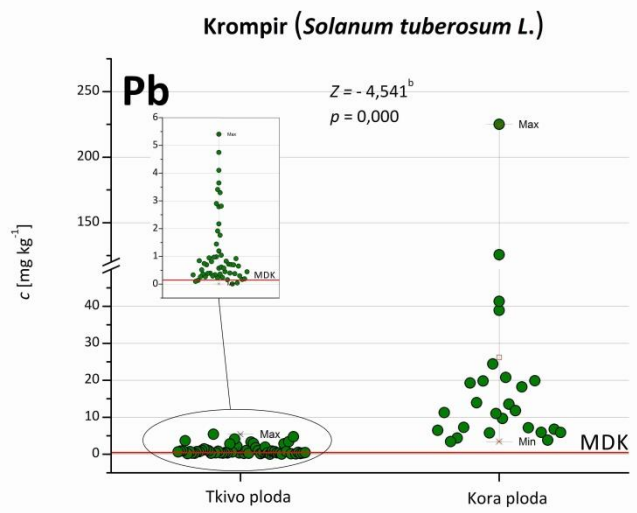
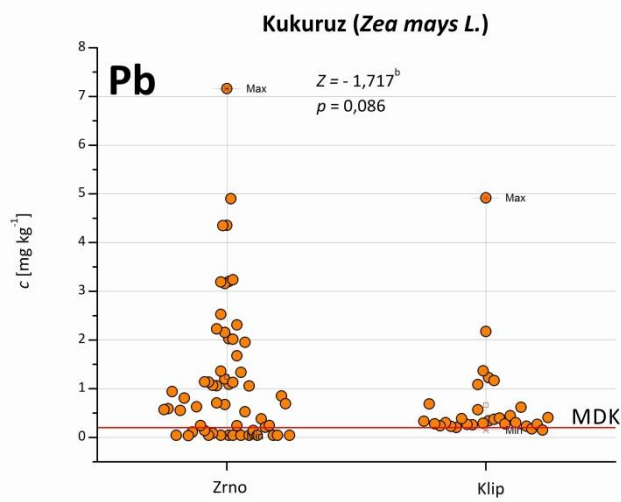
Dobijene koncentracije Cr u uzorcima zrna kukuruza u opsegu od < DL do 0,670 mg kg⁻¹ ($Md = 0,100 \text{ mg kg}^{-1}$) i krtole krompira u opsegu od 0,0140 do 16,2 mg kg⁻¹ ($Md = 0,307 \text{ mg kg}^{-1}$) ukazuju da se hrom značajno više akumulira u plodu krompira ($U = 888$; $p < 0,001$). Ne postoji dokaz o esencijalnoj ulozi Cr u metabolizmu biljaka (Kabata-Pendias, 2011). Više koncentracije hroma deluju toksično na biljke i najčešći simptomi povišene koncentracije Cr su hloroza i zaostajanje u rastu. Takođe, Ni se u plodu krompira značajno više akumulira u odnosu na plod kukuruza ($U = 935$; $p < 0,001$) i kretao se u rasponima od 0,0700 do 14,8 mg kg⁻¹ ($Md = 0,675 \text{ mg kg}^{-1}$) i od < DL do 1,49 mg kg⁻¹ ($Md = 0,346 \text{ mg kg}^{-1}$) za krompir i kukuruz, redom (Tabela 28.).

Jedan od utvrđenih ciljeva istraživanja je i utvrđivanje razlike u akumulaciji odabranih elemenata u dva različita ploda analiziranih biljaka, nadzemnog (kukuruz) i podzemnog (krompir). Na osnovu dobijenih koncentracija u jestivim delovima plodova kukuruza i krompira, kao i na osnovu dobijenih značajnih razlika između ova dva seta podataka, može se istaći da se Cd, As, Cu, Cr i Ni značajno više akumuliraju u plodu krompira u odnosu na zrno kukuruza. Sa druge strane, dobijeni rezultati ukazuju da se Zn značajno

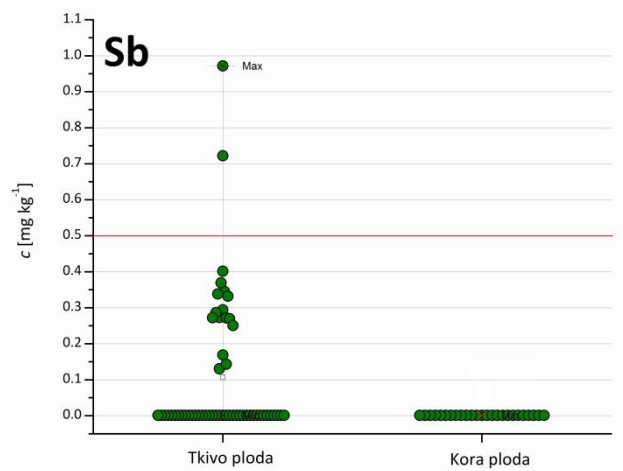
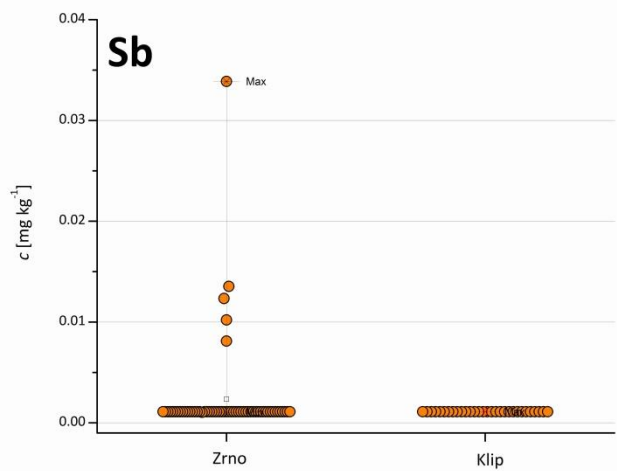
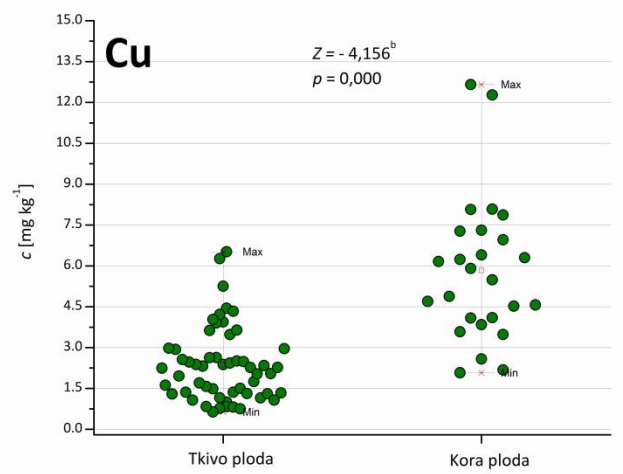
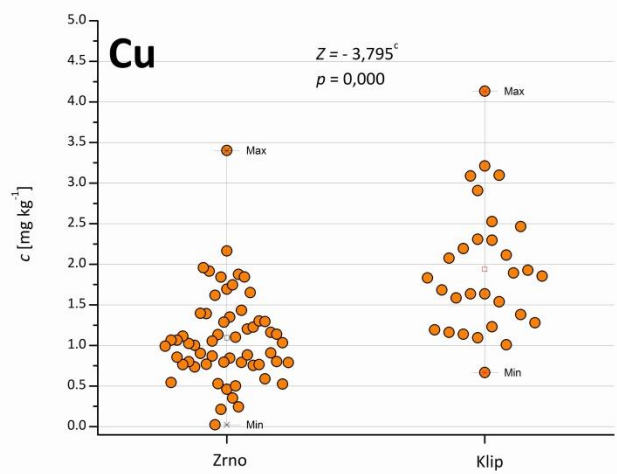
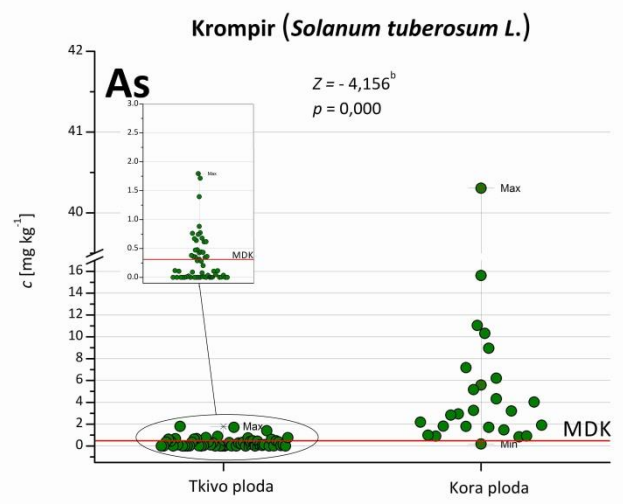
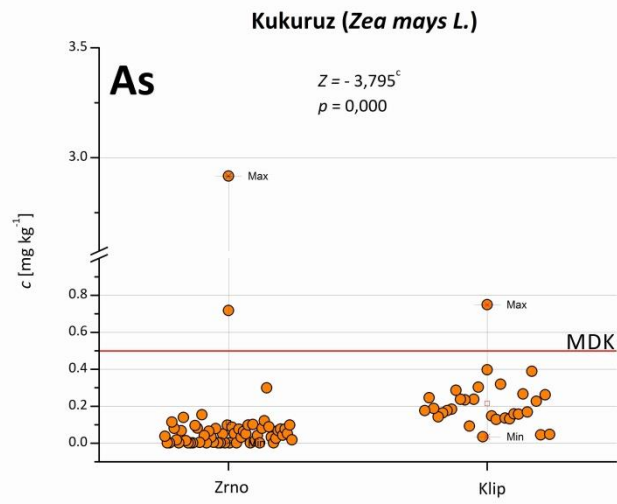
više akumulira u zrnu kukuruza, dok za izmerene koncentracije Pb, Sb i Hg nisu pronađene statistički značajne razlike u koncentracijama izmerenim u plodovima ove dve biljne vrste ($p > 0,05$). Pored toga, poredeći izmerene koncentracije elemenata u plodovima krompira i kukuruza koji su uzgajani u srednjem i donjem toku reke Ibar, dolazi se do zaključka da se kadmijum značajno više akumulirao ($Z = -1,978$; $p = 0,048$) u plodu krompira koji je uzgajan u srednjem toku reke. Kod uzoraka kukuruza, ustanovljena je značajno viša koncentracija nikla ($Z = -2,959$; $p = 0,003$) u uzorcima koji su uzgajani u donjem toku reke Ibar, dok kod ostalih analiziranih elemenata nisu ustanovljene statistički značajne razlike u koncentracijama u odnosu na tok reke.

Pored izloženih rezultata, u tabeli 29. dati su osnovni statistički parametri koncentracija odabranih elemenata koje su pronađene u klipu kukuruza i kori krompira, dok su na slici 31. prikazane raspodele koncentracija sa rezultatima *Wilcoxon Signed-Rank* testa, primenjenog u cilju definisanja razlika u izmerenim koncentracijama između jestivog i nejestivog dela ploda biljaka. Koncentracije Sb u svim analiziranim uzorcima klipa kukuruza i kore krompira su bile ispod granice detekcije metode, tako da nije bilo uslova za primenu test statistike. Pored toga, kao što je ranije izneto, koncentracije žive su bile ispod granice detekcije u 82 % uzoraka oljuštenog krompira, tako da ni u ovom slučaju nije primenjena test statistika.

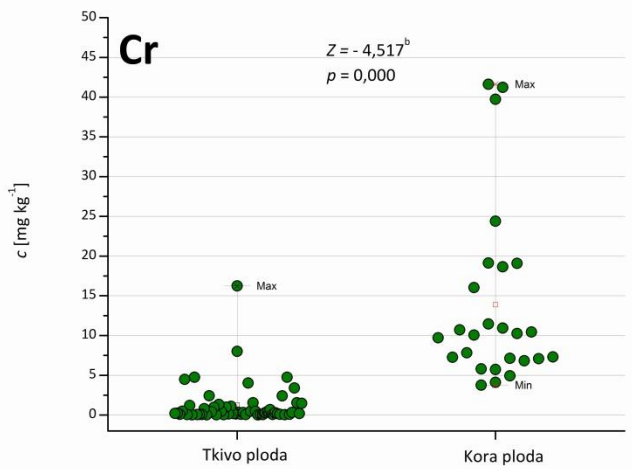
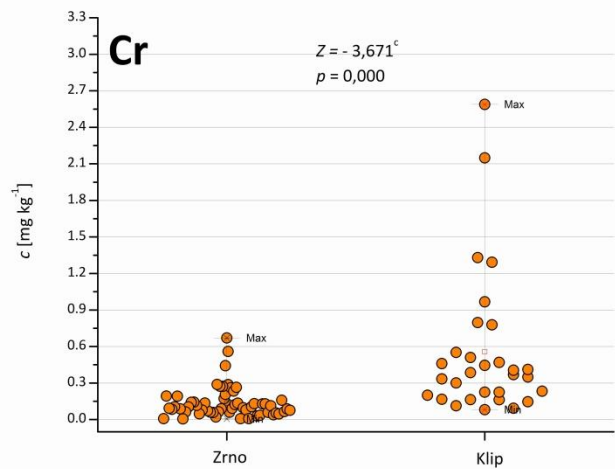
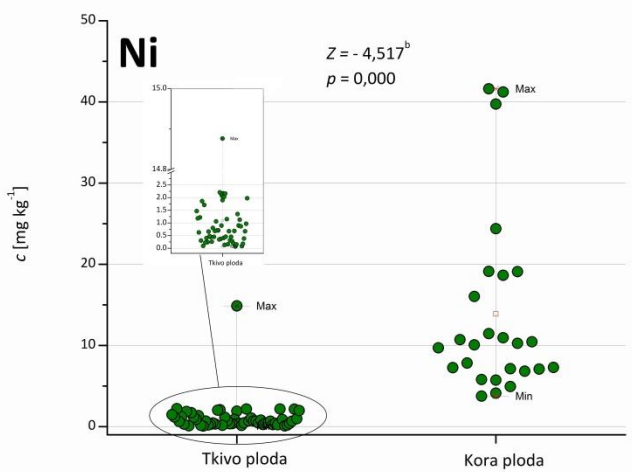
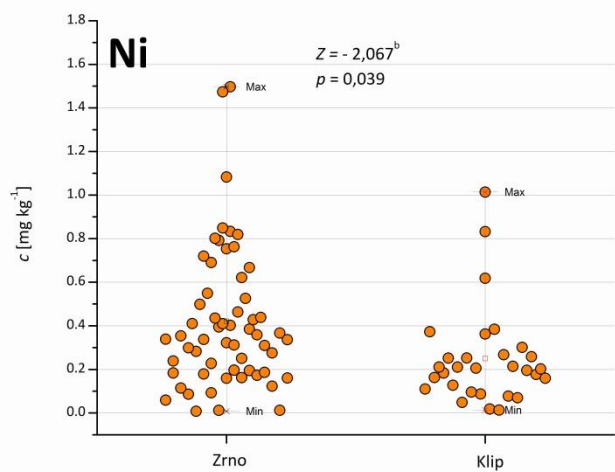
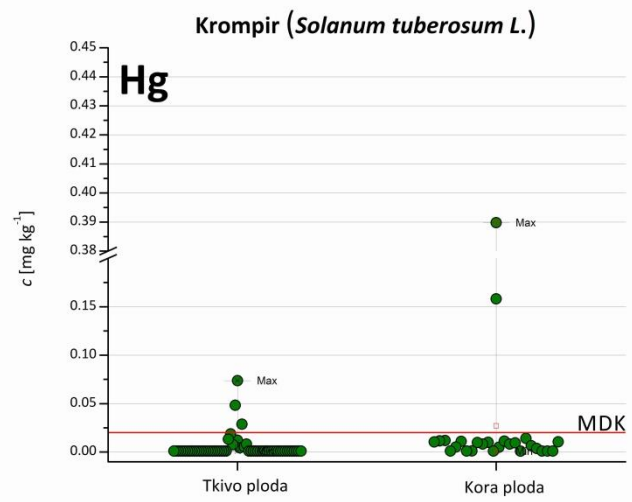
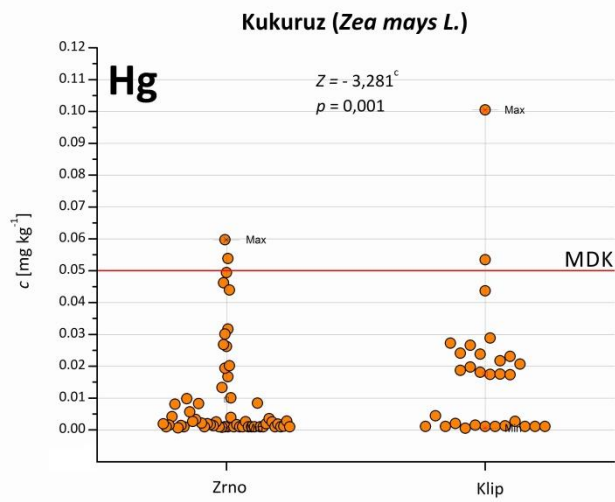
Na osnovu rezultata *Wilcoxon Signed-Rank* testa (Slika 31.) može se videti da su značajno više koncentracije Zn, As, Cu, Hg, Ni i Cr izmerene u klipu kukuruza u odnosu na zrno. Statistički značajna razlika nije pronađena za Pb i Cd ($p > 0,05$). Kod krompira, svi analizirani elementi (osim koncentracija Sb i Hg koje nisu testirane), su se logično značajno više akumulirali u kori u odnosu na tkivo ploda krompira (Slika 32.).



Slika 31. Koncentracije odabranih elemenata u plodovima kukuruza (*Zea mays* L.) i krompira (*Solanum tuberosum* L.) [mg kg^{-1} sveže mase] (crvene horizontalne linije označavaju MDK ili toksične nivoe u zavisnosti od elementa)



Slika 31. Nastavak



Slika 31. Nastavak

4.5.3. Korelaciona analiza

Jedan od važnijih razloga hemijskog frakcionisanja odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu je procena biodostupnosti uzgajanim biljkama. U tom cilju, sprovedena je *Speraman*-ova korelaciona analiza radi utvrđivanja veze između frakcija elemenata u zemljištu i koncentracije u biljkama. Ukoliko je koncentracija određenog elementa u biljci u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa ekstrahovanom frakcijom tog elementa iz zemljišta, može se pretpostaviti da ta frakcija predstavlja glavni izvor snabdevanja biljke datim elementom tokom perioda vegetacije. Ovako sprovedena korelaciona analiza zasniva se na usvajanju elemenata iz zemljišta preko korena, bez razmatranja taloženja iz vazduha i apsorpcije preko površine lista folijarnom ishranom. U tabeli 30. predstavljeni su koeficijenti korelacije između koncentracija odabranih elemenata u plodovima kukuruza i krompira i različitih frakcija dobijenih primenom BCR SEP.

Značajne pozitivne korelacije na 99 % nivou pouzdanosti ($p < 0,001$) dobijene su između sadržaja Pb u oljuštenom krompiru i sve tri potencijalno mobilne frakcije (f_1 , f_2 , f_3) ovog metala u zemljištu. Pored toga, Pb u kori krompira značajno korelira sa Pb f_4 (Tabela 30.). Sadržaj Pb u uzorcima zrna kukuruza je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa Pb f_2 , dok je sadržaj u klipu značajno povezan sa olovom koje je vezano za organsku materiju i sulfide zemljišta (Pb f_3). Ovako značajne korelacije su u skladu sa visokim vrednostima pseudo-ukupnog Pb u poljoprivrednom zemljištu područja istraživanja. Pored toga, Pb BCR SEP je pokazala kako visoke koncentracije potencijalno dostupnog Pb (na nekim mernim mestima srednjeg toka reke, Pb vezano za Fe i Mn okside i hidrokside drastično je prekoračivalo čak i remedijacione vrednosti (Slika P2/Pb f_2 u Prilogu), tako i visok udeo potencijalno mobilnih frakcija ($f_1 + f_2 + f_3$) u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj Pb, koji se u proseku kretao blizu 80 % (Slika 26.). Posledica ovakvog stanja je svakako visoka koncentracija Pb u analiziranim biljkama koja, kao što je već rečeno, prekoračuje ustanovljene MDK u većini uzoraka plodova obe analizirane biljke (Slika 31/Pb).

Tabela 30. Spearman-ovi korelacioni koeficijenti između frakcija elemenata u uzorcima zemljišta i odgovarajućih koncentracija u uzorcima krompira i kukuruza

Element	Biljka/deo	f_1	f_2	f_3	f_4
Pb	Krtola	0,362**	0,349**	0,378**	0,213
	Kora	0,443*	0,285	0,516**	0,465*
	Kukuruz	0,216	0,308*	0,087	0,213
	Klip	0,330	0,222	0,373*	0,316
Zn	Krtola	0,401**	0,360**	0,410**	0,024
	Kora	0,068	0,118	0,206	0,251
	Kukuruz	0,398**	0,396**	0,488**	0,249*
	Klip	0,179	0,177	0,123	0,204
Cd	Krtola	0,325*	0,368**	0,015	-0,173
	Kora	0,195	0,116	0,143	0,180
	Kukuruz	0,155	0,267*	0,174	-0,040
	Klip	-0,091	-0,213	-0,032	0,087
As	Krtola	0,224	0,246	0,340*	0,172
	Kora	-0,269	0,139	0,153	0,165
	Kukuruz	-0,011	0,050	0,326*	0,145
	Klip	0,217	0,416*	0,414*	0,415*
Cu	Krtola	0,174	0,273*	0,219	0,003
	Kora	0,376	0,046	0,089	0,406*
	Kukuruz	0,298	-0,172	-0,160	-0,005
	Klip	-0,071	-0,004	-0,033	-0,150
Sb	Krtola	/	/	-0,073	-0,270
	Kora	/	/	/	/
	Kukuruz	/	/	0,086	0,358*
	Klip	/	/	/	/
Hg	Krtola	/	/	-0,232	0,060
	Kora	/	/	0,123	-0,150
	Kukuruz	/	/	-0,191	-0,056
	Klip	/	/	0,390*	-0,143
Ni	Krtola	0,365**	0,492**	0,420**	0,247
	Kora	0,188	0,296	0,286	0,146
	Kukuruz	0,377**	0,187	0,259	0,197
	Klip	0,003	-0,104	-0,037	-0,092
Cr	Krtola	-0,117	0,221	0,039	-0,010
	Kora	-0,226	-0,059	0,146	-0,008
	Kukuruz	0,095	0,052	0,116	0,021
	Klip	-0,316	-0,160	-0,313	-0,116

*korelacija je značajna na nivou 0,05; **korelacija je značajna na nivou 0,001.

Koncentracija Zn u jestivim delovima ploda kukuruza i krompira je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa sve tri potencijalno mobilne frakcije u zemljištu na 99 % nivou pouzdanosti ($p < 0,001$). Cink u zrnu kukuruza je čak u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa Zn f_4 (Tabela 30.), što može biti razlog značajno više koncentracije u odnosu na krompir. Ukoliko se uzme u razmatranje zbir potencijalno mobilnih frakcija ($f_1 + f_2 + f_3$) kao merilo potencijalne mobilnosti Zn u analiziranom zemljištu (Slika 26.), može se uočiti da je u proseku ekstrahovan u visini od 53,2 % u odnosu na pseudo-ukupnu koncentraciju, što ga čini drugim elementom po kapacitetu potencijalne mobilnosti, odmah nakon Pb. Pored toga, pronađene su generalno visoke koncentracije Zn u potencijalno mobilnim fazama zemljišta, otuda su logično prisutne značajne korelacije. Nedostatak korelacija „mobilnog” Zn i Zn u kori krompira i klipu kukuruza mogao bi se protumačiti kao kontrolisano preuzimanje „viška” Zn iz zemljišta, na šta ukazuje i činjenica da analizirane biljke nisu „opterećene” cinkom, bez obzira na njegove visoke pseudo-ukupne koncentracije i mobilnost u zemljištu.

Kadmijum vezan za Fe i Mn okside i hidrokside zemljišta značajno korelira sa sadržajem u krompiru ($r = 0,368$; $p < 0,001$), što je slučaj i sa sadržajem u zrnu kukuruza ($r = 0,267$; $p < 0,05$) (Tabela 30.). Kadmijum je u karbonatnoj/kiselo rastvornoj frakciji izdvojen u proseku od 22,2 % u odnosu na pseudo-ukupni Cd, što ga čini najmobilnijim elementom. U skladu sa tim, značajna pozitivna korelacija je dobijena između koncentracije Cd u krompiru i Cd f_1 ($r = 0,325$; $p < 0,05$), što može objasniti značajno veću akumulaciju u odnosu na kukuruz. Sa druge strane, korelaciona analiza nije pokazala značajnu povezanost sa korom krompira i zrnom kukuruza (Tabela 30.).

Kako je navedeno u prethodnom poglavlju, arsen se značajno više akumulirao u krompiru u odnosu na zrno kukuruza, iako korelaciona analiza ukazuje da obe biljke primarno preuzimaju As koji je vezan za organsku materiju i sulfide zemljišta (Tabela 30.).

Bakar, kao esencijalni metal, je sastavni deo nekoliko ključnih enzima i kao biokatalizator (Akinyele i Shokunbi, 2015) ima važnu funkciju u fiziološkim procesima u biljci, kao što su fotosinteza, propustljivost vode, otpornost na bolesti, reprodukcija,

itd. (Kabata-Pendias, 2011). Prema korelacionoj analizi, glavni izvor plodu krompira je Cu f_2 , dok za uzorke kukuruza nije pronađena značajna korelacija, što ukazuje na različite mehanizme usvajanja ovog metala između ove dve biljne vrste.

Koncentracija Ni u jestivim delovima ploda krompira je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa sve tri potencijalno mobilne frakcije u zemljištu na 99 % nivou pouzdanosti ($p < 0,001$). Kod zrna kukuruza pronađena je značajno pozitivna korelacija sa najmobilnijom frakcijom Ni u zemljištu ($r = 0,377$; $p < 0,001$). Imajući u vidu da biljke iskorišćavaju Ni za proizvodnju enzima ureaze i da u malim količinama nikal predstavlja mikronutrijent (Brown *et al.*, 1987), dobijene korelacije jasno definišu izvore akumulacije Ni iz zemljišnih supstrata.

U slučaju Cr nije pronađena značajna korelacija između koncentracije u zemljišnim frakcijama i plodovima analiziranih biljaka (Tabela 30.), što je u skladu sa ranijim istraživanjima gde je pronađeno da Cr predstavlja slabo mobilan element u uzorcima kukuruza i da se uglavnom skladišti u korenu biljke (Gigliotti, 1996) i generalno više u listu krompira u odnosu na plod (Obiora *et al.*, 2016).

4.5.4. Zdravstveni aspekti konzumiranja *Zea mays* L. i *Solanum tuberosum* L.

U cilju definisanja zdravstvenog aspekta konzumacije plodova analiziranih biljaka izračunati su hronični rizici po zdravlje ljudi u odnosu na hroničnu dnevnu dozu odabranih elemenata, usled konzumacije analiziranih biljaka (Tabela 31.).

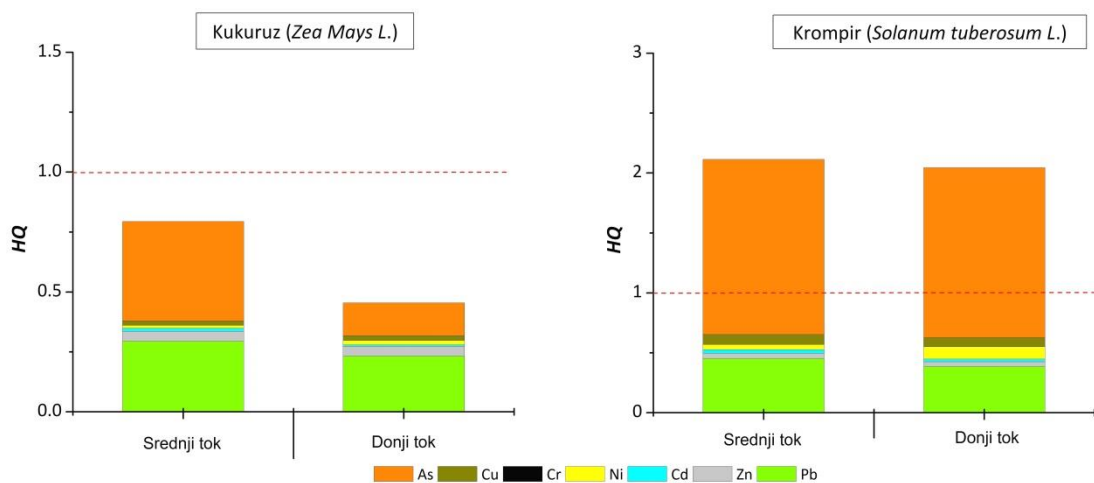
Tabela 31. Hronične dnevne doze i rizici po zdravlje konzumenata

		<i>RfDo</i>	<i>CDI</i>	<i>HQ</i>
Pb	Kukuruz	0,0035	0,00080	0,250
	Krompir		0,0014	0,410
Zn	Kukuruz	0,3	0,010	0,030
	Krompir		0,010	0,030
Cd	Kukuruz	0,001	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,008
	Krompir		$7,6 \cdot 10^{-5}$	0,025
Ni	Kukuruz	0,02	0,00030	0,015
	Krompir		0,0014	0,070
Cr	Kukuruz	1,5	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
	Krompir		0,0016	0,001
Cu	Kukuruz	0,04	0,00070	0,019
	Krompir		0,0030	0,076
As	Kukuruz	0,0003	$8 \cdot 10^{-5}$	0,260
	Krompir		0,00040	1,33
<i>HI</i>	Kukuruz		0,60	
	Krompir		2,5	

RfDo – procena dnevnog oralnog unosa bez znatnijeg rizika od štetnih efekata po zdravlje populacije (mg kg^{-1} telesne mase dan^{-1}); *CDI* – hronični dnevni unos (mg kg^{-1} telesne mase dan^{-1}); *HQ* – količnik opasnosti; *HI* – indeks opasnosti.

Dobijeni rezultati ukazuju da je vrednost količnika opasnosti (*HQ*) za As veća od jedinice kod hroničnog unosa krompira, što ukazuje na povećani rizik po zdravlje konzumenata ove povrtarske vrste na području istraživanja. Ova vrednost značajno utiče na formiranje sveukupnog potencijalnog hroničnog indeksa opasnosti više elemenata (*HI*), gde značajno učešće ima i Pb sa $HQ = 0,41$, ukazujući na mogućnost javljanja negativnih zdravstvenih efekata konzumacijom ploda krompira. Kod ostalih elemenata vrednosti *HQ* su bile znatno manje od jedinice, što znači da dnevni unos navedenih elemenata kroz potrošnju krompira i kukuruza verovano neće imati

negativne zdravstvene efekte za stanovništvo područja istraživanja. Na slici 32. Grafički su prikazane *HQ* vrednosti odabranih elemenata za srednji i donji tok reke Ibar. Dobijeni rezultati ukazuju na povećani rizik po zdravlje konzumacijom krompira u oba toka reke, dok je *HI* vrednost kukuruza manja od jedinice.



Slika 32. Hronične dnevne doze i rizici po zdravlje konzumenata plodova kukuruza i krompira u srednjem i donjem toku reke Ibar

5. Zaključak

Područje obuhvaćeno istraživanjem u okviru ove doktorske disertacije prostire se između Kosovske Mitrovice na jugu i Kraljeva na severu. Na osnovu utvrđenih ciljeva istraživanja, uzorkovano je poljoprivredno zemljište aluviona reke Ibar i povrtarske vrste koje se najčešće uzgajaju, kukuruz i krompir. Geografski, područje istraživanja podeljeno je na područje koje obuhvata srednji tok reke Ibar, koje se prostire od Kosovske Mitrovice do Raške i područje donjeg toka, koje se prostire od Raške do Kraljeva. Srednji tok reke obuhvata južni sektor područja istraživanja i predstavlja jedno od najvećih industrijskih područja u bivšoj Jugoslaviji i svakako važno industrijsko područje u Evropi. Ovaj deo područja istraživanja definisan je kao industrijski, dok je severni sektor, obuhvaćen donjim tokom reke Ibar, definisan kao post-industrijski. Takođe, uključena su i četiri merna mesta koja geografski pripadaju gornjem toku reke, koja se nalaze uzvodno od Kosovske Mitrovice i ona su definisana kao pre-industrijska zona.

Jedan od zadatah ciljeva istraživanja je, između ostalih, bio i evaluacija prisustva odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu područja istraživanja na osnovu njihovih pseudo-ukupnih koncentracija. Pseudo-ukupne koncentracije odabranih elemenata određivane su kao zbir koncentracija dobijenih nakon svakog koraka BCR sekvencijalne ekstrakcije uzoraka zemljišta. Na osnovu izloženih rezultata zaključeno je da se pseudo-ukupne koncentracije svih analiziranih elemenata značajno razlikuju u odnosu na područja definisana tokom reke: koncentracije Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb i Hg su značajno više u uzorcima zemljišta srednjeg toka reke u odnosu na donji tok, dok su koncentracije Ni i Cr značajno više u uzorcima zemljišta prikupljenim u donjem toku reke.

Primenom PCA i HCA utvrđeno je da je prisustvo Pb, Zn, Cd, As, Cu, Sb i Hg u poljoprivrednom zemljištu područja istraživanja antropogenog porekla i da njihova međusobna povezanost i sličnost ukazuju da se rudarsko-topioničarske aktivnosti i odlaganje industrijskog otpada mogu identifikovati kao izvori zagađenja

poljoprivrednog zemljišta pomenutim elementima. Imajući u vidu da Ni i Cr pripadaju zasebnoj glavnoj komponenti i da su formirali poseban klaster, definisani su kao „faktor primarnih minerala zemljišta”, sugerišući da matična stena i naknadni pedogeni procesi predstavljaju osnovne faktore koji utiču na sadržaj i raspodelu ova dva metala u zemljištu područja istraživanja.

U cilju procene rizika i zagađenja analiziranog zemljišta određivani su indeksi zagađenja, kao što su indeks geoakumulacije (I_{geo}), indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI) i indeks zagađenja (PLI). Na osnovu I_{geo} vrednosti zaključeno je da zagađenje zemljišta olovom, cinkom, arsenom, kadmijumom, bakrom i antimonom ima jasnu tendenciju opadanja iz pravca srednjeg ka donjem toku reke. Međutim, vrednosti stepena zagađenja (C_d) zemljišta analiziranim elementima pokazale su generalno visoke vrednosti za zemljište prikupljeno u oba rečna toka. Radi diferencijacije zagađenja i potencijalnog ekološkog rizika koje zagađenje zemljišta može uzrokovati, određen je indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI). Prema RI vrednostima, zemljište srednjeg toka reke generalno ima viši intenzitet potencijalnog ekološkog rizika u odnosu na zemljište donjeg toka reke. Takođe, vrednosti PLI ukazuju da je poljoprivredno zemljište industrijske zone, odnosno srednjeg toka reke Ibar, evidentno zagađenije analiziranim elementima od zemljišta post-industrijske zone, odnosno donjeg toka reke, kao i od lokacija koje se nalaze u pre-industrijskoj zoni.

Na osnovu rezultata BCR sekvencijalne ekstrakcije zaključeno je da Pb/Zn industrijske aktivnosti imaju značajan uticaj na mobilnost i potencijalnu biodostupnost odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu. Koncentracije Pb, Zn, Cd i As u mobilnim frakcijama bile su značajno više u uzorcima zemljišta srednjeg toka u odnosu na zemljište donjeg toka reke. Sa druge strane, frakcionisanjem sadržaja Ni u zemljištu utvrđeno je da je mobilni sadržaj značajno viši u uzorcima zemljišta donjeg toka reke, bez obzira na generalnu obogaćenost zemljišta pseudo-ukupnim niklom celog područja istraživanja. Na osnovu prosečnih vrednosti koncentracija praćenih elemenata u poljoprivrednom zemljištu, potencijalna mobilnost, definisana zbirom prve tri frakcije, kretala se u nizu: Pb (79,4 %) > Zn (53,2 %) > Cd (44,3 %) > As (25,1 %) ≈ Ni (25,1 %) >

Cu (21,7 %) > Cr (14,3) > Sb (6,1 %) > Hg (5,9 %). Kodom procene rizika, odnosno prosečnim procentualnim odnosom prve, najmobilnije frakcije elemenata u odnosu na pseudo-ukupnu koncentraciju, Cd i Zn su prepoznati kao elementi koji mogu najlakše preći u zemljišni rastvor i predstavljaju srednji rizik po životnu sredinu.

Vrednosti transfer faktora (*TF*) ukazuju da se Zn i Cu kao esencijalni elementi lakše prenose iz zemljišta ka plodovima kukuruza i krompira u odnosu na ostale ispitivane elemente. Na osnovu koncentracija odabranih elemenata u analiziranim plodovima zaključeno je da se Cd, As, Cu, Cr i Ni značajno više akumuliraju u plodu krompira u odnosu na zrno kukuruza. Međutim, u slučaju cinka situacija je obrnuta. Dobijeni rezultati su pokazali da koncentracije arsena i kadmijuma prekoračuju nacionalne i EU maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) u preko 40 % analiziranih uzoraka krompira, dok olovo prekoračuje MDK u 94 % uzoraka krompira i 74 % uzoraka ploda kukuruza.

Rezultati sveukupnog potencijalnog hroničnog indeksa opasnosti (*HI*) po zdravlje konzumenata ovih biljnih vrsta, ukazuju da se može javiti povećan rizik po zdravlje konzumacijom krompira uzgajanom na području istraživanja. U formiranju *HI* vrednosti za uzorke krompira značajan uticaj imaju vrednosti indeksa opasnosti (*HQ*) za olovo i arsen, dok su *HQ* vrednosti ostalih elemenata bile znatno niže, što znači da dnevni unos Zn, Cd, Ni, Cr i Cu kroz potrošnju krompira i kukuruza verovatno neće imati negativne zdravstvene efekte.

6. Literatura

- Abollino, O., Malandrino, M., Giacomino, A., Mentasti, E. (2011). The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review: Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Analytica Chimica Acta*, 688(2), 104–121.
- Adamo, P., Iavazzo, P., Albanese, S., Agrelli, D., De Vivo, B., Lima, A. (2014). Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 500–501, 11–22.
- Agilent Technologies. (2012). Dedicated axial or radial plasma view for superior speed and performance. Technical overview. Publication number: 5991-0842EN
- Akinrinde, E. A. (2004). Soils: Nature, Fertility Conservation and Management. In V. Chude, V., Amakiri, M. (Eds.). AMS Publishing, Inc. 2004, Vienna, Austria.
- Akinyele, I. O., Shokunbi, O. S. (2015). Concentrations of Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb, Ni in selected Nigerian tubers, legumes and cereals and estimates of the adult daily intakes. *Food Chemistry*, 173, 702–708.
- Albores, A. F., Cid, B. P., Gomez, E. F., Lopez, E. F. (2000). Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst*, 125(7), 1353–1357.
- Alloway, B. J. (1999). Land contamination and reclamation. In R. M. Harrison (Ed.), *Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution* (3rd Edition). Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Anju, M., Banerjee, D. K. (2010). Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78(11), 1393–1402.
- Anju, M., Banerjee, D. K. (2012). Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb-Zn mining area, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(7), 4191–4206.
- Antanasijević, D. (2014). Modelovanje indikatora kvaliteta životne sredine primenom veštačkih neuronskih mreža. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

- Antić, M., Jović, N., Avdalović, V. (2007). Pedologija. Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet, Beograd. ISBN: 978-86-7299-133-8.
- Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., Mittal, N. (2008). Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry*, 111(4), 811–815.
- Arunachalam, J., Emons, H., Krasnodebska, B., Mohl, C. (1996). Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Science of The Total Environment*, 181(2), 147–159.
- ASTM D2974 - 14. (2014). Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Organic Soils. Active Standard ASTM D2974 | Developed by Subcommittee: D18.22. Book of Standards, Volume 04.08.
- Bacon, J. R., Davidson, C. M. (2008). Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst*, 133(1), 25–46.
- Bakircioglu, D., Kurtulus, Y. B., Ibar, H. (2011a). Investigation of trace elements in agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants. *Environmental Monitoring and Assessment*, 175(1–4), 303–314.
- Bakircioglu, D., Kurtulus, Y. B., Ibar, H. (2011b). Comparison of Extraction Procedures for Assessing Soil Metal Bioavailability of to Wheat Grains. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 39(8), 728–734.
- Barać, N., Škrivanj, S., Bukumirić, Z., Barać, M., Manojlović, D., Petrović, R., Ćorac, A. (2015). Arsenic in Agricultural Soils of a Historically Mined and Industrial Region of Southern Serbia and Northern Kosovo: Bioavailability and Uptake by Plants Species *Zea mays* L. and *Solanum tuberosum* L. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(6), 656–674.
- Barać, N., Škrivanj, S., Bukumirić, Z., Živojinović, D., Manojlović, D., Barać, M., Petrović, R., Ćorac, A. (2016a). Distribution and mobility of heavy elements in floodplain agricultural soils along the Ibar River (Southern Serbia and Northern Kosovo). Chemometric investigation of pollutant sources and ecological risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(9), 9000–9011.
- Barać, N., Škrivanj, S., Mutić, J., Manojlović, D., Bukumirić, Z., Živojinović, D., Petrović, R., Ćorac, A. (2016b). Heavy Metals Fractionation in Agricultural Soils of Pb/Zn Mining Region and Their Transfer to Selected Vegetables. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227(12), 481.

- Bartlett, M. S. (1954). A note of the multiplying factors for various chi square approximations. *Journal of the Royal Statistical Society*, 16, 296–298.
- Beckett, P. H. T. (1989). The Use of Extractants in Studies on Trace Metals in Soils, Sewage Sludges, and Sludge-Treated Soils. *Advances in Soil Science*, 9, 143–176.
- Belić, N., Nešić, L., Ćirić, V. (2014). Praktikum iz pedologije. In Latković, D. (Ed.). Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.
- Bellows, B. C. (2005). Arsenic in poultry litter: organic regulations. A Publication of ATTRA, the National Sustainable Agriculture Information Service, 203(c), 12.
- Bermudez, G. M. A., Jasan, R., Plá, R., Pignata, M. L. (2011). Heavy metal and trace element concentrations in wheat grains: Assessment of potential non-carcinogenic health hazard through their consumption. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 264–271.
- Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (1986). The Importance of Chemical “Speciation” in Environmental Processes. Berlin: Report of the Dahlem Workshop on the Importance of Chemical “Speciation” in Environmental Processes Berlin 1984, September 2–7.
- Bhuiyan, M. A. H., Parvez, L., Islam, M. A., Dampare, S. B., Suzuki, S. (2010). Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 384–392.
- Bloom, N. S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M. (2003). Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479(2), 233–248.
- Bogdanović, D. (2007). Izvori zagađenja zemljišta hromom. *Letopis Naučnih Radova*, 31(1), 29–35.
- Boisa, N., Bird, G., Brewer, P. A., Dean, J. R., Entwistle, J. A., Kemp, S. J., Macklin, M. G. (2013). Potentially harmful elements (PHEs) in scalp hair, soil and metallurgical wastes in Mitrovica, Kosovo: The role of oral bioaccessibility and mineralogy in human PHE exposure. *Environment International*, 60, 56–70.
- Borgese, L., Federici, S., Zacco, A., Gianoncelli, A., Rizzo, L., Smith, D. R., Donna, F., Lucchini, R., Depero, L. E., Bontempi, E. (2013). Metal fractionation in soils and assessment of environmental contamination in Vallecamonica, Italy. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), 5067–5075.

- Borgna, L., Di Lella, L. A., Nannoni, F., Pisani, A., Pizzetti, E., Protano, G., Riccobono, F., Rossi, S. (2009). The high contents of lead in soils of northern Kosovo. *Journal of Geochemical Exploration*, 101(2), 137–146.
- Boss, C., Fredeen, K. (2004). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 3rd Edition. PerkinElmer, Inc. PerkinElmer Life and Analytical Sciences 710 Bridgeport Avenue Shelton, CT 06484-4794 USA.
- Bourennane, H., Douay, F., Sterckeman, T., Villanneau, E., Ciesielski, H., King, D., Baize, D. (2010). Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors. *Geoderma*, 157(3–4), 165–174.
- Boussen, S., Soubrand, M., Bril, H., Ouerfelli, K., Abdeljaouad, S. (2013). Transfer of lead, zinc and cadmium from mine tailings to wheat (*Triticum aestivum*) in carbonated Mediterranean (Northern Tunisia) soils Salma. *Geoderma*, 192, 227–236.
- Bowell, R. J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3), 279–286.
- Brewer, P. A., Bird, G., Macklin, M. G. (2016). Isotopic provenancing of Pb in Mitrovica, northern Kosovo: Source identification of chronic Pb enrichment in soils, house dust and scalp hair. *Applied Geochemistry*, 64, 164–175.
- Brown, M. J., McWeeney, G., Kim, R., Tahirukaj, A., Bulat, P., Sylva, S., Savić, Z., Amitai, Y., Dignam, T., Kaluski, D. N. (2010). Lead poisoning among internally displaced Roma, Ashkali and Egyptian children in the United Nations-Administered Province of Kosovo. *The European Journal of Public Health*, 20(3), 288–292.
- Brown, P., Welch, R., Cary, E. (1987). Nickel: a micronutrient essential for higher plants. *Plant Physiology*, 85(3), 801–803.
- Cabral, A. R., Lefebvre, G. (1998). Use of Sequential Extraction in the Study of Heavy Metal Retention by Silty Soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 102(3), 329–344.
- Cai, L., Xu, Z., Bao, P., He, M., Dou, L., Chen, L., Zhou, Y., Zhu, Y. G. (2015). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, Southeast China, 148, 189–195.
- Campanella, L., D’Oracio, D., Petronio, B. M., Pietrantonio, E. (1995). Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 309, 387–93.

- Canuto, F. A. B., Garcia, C. A. B., Alves, J. P. H., Passos, E. A. (2013). Mobility and ecological risk assessment of trace metals in polluted estuarine sediments using a sequential extraction scheme. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 6173–6185.
- Carbonell, G., de Imperial, R. M., Torrijos, M., Delgado, M., Rodriguez, J. A. (2011). Effects of municipal solid waste compost and mineral fertilizer amendments on soil properties and heavy metals distribution in maize plants (*Zea mays* L.). *Chemosphere*, 85(10), 1614–1623.
- Casado, M., Anawar, H. M., A. Garcia-Sanchez, Regina, I. S. (2007). Antimony and Arsenic Uptake by Plants in an Abandoned Mining Area. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38(9–10), 1255–1275.
- Cattell, R. B. (1965). Factor analysis: an introduction to essentials. I: The purpose and underlying models. *Biometrics*, 21, 190–215.
- CDC. (1991). Preventing Lead Poisoning in Young Children. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control
- Chai, Y., Guo, J., Chai, S., Cai, J., Xue, L., Zhang, Q. (2015). Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng-Songyuan area, Jilin Province, Northeast China. *Chemosphere*, 134, 67–75.
- Ćirić, M. (1991). *Pedologija*. Izdavač: Svjetlost, Sarajevo; Kultura, Beograd. ISBN 86-01-04074-8.
- Codex Alimentarius Commission. (1984). Contaminants, Joint FAO/WHO Food Standards Program, Codex Alimentarius. 1st Edition, Volume XVII.
- Ćorac, A. (2008). Zdravstveno stanje osoba u izbegličkim kampovima sa nepovoljnim ekološkim uslovima životnog i radnog okruženja. Doktorska disertacija. Univerzitet u Prištini, Medicinski Fakultet, Kosovska Mitrovica.
- Ćorac, A., Barać, N., Bukumirić, Z., Barać, M., Milićević, S., Vidović, M. M., Mijović, M. Hudomal, S., Joksimović, V., Paut-Kusturica, M., Ilić, D., Jović J., Trajković, G. (2016). The effect of illegal lead processing on blood lead levels in children living in the mining area. *Vojnosanitetski Pregled*. doi:10.2298/VSP150827217C.
- Dang, Z., Liu, C., Haigh, M. J. (2002). Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. *Environmental Pollution*, 118(3), 419–426.

- Dantu, S. (2009). Heavy metals concentration in soils of southeastern part of Ranga Reddy district, Andhra Pradesh, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 149(1–4), 213–222.
- De Zorzi, P., Barbizzi, S., Belli, M., Ciceri, G., Fajgelj, A., Moore, D., Sansone, U., Van Der Perk, M. (2005). Terminology in soil sampling (IUPAC Recommendations 2005). *Pure and Applied Chemistry*, 77(5), 827–841.
- Deljanin, I. (2016). Monitoring elemenata u tragovima u životnoj sredini primenom odabranih biljnih vrsta. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd.
- Dixit, S., Hering, J. G. (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science Technology*, 37(18), 4182–4189.
- Đorđević, A., Radmanović, S. (2016). *Pedologija*. Beograd: Izdavač: Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd. ISBN 978-86-7834-241-7.
- Douay, F., Pelfrène, A., Planque, J., Fourrier, H., Richard, A., Roussel, H., Girondelot, B. (2013). Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter. Part 1: Metal concentrations in soils, agricultural crops, and homegrown vegetables. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(5), 3665–3680.
- Dragović, S., Mihailović, N., Gajić, B. (2008). Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*, 72(3), 491–495.
- Dražević, Lj. (2009). Zagađenje teškim metalima u aluvionu reke Ibar u severnom delu Kosova i Metohije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, Srbija.
- Duce, R. A., Hoffman, G. L., Zoller, W. H. (1975). Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? *Science*, 187(4171), 59–61.
- Duffus, J. H. (2002). “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807.
- Ebdon, L., Foulkes, M. E., Hill, S. (1989). Fundamental and Comparative Studies of Aerosol Sample Introduction for Solutions and Slurries in Atomic Spectrometry. *Microchemical Journal*, 40, 30–64.

- EC. (2006). Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities, 2006(1881), 5–24.
- EFSA. (2012). Scientific opinion. Guidance on selected default values to be used by the EFSA Scientific Committee, Scientific Panels and Units in the absence of actual measured data. EFSA Journal, 10(3), 1–32.
- Elliot, H. A., Dempsey, B. A., Maille, M. J. (1990). Content and fractionation of heavy metals in water treatment sludges. Journal of Environmental Quality, 19, 330–334.
- Engler, R. M., Brannon, J. M., Rose, J. (1977). A practical selective extraction procedure for sediment characterisation. Chemistry of Marine Sediments, Yen, T. F. (Ed.), 163–171. Ann Arbor, Michigan.
- EUR-Report-17554, Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H. (1996). EUR-Report 17554: The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure - CRM 601. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
- EUR-Report-19502, Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Muntau, H., Quevauviller, P. (2000). EUR-Report 19502 - Addendum to EUR-Report 17554 EN: Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment (CRM 601) following the modified B C R-sequential extraction (three-step) procedure. BCR information series (Vol. EUR 19502).
- EUR-Report-19775, Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P. (2001). EUR-Report 19775: The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure. BCR-701. European Commission Community Research.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. Environmental Pollution, 114(3), 313–324.
- Ferati, F., Kerolli-Mustafa, M., Kraja-Ylli, A. (2015). Assessment of heavy metal contamination in water and sediments of Trepça and Sitnica rivers, Kosovo, using pollution indicators and multivariate cluster analysis. Environmental Monitoring and Assessment, 187(6).

- Fernández-Caliani, J. C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E. (2009). Heavy Metal Pollution in Soils Around the Abandoned Mine Sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, 200(1), 211–226.
- Filgueiras, A. V, Lavilla, I., Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), 823–857.
- Flynn, H. C., Meharg, A. A., Bowyer, P. K., Paton, G. I. (2003). Antimony bioavailability in mine soils. *Environmental Pollution*, 124(1), 93–100.
- Forstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. (1993). Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science and Technology*, 28(8-9), 307–316.
- Gabarrón, M., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Acosta, J. A. (2017). Assessment of metals behaviour in industrial soil using sequential extraction , multivariable analysis and a geostatistical approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 174–183.
- Gál, J., Hursthouse, A., Cuthbert, S. (2007). Bioavailability of arsenic and antimony in soils from an abandoned mining area, Glendinning (SW Scotland). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42(9), 1263–1274.
- García-Miragaya, J., Sosa, A. M. (1994). Trace metals in Valencia lake (Venezuela) sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 77(1), 141–150.
- Gibbs, R. J. (1973). Mechanisms of Trace Metal Transport in Rivers. *Science*, 180(4081), 71–73.
- Gibbs, R. J. (1977). Transport Phases of Transition Metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geological Society of America Bulletin*, 88(6), 829–843.
- Gigliotti, G., Businelli, D., Giusquiani, P. L. (1996). Trace metals uptake and distribution in corn plants grown on a 6-year urban waste compost amended soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 58(2–3), 199–206.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 21(6–7), 451–467.
- Goldberg, E. D., Arrhenius, G. O. S. (1958). Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13(2–3), 153–212.

- Grubb, F. (1969). Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, 11, 1–21.
- Grupa autora. (2006). Karakterizacija rudarsko-metalurških deponija kombinata “Trepča” i njihov uticaj na kvalitet voda reka Sitnice, Ibra i Binačke Morave. Studija, I Faza. Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica; Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, IHTM, Beograd; Zavod za zaštitu zdravlja, Kosovska Mitrovica; Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd; RMHK Trepča Holding A. D., Zvečan.
- Guillén, M. T., Delgado, J., Albanese, S., Nieto, J. M., Lima, A., De Vivo, B. (2012). Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula). *Journal of Geochemical Exploration*, 119–120, 32–43.
- Gulan, L., Milenkovic, B., Stajic, J. M., Vuckovic, B., Krstic, D., Zeremskic, T., Ninkovic, J. (2013). Correlation between radioactivity levels and heavy metal content in the soils of the North Kosovska Mitrovica environment. *Environmental Science-Processes Impacts*, 15(9), 1735–1742.
- Gupta, S., Nayek, S., Saha, R. N., Satpati, S. (2008). Assessment of heavy metal accumulation in macrophyte, agricultural soil, and crop plants adjacent to discharge zone of sponge iron factory. *Environmental Geology*, 55(4), 731–739.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001.
- Hasan, A. B., Kabir, S., Selim Reza, A. H. M., Nazim Zaman, M., Ahsan, A., Rashid, M. (2013). Enrichment factor and geo-accumulation index of trace metals in sediments of the ship breaking area of Sitakund Upazilla (Bhatiary–Kumira), Chittagong, Bangladesh. *Journal of Geochemical Exploration*, 125, 130–137.
- He, M., Wang, X., Wu, F., Fu, Z. (2012). Antimony pollution in China. *Science of The Total Environment*, 421–422, 41–50.
- Hilgard, E. W. (1906). *Soils: their formation, properties, composition, and relations to climate and plant growth in the humid and arid regions*. The Macmillan Company, New York.
- Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W. W., Stingeder, G. J. (2004). Determination of Trace Elements Bound to Soils and Sediment Fractions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 76(2), 415–442.

- Hodson, M. E. (2004). Heavy metals - Geochemical bogey men? *Environmental Pollution*, 129(3), 341–343.
- Horowitz, A. J., Elrick, K. A. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2(4), 437–451.
- Hotelling, H. (1933). Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology*, 24, 417–441.
- Huang, Z., Pan, X. D., Wu, P. G., Han, J. L., Chen, Q. (2014). Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China. *Food Control*, 36(1), 248–252.
- Huang, L., Pu, X., Pan, J. F., Wang, B. (2013). Heavy metal pollution status in surface sediments of Swan Lake lagoon and Rongcheng Bay in the northern Yellow Sea. *Chemosphere*, 93(9), 1957–1964.
- Huang, M., Zhou, S., Sun, B., Zhao, Q. (2008). Heavy metals in wheat grain: assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China. *The Science of the Total Environment*, 405(1–3), 54–61.
- IAEA-TECDOC-1415. (2004). Soil sampling for environmental contaminants. Industrial Applications and Chemistry Section. International Atomic Energy Agency. Wagramer Strasse 5 P.O. Box 100 A-1400 Vienna, Austria.
- IBM Corp. (2011). IBM SPSS Statistics for Windows, Version 20.0. Armonk, NY
- ICH. (2005). Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology. ICH Harmonized Tripartite Guideline. International conference on harmonization of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use (ICH), Geneva, Switzerland.
- ISO-14466. (1995). Soil quality—extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- Jenny, H., Amundson, R. (1994). Factors of Soil Formation. A System of Quantitative Pedology. Dower Publications, Inc. New York. ISBN 0-486-68128-9
- Joffe, J. S. (1936). *Pedology*. Rutgers University Press, New Brunswick, N. J.
- Jolly, Y. N., Islam, A., Akbar, S. (2013). Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment. *Springer Plus*, 2(1), 385.

- Kabala, C., Singh, B. R. (2001). Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 485–492.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants*. Fourth Edition. CRC Press, Taylor Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL. ISBN 978-1-4200-9368-1.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A. B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN 3-540-32713-4.
- Kaiser, H. F. (1958). The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23(3), 187–200.
- Kaiser, H. F. (1960). The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20, 141–151.
- Kaiser, H. F. (1970). A second generation little jiffy. *Psychometrika*, 35(4), 401–415.
- Karkanis, P. G., Au, K., Schaalje, G. B. (1991). Comparison of 4 Measurement Schedules for Determination of Soil Particle-Size Distribution by the Hydrometer Method. *Canadian Agricultural Engineering*, 33(2), 211–215.
- Kazi, T. G., Jamali, M. K., Kazi, G. H., Arain, M. B., Afridi, H. I., Siddiqui, A. (2005). Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383(2), 297–304.
- Kelepertzis, E. (2014). Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma*, 221–222, 82–90.
- Kerolli-Mustafa, M., Fajković, H., Rončević, S., Ćurković, L. (2015). Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 161–168.
- Khan, Z. I., Ahmad, K., Yasmeen, S., Akram, N. A., Ashraf, M., Mehmood, N. (2017). Potential health risk assessment of potato (*Solanum tuberosum* L.) grown on metal contaminated soils in the central zone of Punjab, Pakistan. *Chemosphere*, 166, 157–162.

- Kiralj, R., Ferreira, M. M. C. (2006). The past, present, and future of chemometrics worldwide: some etymological, linguistic, and bibliometric investigations. *Journal of Chemometrics*, 20(6–7), 247–272.
- Kovačić, J. Z. (1994). *Multivarijaciona analiza*. Univerzitet u Beogradu, Ekonomski fakultet.
- Krishnamurti, G. S. R., Huang, P. M., Van Rees, K. C. J., Kozak, L. M., Rostad, H. P. W. (1995). Speciation of particulate-bound Cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst*, 120(3), 659–665.
- Kubová, J., Matúš, P., Bujdoš, M., Hagarová, I., Medved', J. (2008). Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil–plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, 75(4), 1110–1122.
- Kukin, A., Hadžić, V. (1994). *Pedologija, Knjiga 1 Agrogeologija: stene i minerali - podloga za obrazovanje zemljišta*. Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo.
- Kumar, A., Ramanathan, A. L. (2015). Speciation of selected trace metals (Fe, Mn, Cu and Zn) with depth in the sediments of Sundarban mangroves: India and Bangladesh. *Journal of Soils and Sediments*, 15(12), 2476–2486.
- Lalor, G., Rattray, R., Vutchkov, M., Campbell, B., Lewis-Bell, K. (2001). Blood lead levels in Jamaican school children. *Science of The Total Environment*, 269(1–3), 171–181.
- Leafe, M., Irigoyen, M., DeLago, C., Hassan, A., Braitman, L. (2015). Change in childhood lead exposure prevalence with new reference level. *Journal of Environmental Health*, 77(10), 14–16.
- Lei, L., Liang, D., Yu, D., Chen, Y., Song, W., Li, J. (2015). Human health risk assessment of heavy metals in the irrigated area of Jinghui, Shaanxi, China, in terms of wheat flour consumption. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 647.
- Li, J., Lu, Y., Shim, H., Deng, X., Lian, J., Jia, Z., Li, J. J. (2010). Use of the BCR sequential extraction procedure for the study of metal availability to plants. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(2), 466–471.
- Li, P., Lin, C., Cheng, H., Duan, X., Lei, K. (2015). Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 391–399.

- Li, X., Thornton, I. (2001). Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16, 1693–1706.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468–469, 843–853.
- Liao, X. Y., Chen, T. Bin, Xie, H., Liu, Y. R. (2005). Soil As contamination and its risk assessment in areas near the industrial districts of Chenzhou City, Southern China. *Environment International*, 31(6), 791–798.
- Lindsay, W. L., Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42, 421–428.
- Liu, G., Tao, L., Liu, X., Hou, J., Wang, A., Li, R. (2013). Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 156–163.
- Loska, K., Wiechulła, D., Korus, I. (2004). Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*, 30(2), 159–165.
- Lu, A., Wang, J., Qin, X., Wang, K., Han, P., Zhang, S. (2012). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 425, 66–74.
- Manojlović, D. (2004). Analitički postupak za proučavanje uticaja ekohemijske prirode zemljišta na kvalitet vode budućeg akumulacionog jezera: akumulacija Rovni kao primer. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd.
- Marguí, E., Queralt, I., Carvalho, M. L., Hidalgo, M. (2007). Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution*, 145(1), 179–184.
- Marković, J., Jović, M., Smičiklas, I., Pezo, L., Šljivić-Ivanović, M., Onjia, A., Popović, A. (2016). Chemical speciation of metals in unpolluted soils of different types: Correlation with soil characteristics and an ANN modelling approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 165, 71–80.
- McLaren, R. G., Crawford, D. V. (1973). Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. *Journal of Soil Science*, 24(2), 172–181.

- Meguellati, N., Robbe, D., Marchandise, P., Astruc, M. (1983). A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments - Interpretation. In Muller, G. (Ed.), *Heavy Metals in the Environment (Vol 2)*. CEP Consultants, Edinburgh.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., Sánchez, J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65(5), 863–872.
- Microsoft Corp. (2010) *Microsoft Office 2010*. Redmond, WA
- Mihailović, A. (2015). Fizičke karakteristike zemljišta i distribucija teških metala na gradskom području Novog Sada. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Milchera, M. (1962). *Izv Cent Nauchno Izsled Inst Poch Agrotekh Puskarov*, 5, 137.
- Milićević, T., Relić, D., Škrivanj, S., Tešić, Ž., Popović, A. (2017). Assessment of major and trace element bioavailability in vineyard soil applying different single extraction procedures and pseudo-total digestion. *Chemosphere*, 171, 284–293.
- Miller, W. P., Martens, D. C., Zelazny, L. W. (1986). Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50(3), 598–601.
- Minitab Statistical Software (2010), Verion 17. State College, PA: Minitab, Inc.
- Moeys, J. (2016). The soil texture wizard: R functions for plotting, classifying, transforming, and exploring soil texture data, 36.
- Mukwaturi, M., Lin, C. (2015). Mobilization of heavy metals from urban contaminated soils under water inundation conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 445–452.
- Muller, G. (1969). Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 108–118.
- Nannoni, F., Protano, G., Riccobono, F. (2011a). Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma*, 161(1–2), 63–73.
- Nannoni, F., Protano, G., Riccobono, F. (2011b). Uptake and bioaccumulation of heavy elements by two earthworm species from a smelter contaminated area in northern Kosovo. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(12), 2359–2367.

- Nannoni, F., Rossi, S., Protano, G. (2016). Potentially toxic element contamination in soil and accumulation in maize plants in a smelter area in Kosovo. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(12), 11937–11946.
- Ninković, R., Knežić, L., Kostić-Gvozdrenović, L., Blagojević, N., Božović, B., Pavićević, V. (2001). *Neorganska hemijska tehnologija - Praktikum*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Norton, G., Deacon, C., Mestrot, A., Feldmann, J., Jenkins, P., Baskaran, C., Meharg, A. A. (2013). Arsenic speciation and localization in horticultural produce grown in a historically impacted mining region. *Environmental Science and Technology*, 47(12), 6164–6172.
- Novozamsky, I., Lexmond, T. M., Houba, V. J. G. (1993). A Single Extraction Procedure of Soil for Evaluation of Uptake of Some Heavy Metals by Plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4), 47–58.
- Obiora, S. C., Chukwu, A., Davies, T. C. (2016). Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb–Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 116, 182–189.
- OriginPro, Version 8, OriginLab. Northampton, MA
- Otto, M. (2016). What is Chemometrics? In *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry* (pp. 1–13). Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Pallant, J. (2007). *SPSS Survival Manual. A Step by Step Guide to Data Analysis using SPSS for Windows - Third Edition*. The McGraw-Hill Company.
- Passos, E. de A., Alves, J. C., dos Santos, I. S., Alves, J. do P. H., Garcia, C. A. B., Spinola Costa, A. C. (2010). Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, 96(1), 50–57.
- Pearson, K. (1901). On lines and planes of closest fit to system of points in space. *Phylosophy Magazine*, 2, 559–572.
- Pecina, M. (2006). *Metode multivarijantne analize - osnove*. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
- Perin, G., Craboledda, L., Lúchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M. L., Orio, A. A. (1985). Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea – a new

- approach for environmental toxicity determination. In Lekkas, T. D. (Ed.), *Heavy Metal in the Environment* pp. 454–456. Athenas: CEP Consultants: Edingbrough.
- Pickering, W. F. (1986). Metal ion speciation — soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews*, 1(1), 83–146.
- Pickering, W. F., Shuman, L. M. (1981). Selective Chemical Extraction of Soil Components and Bound Metal Species. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 12(4), 233–266.
- Polić, P. (1991). Ispitivanje prirode asocijacija teških metala i identifikacija njihovih sustrata u aluvijalnom sedimentu metodom sekvencijalne ekstrakcije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd.
- Popescu, I., Biasioli, M., Ajmone-Marsan, F., Stănescu, R. (2013). Lability of potentially toxic elements in soils affected by smelting activities. *Chemosphere*, 90(2), 820–826.
- Popovac, D., Colakovic, B., Popovac, R., Osmani, I., Naxhiu, M., Begraca, M. (1982). Elevated Blood Lead in a Population Near a Lead Smelter in Kosovo, Yugoslavia. *Arch Environ Occup Health. Archives of Environmental and Occupational Health*, 37(1), 19–23.
- Popović, A. (2002). Specijacija mikroelemenata pepela lignita. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd.
- Quevauviller, P. (2002). SMT activities in support of standardisation of operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. In Quevauviller, P. (Ed.), *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies*, pp. 1–9. The Royal Society of Chemistry.
- Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H. (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205(2–3), 223–234.
- Rahman, S. H., Khanam, D., Adyel, T. M., Islam, M. S., Ahsan, M. A., Akbor, M. A. (2012). Assessment of Heavy Metal Contamination of Agricultural Soil around Dhaka Export Processing Zone (DEPZ), Bangladesh: Implication of Seasonal Variation and Indices. *Applied Sciences*, 2(4), 584–601.
- Ramann, E. (1911). *Bodenkunde*. Publisher: Verlag Julius Springer, Berlin.

- Ramann, E. (1928). *The Evolution and Classification of Soils*. Publisher: W. Heffer Sons, Ltd., London.
- Rančić, S., Anđelković, T. (2010). *Analitička hemija životne sredine*. Univerzitet u Nišu, Prirodno matematički fakultet, Niš.
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., Lopez Sanchez, J. F. (2008). A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 189(1), 291–333.
- Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), 449–455.
- Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57–61.
- Reddy, K. R. (2002). Organic matter determination. In *Engineering properties of soils based on laboratory testing* (pp. 13–19). Illinois, Chicago: Publisher: Department of Civil and Materials Engineering University of Illinois at Chicago.
- Relić, D., Đorđević, D., Popović, A. (2011). Assessment of the pseudo total metal content in alluvial sediments from Danube River, Serbia. *Environmental Earth Sciences*, 63(6), 1303–1317.
- Ritter, K., Aiken George, R., Ranville, J. F., Bauer, M., Macalady, D. L. (2006). Evidence for the Aquatic Binding of Arsenate by Natural Organic Matter–Suspended Fe(III). *Environmental Science Technology*, 40(17), 5380–5387.
- Rodriguez-Iruretagoiena, A., Trebolazabala, J., Martinez-Arkarazo, I., de Diego, A., Madariaga, J. M. (2015). Metals and metalloids in fruits of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) and their cultivation soils in the Basque Country: Concentrations and accumulation trends. *Food Chemistry*, 173, 1083–1089.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rincón, J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 1106–1116.
- RS Pravilnik. (1994). Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja. "Sl. glasnik RS", br. 23/94. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede u sporazumu sa Ministarstvom zaštite životne sredine Republike Srbije, Beograd.

- RS Pravilnik. (2014). Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje i o hrani za životinje za koju se utvrđuju maksimalno dozvoljene količine ostataka sredstava za zaštitu bilja. „Službeni glasnik RS”, br. 29/2014 i 37/2014 - ispr. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije, Beograd.
- RS Uredba. (2010). Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa. „Službeni glasnik RS”, br. 88/2010. Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine Republike Srbije, Beograd.
- Sahuquillo, A., Lopezsanchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R. P., Davidson, C. M., Ure, A. M. (1999). Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the bcr three- stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382, 317–327.
- Šajn, R. (2005). Using attic dust and soil for the separation of anthropogenic and geogenic elemental distributions in an old metallurgic area (Celje, Slovenia). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 5, 59–67.
- Šajn, R., Aliu, M., Stafilov, T., Alijagić, J. (2013). Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosovska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. *Journal of Geochemical Exploration*, 134, 1–16.
- Salomons, W., Förstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-642-69325-0
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462(1), 59–72.
- Schwertmann, U. (1964). *Z. Pflanzenernaehr Duengem Bodenkunde*, 105, 194.
- Shapiro, S. S., Wilk, M. B. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, 52(3–4), 591–611.
- Shuman, L. M. (1983). Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 656–660.
- Singh, A. K., Hasnain, S. I., Banerjee, D. K. (1999). Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River - a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology*, 39(1), 90–98.

- Singh, A. N., De-hui, Z., Fu-sheng, C. (2005). Heavy metal concentrations in redeveloping soil of mine under plantations of certain native woody species in dry tropical environment, India. *Journal of Environmental Sciences*, 17(1), 168–174.
- Sipter, E., Rózsa, E., Gruiz, K., Tátrai, E., Morvai, V. (2008). Site-specific risk assessment in contaminated vegetable gardens. *Chemosphere*, 71(7), 1301–1307.
- Solgi, E., Esmaili-Sari, A., Riyahi-Bakhtiari, A., Hadipour, M. (2012). Soil Contamination of Metals in the Three Industrial Estates, Arak, Iran. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(4), 634–638.
- Span, D., Gaillard, J.-F. (1986). An investigation of a procedure for determining carbonate-bound trace metals. *Chemical Geology*, 56(1–2), 135–141.
- SRPS ISO 11074:2001. (2001). Kvalitet zemljišta - Rečnik - Deo 1: Termini i definicije koji se odnose na zaštitu i zagađenje zemljišta.
- SRPS ISO 11466:2004. (2004). Kvalitet zemljišta - Ekstrakcija elemenata u tragovima rastvorljivih u carskoj vodi.
- Stafilov, T., Šajn, R., Pančevski, Z., Boev, B., Frotasyeva, M. V., Strelkova, L. P. (2008a). *Geochemical Atlas of Veles and the Environs*. Sts. Cyril and Methodius University, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje.
- Stafilov, T., Boev, B., Šajn, R., Cvetkovicj, J., Mukaetov, D., Andreevski, M. (2008b). *Geochemical Atlas of Kavadarci and the Environs*. Sts. Cyril and Methodius University, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje.
- Stamenković, L. (2016). Predviđanje emisije gasovitih zagađujućih materija na nacionalnom nivou primenom modela zasnovanih na veštačkim neuronskim mrežama. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Stefanović, V. (2016). Određivanje sadržaja makroelemenata i mikroelemenata u uzorcima pe čurke *Macrolepiota Procera* i zemljišnim supstratima iz Rasinskog okruga. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Hemijski Fakultet, Beograd.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., Perdrix, E. (2002). Assessment of the Contamination of Cultivated Soils by Eighteen Trace Elements Around Smelters in the North of France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 135(1), 173–194.

- Sun, C., Jingshuang, L., Yang, W., Liqiang, S., Hongwen, Y. (2013). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. *Chemosphere*, 92, 517–523.
- Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, S., Özcan, H. (2014). Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method. *Environmental Earth Sciences*, 72(9), 3293–3305.
- Sutherland, R. A. (2010). BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta*, 680(1–2), 10–20.
- Tabachnick, B. G., Fidell, L. S. (2006). *Using Multivariate Statistics*. 5th Edition. Needham Heights, MA, USA: Allyn amp; Bacon, Inc. ISBN 0205459382
- Tack, F. M. G. (2010). Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. In Hooda, P. S. (Ed.), *Trace Elements in Soil*. A John Wiley and Sons, Ltd. Publication. ISBN 978-1-405-16037-7
- Taraškevičius, R., Zinkutė, R., Stakėnienė, R., Radavičius, M. (2013). Case Study of the Relationship between Aqua Regia and Real Total Contents of Harmful Trace Elements in Some European Soils. *Journal of Chemistry*, 2013, 12–17.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33, 241–265.
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L., Muntau, H., Van Leeuwen, H. P., Łobiński, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72(8), 1453–1470.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- Tokalioglu, Ş., Yilmaz, V., Kartal, Ş. (2010). An assessment on metal sources by multivariate analysis and speciation of metals in soil samples using the BCR sequential extraction procedure. *Clean - Soil, Air, Water*, 38(8), 713–718.
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1), 566–575.
- Ure, A. M. (1991). Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Microchimica Acta*, 104(1), 49–57.

- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B. (1993). Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4), 135–151.
- USEPA. (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I. Human Health Evaluation Manual (Part A). U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- USEPA. (1999). Guidance for performing aggregate exposure and risk assessments. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- USEPA. (2002). Risk-based concentration table. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- Valin, R. Van, Morse, J. W. (1982). An investigation of methods commonly used for the selective removal and characterization of trace metals in sediments. *Marine Chemistry*, 11(6), 535–564.
- Velimirović, D. (2013). Optimizacija, validacija i primena ICP-OES metoda određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima. Doktorska disertacija. Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Niš.
- VROM. (2000). Dutch Target and Intervention Values, (the New Dutch List), ANNEXES Circular on target values and intervention values for soil remediation, Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment.
- Wahsha, M., Fontana, S., Nadimi-Goki, M., Bini, C. (2014). Potentially toxic elements in foodcrops (*Triticum aestivum* L., *Zea mays* L.) grown on contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 147(PB), 189–199.
- Wang, X., He, M., Xie, J., Xi, J., Lu, X. (2010). Heavy metal pollution of the world largest antimony mine-affected agricultural soils in Hunan province (China). *Journal of Soils and Sediments*, 10(5), 827–837.
- Wedepohl, K. H. (1995). INGERSON LECTURE The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232.
- Wei, B., Yang, L. (2010). A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, 94(2), 99–107.

- Xiandeng, H., Bradley, J. T. (2000). Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry. In Meyers, R. A. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 42, 9468–9485. John Wiley Sons Ltd.
- Xiao-Quan, S., Bin, C. (1993). Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Analytical Chemistry*, 65(6), 802–807.
- Yan, S., Ling, Q. C., Bao, Z. Y. (2007). Metals contamination in soils and vegetables in metal smelter contaminated sites in Huangshi, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(4), 361–366.
- Yong, R. N., Galvez-Cloutier, R., Phadungchewit, Y. (1993). Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(5), 834–847.
- Yuan, X., Leng, L., Huang, H., Chen, X., Wang, H., Xiao, Z., Zhai, Y., Chen, H., Zeng, G. (2015). Speciation and environmental risk assessment of heavy metal in bio-oil from liquefaction/pyrolysis of sewage sludge. *Chemosphere*, 120, 645–652.
- Zhai, Y., Liu, X., Chen, H., Xu, B., Zhu, L., Li, C., Zeng, G. (2014). Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} from Changsha. *Science of the Total Environment*, 493, 109–115.
- Zhang, J., Wang, Y., Liu, J., Liu, Q., Zhou, Q. (2016). Multivariate and geostatistical analyses of the sources and spatial distribution of heavy metals in agricultural soil in Gongzhuling, Northeast China. *Journal of Soils and Sediments*, 16(2), 634–644.
- Zhu, H., Yuan, X., Zeng, G., Jiang, M., Liang, J., Zhang, C., Yin, J., Huang, H., Liu, Z., Jiang, H. (2012). Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(6), 1470–1477.
- Žibret, G., Šajin, R. (2008). Impacts of the mining and smelting activities to the environment - Slovenian case studies. In Sánchez, M. L. (Ed.), *Causes and Effects of Heavy Metal Pollution*.
- Živojinović, D. (2013). Razvoj i primena hemometrijskih metoda za klasifikaciju i procenu kvaliteta vode. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Zoller, W. H., Gladney, E. S., Duce, R. A. (1974). Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science*, 183(4121), 198–200.

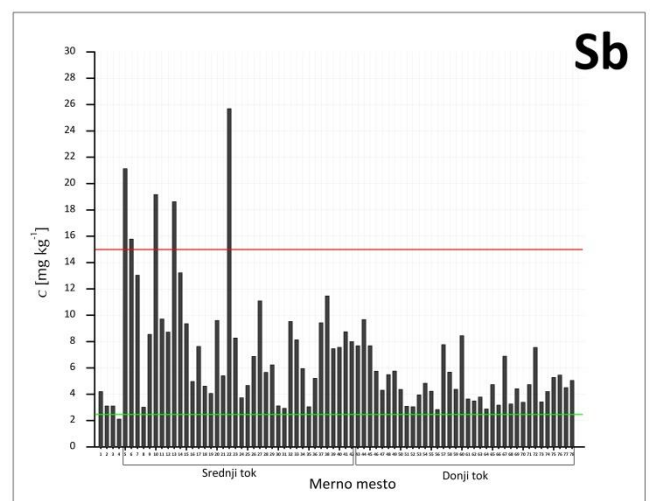
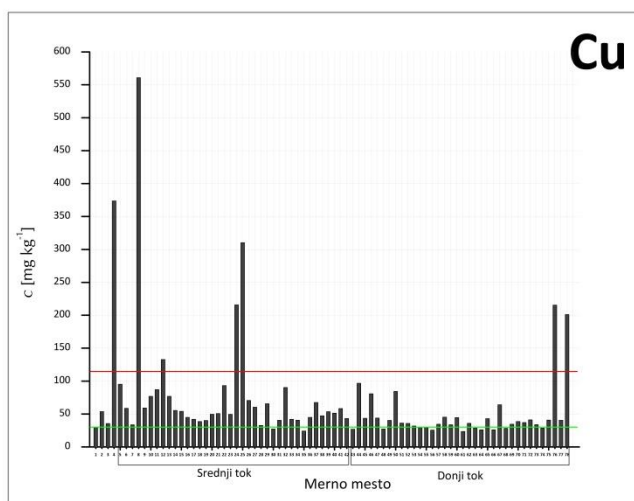
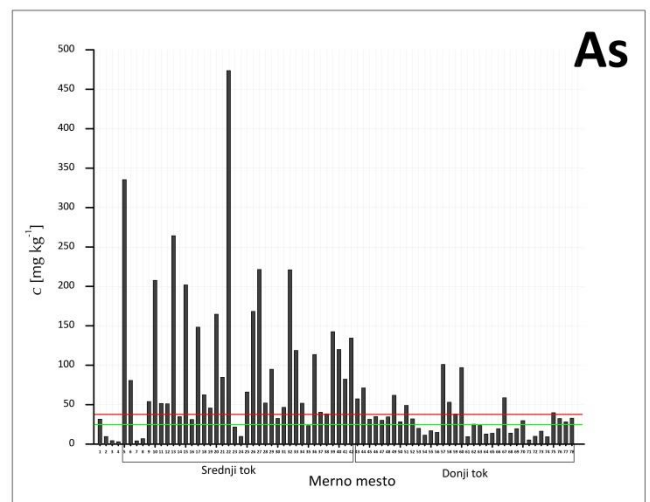
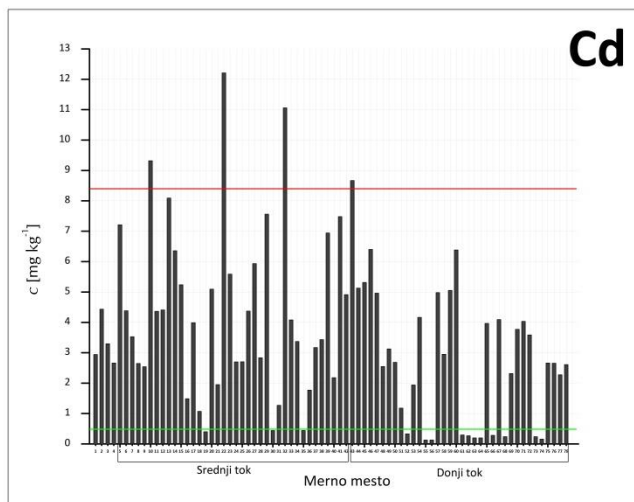
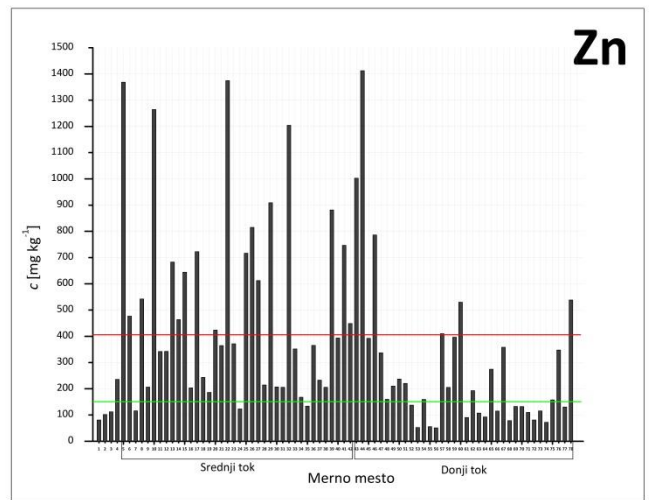
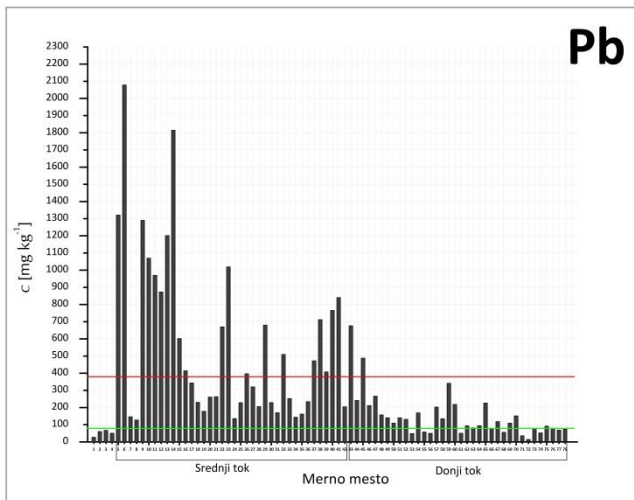
PRILOZI

Tabela P1. Mesta uzorkovanja poljoprivrednog zemljišta i uzgajanih poljoprivrednih kultura

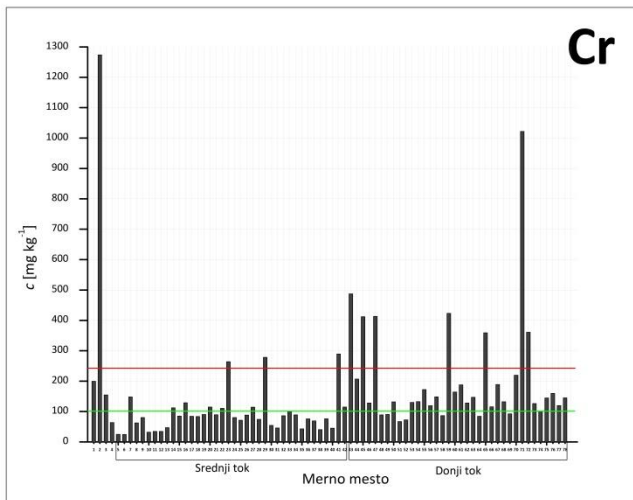
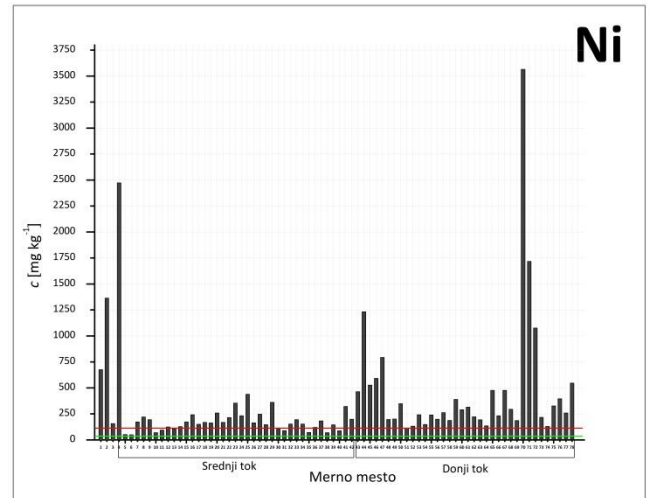
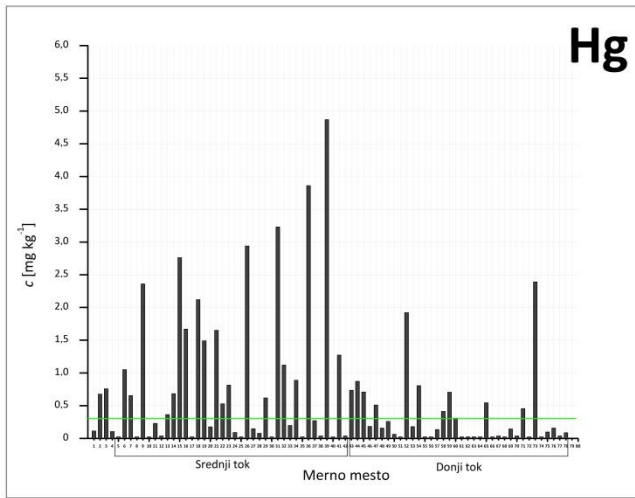
Tok reke	Merno mesto	Merno mesto	Oznaka	GPS Koordinate		Nadmorska visina (m)
				Geografska širina	Geografska dužina	
Gornji tok (Pre industrijska zona)	s1	Jagnjenica I	s1	42,926	20,745	623
	s2	Jagnjenica II	s2	42,921	20,751	603
	s3	Prelez I	s3	42,903	20,748	554
	s4	Prelez II	s4	42,904	20,764	544
Srednji tok (Industrijska zona)	s5	Rudare I	s5	42,912	20,839	500
	s6	Rudare II	s6	42,912	20,839	505
	s7	Doljani I	s7	42,921	20,810	564
	s8	Doljani II	s8	42,929	20,805	564
	s9	Žitkovac I	s9	42,926	20,822	506
	s10	Žitkovac II	s10	42,929	20,829	494
	s11	Grabovac I	s11	42,927	20,830	494
	s12	Grabovac II	s12	42,930	20,835	495
	s13	Grabovac III	s13	42,931	20,831	494
	s14	Grabovac IV	s14	42,933	20,832	493
	s15	Banjska I	s15	42,974	20,819	487
	s16	Banjska II	s16	42,976	20,820	500
	s17	Kamenica I	s17	43,026	20,827	471
	s18	Kamenica II	s18	43,028	20,819	468
	s19	Sočanica I	s19	43,046	20,813	465
	s20	Sočanica II	s20	43,051	20,807	465
	s21	Sočanica III	s21	43,049	20,805	462
	s22	Sočanica IV	s22	43,049	20,802	466
	s23	Jošanica I	s23	43,078	20,784	502
	s24	Jošanica II	s24	43,076	20,776	507
	s25	Gornji Krnjin I	s25	43,110	20,782	448
	s26	Gornji Krnjin II	s26	43,114	20,789	451
	s27	Gornji Krnjin III	s27	43,115	20,788	445
	s28	Gornji Krnjin IV	s28	43,115	20,786	447
	s29	Gornji Krnjin V	s29	43,117	20,789	446
	s30	Gornji Krnjin VI	s30	43,118	20,784	452
	s31	Donji Krnjin I	s31	43,140	20,754	446
	s32	Donji Krnjin II	s32	43,143	20,759	437
	s33	Lešak I	s33	43,164	20,739	433
	s34	Lešak II	s34	43,164	20,737	435
	s35	Rvatska I	s35	43,196	20,701	429
	s36	Rvatska II	s36	43,199	20,697	426
	s37	Rudnica I	s37	43,236	20,675	414
	s38	Rudnica II	s38	43,256	20,663	409
	s39	Rudnica III	s39	43,249	20,667	412
	s40	Rudnica IV	s40	43,245	20,665	415
	s41	Rudnica V	s41	43,257	20,660	412
	s42	Rudnica VI	s42	43,259	20,658	435

Tabela P1. Nastavak

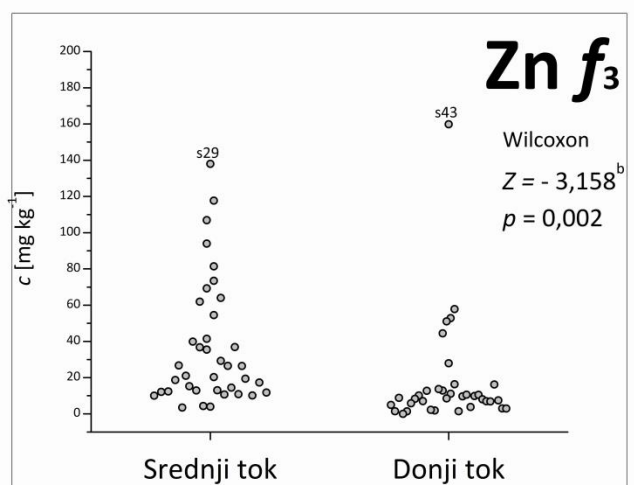
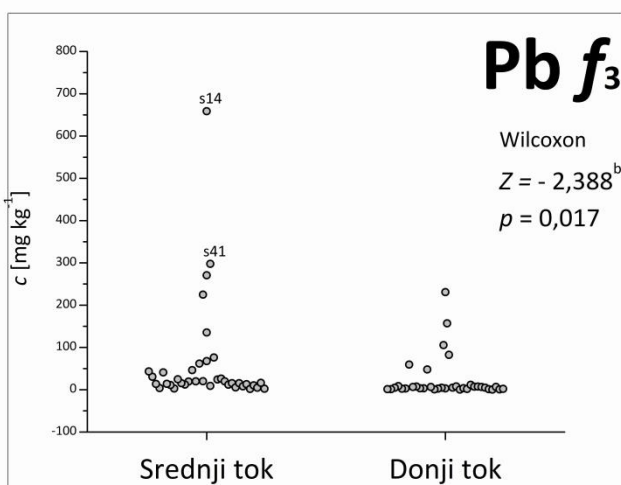
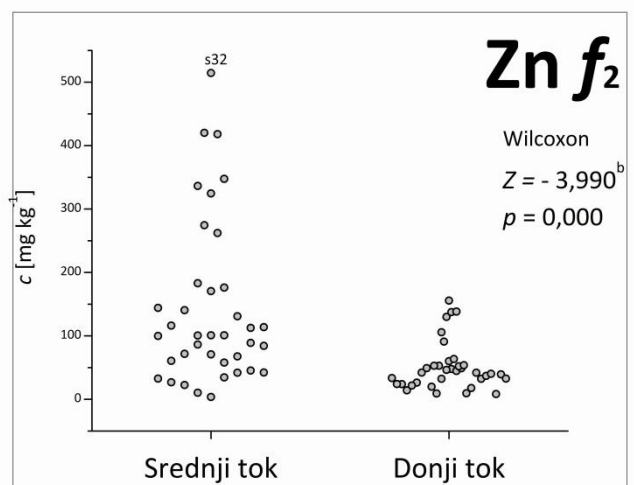
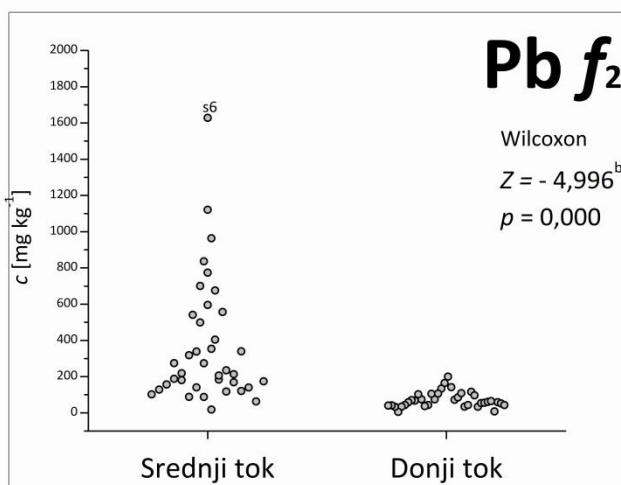
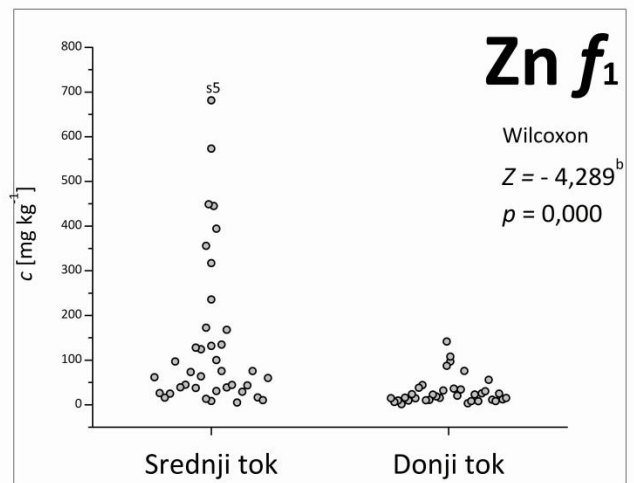
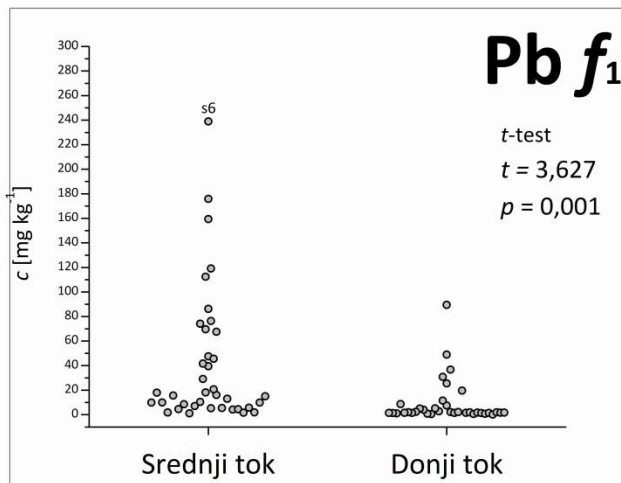
Tok reke	Merno mesto	Merno mesto	Oznaka	GPS Koordinate		Nadmorska visina (m)
				Geografska širina	Geografska dužina	
	s43	Semeteš I	s43	43,2872	20,665	492
	s44	Semeteš II	s44	43,294	20,679	559
	s45	Semeteš III	s45	43,311	20,648	590
	s46	Semeteš IV	s46	43,317	20,625	413
	s47	Raška I	s47	43,303	20,617	395
	s48	Raška II	s48	43,307	20,617	403
	s49	Raška III	s49	43,307	20,620	396
	s50	Raška IV	s50	43,313	20,617	394
	s51	Raška V	s51	43,321	20,617	392
	s52	Raška VI	s52	43,325	20,621	395
	s53	Biljanovac I	s53	43,404	20,680	411
	s54	Biljanovac II	s54	43,401	20,670	396
	s55	Biljanovac III	s55	43,407	20,654	376
	s56	Biljanovac IV	s56	43,409	20,653	371
	s57	Biljanovac V	s57	43,412	20,656	374
	s58	Biljanovac VI	s58	43,413	20,657	381
Donji tok (Post industrijska zona)	s59	Lučice I	s59	43,416	20,662	372
	s60	Lučice II	s60	43,417	20,666	373
	s61	Ušće I	s61	43,457	20,651	330
	s62	Ušće II	s62	43,460	20,648	348
	s63	Polumir I	s63	43,520	20,616	304
	s64	Polumir II	s64	43,524	20,612	307
	s65	Bogutovac I	s65	43,644	20,553	234
	s66	Bogutovac II	s66	43,649	20,554	234
	s67	Bogutovac III	s67	43,655	20,561	232
	s68	Bogutovac IV	s68	43,654	20,560	235
	s69	Bogutovac V	s69	43,651	20,557	231
	s70	Bogutovac VI	s70	43,655	20,562	231
	s71	Bog, Banja I	s71	43,664	20,537	259
	s72	Bog, Banja II	s72	43,670	20,533	270
	s73	Progorelica I	s73	43,681	20,576	216
	s74	Progorelica II	s74	43,688	20,583	216
	s75	Mataruška Banja I	s75	43,6902	20,592	213
	s76	Mataruška Banja II	s76	43,693	20,592	213
	s77	Žiča I	s77	43,705	20,639	204
	s78	Žiča II	s78	43,711	20,637	201



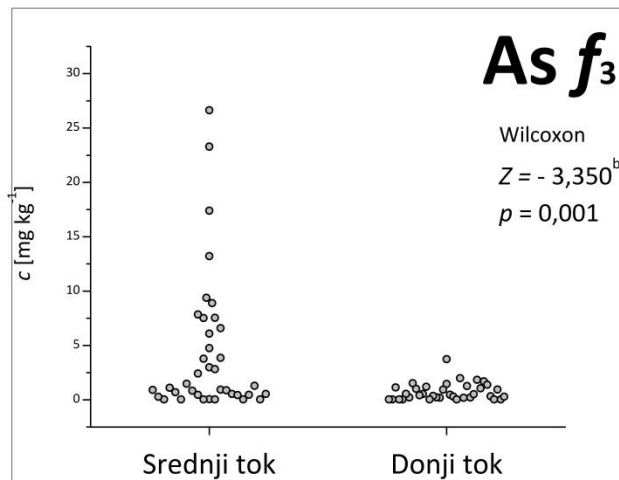
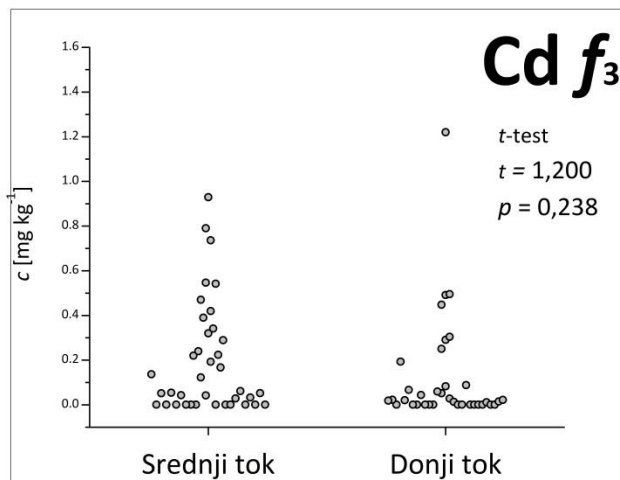
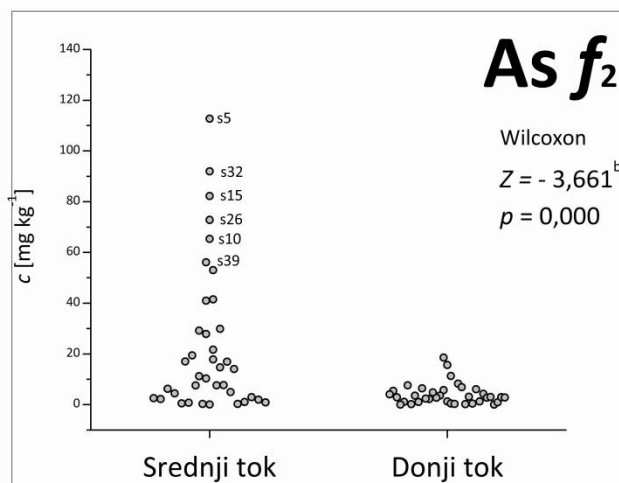
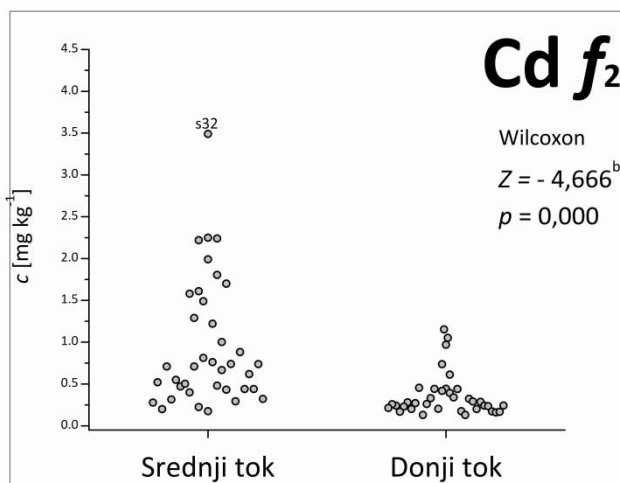
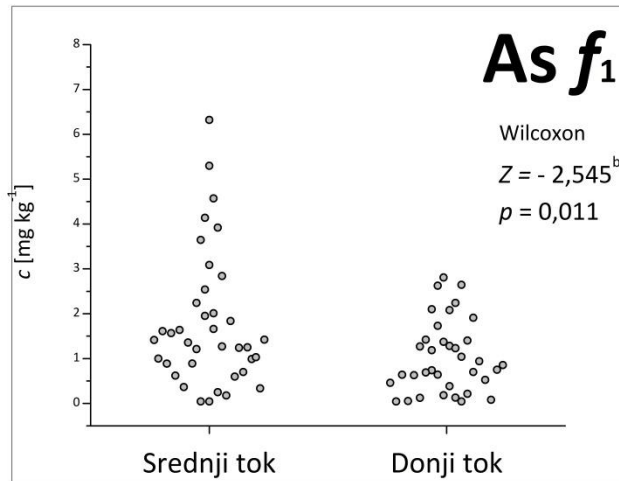
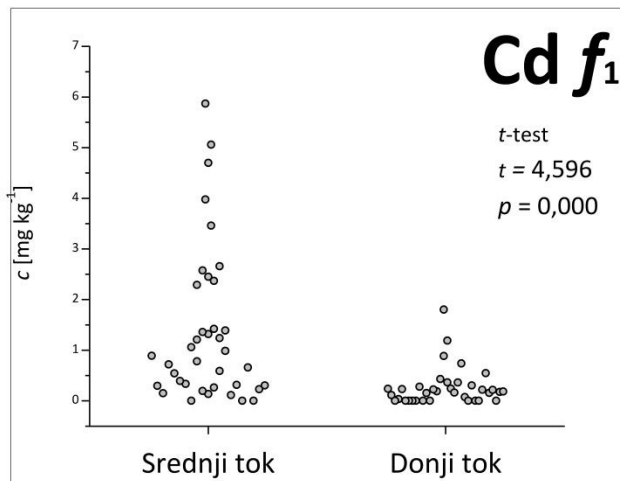
Slika P1. Pseudo-ukupne koncentracije odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu srednjeg i donjeg toka reke Ibar [mg kg^{-1}] (crvene linije predstavljaju remedijacione vrednosti, zelene linije predstavljaju granične vrednosti)



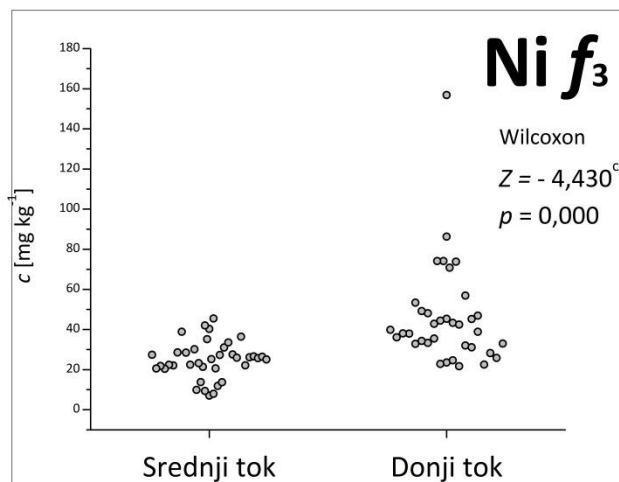
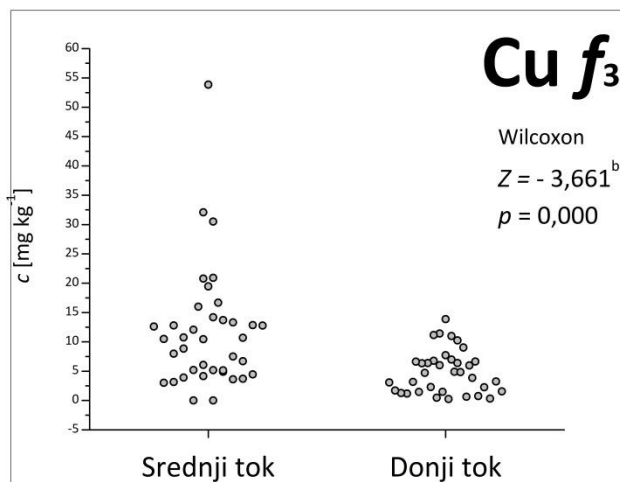
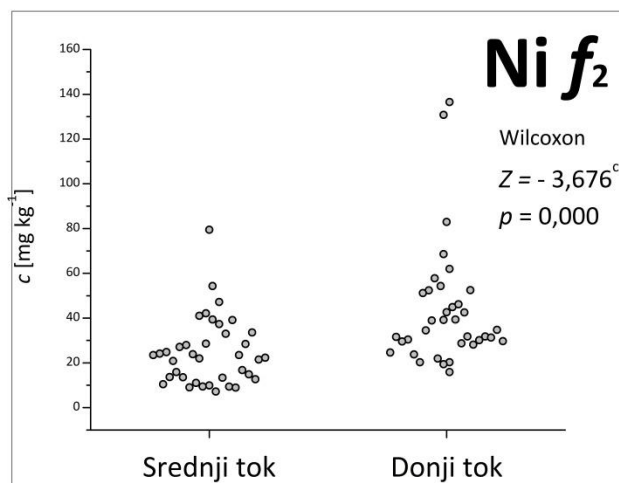
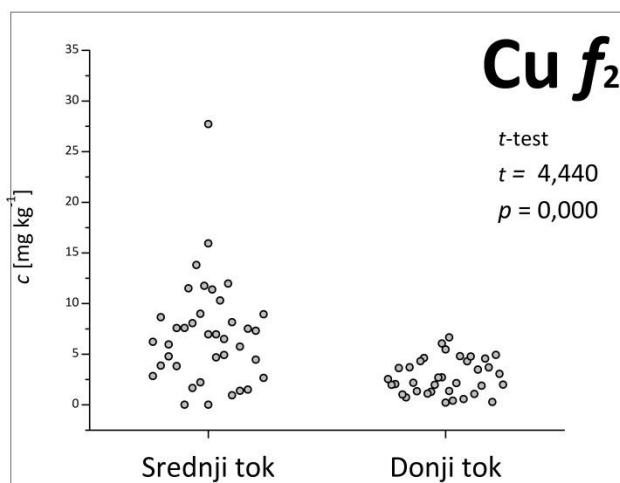
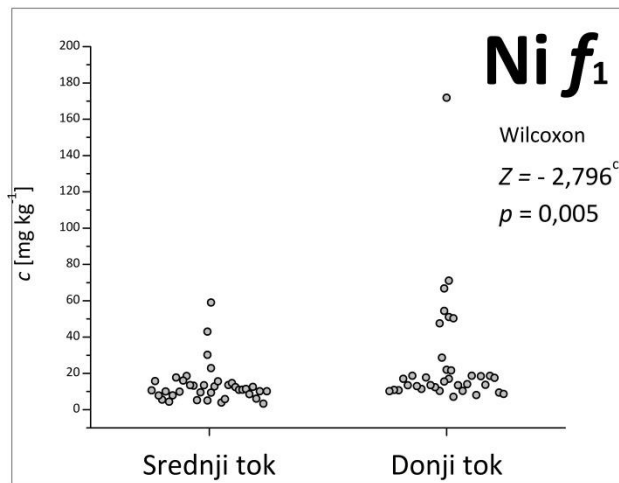
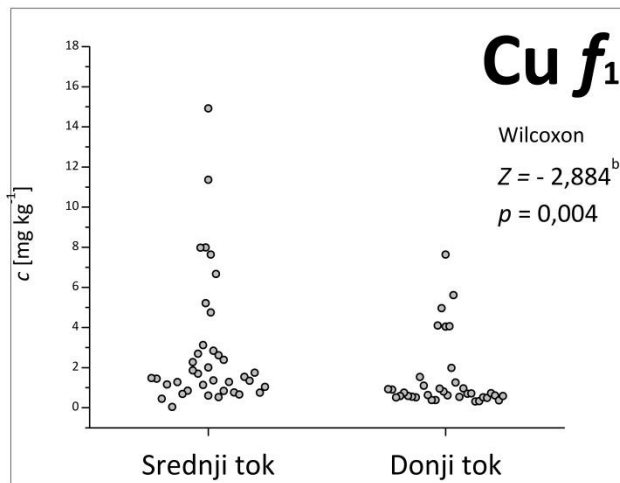
Slika P1. Nastavak



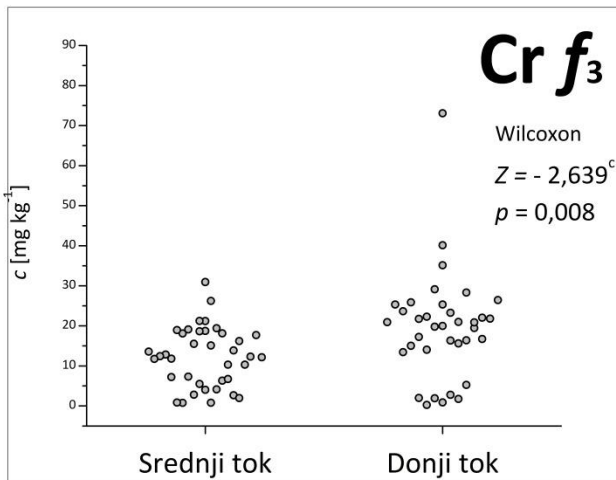
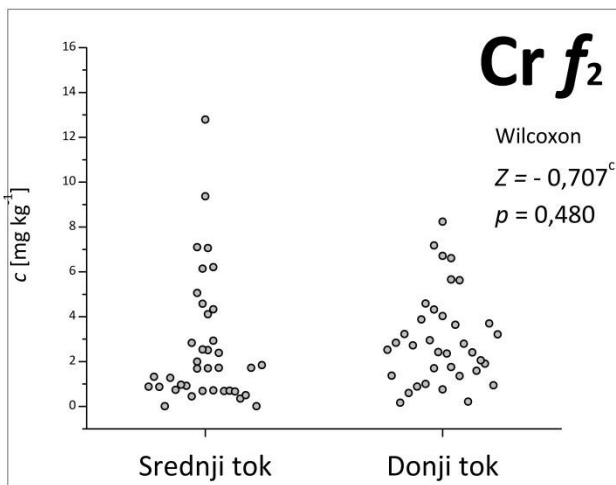
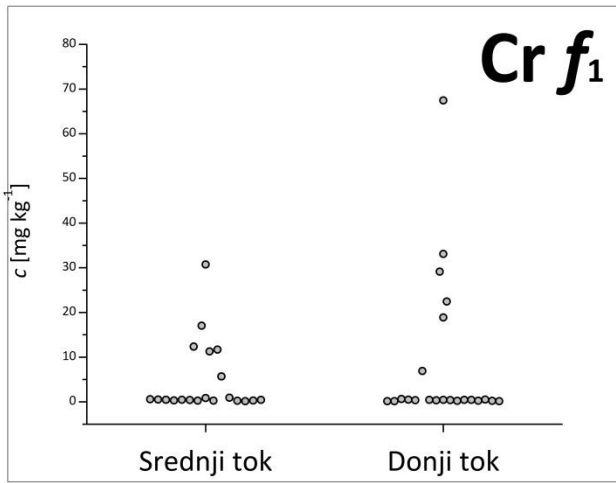
Slika P2. Koncentracije Pb, Zn, Cd, As, Cu, Ni i Cr [mg kg^{-1}] ekstrahovane u prva tri koraka BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima poljoprivrednog zemljišta srednjeg ($n = 38$) i donjeg ($n = 36$) toka reke Ibar sa rezultatima test statistike (f_1 - izmenjiva i/ili kiselo rastvorna frakcija; f_2 - reduktabilna frakcija; f_3 - oksidabilna frakcija)



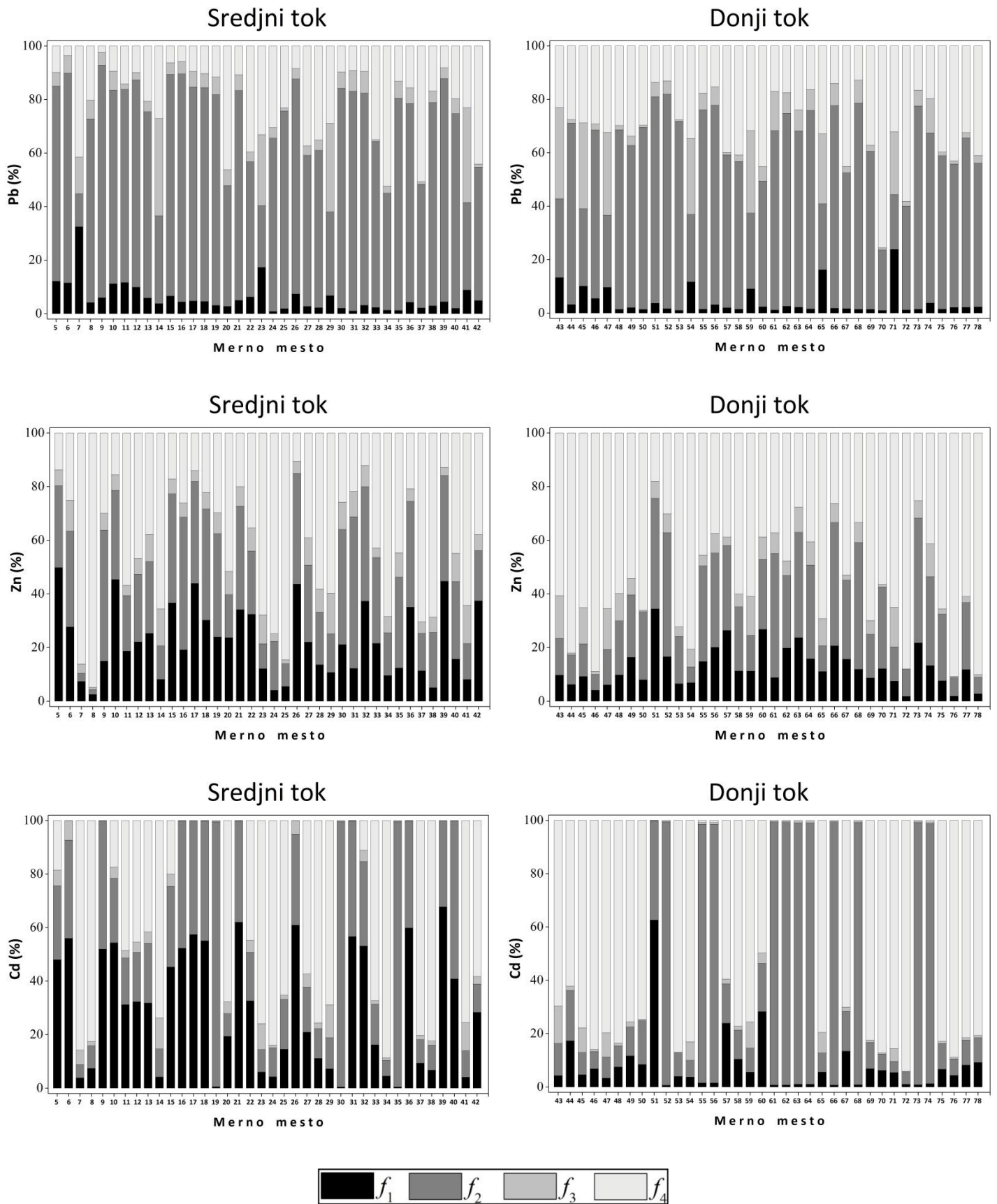
Slika P2. Nastavak



Slika P2. Nastavak

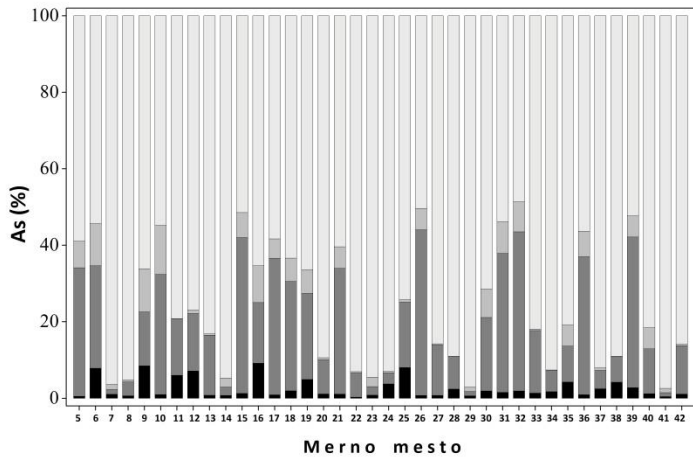


Slika P2. Nastavak

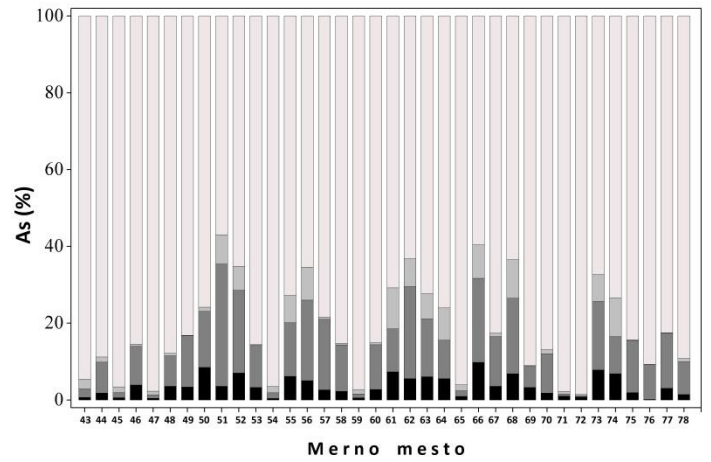


Slika P3. Raspodela analiziranih elemenata po fazama BCR SEP u zemljištu po mernim mestima za srednji ($n = 38$) i donji ($n = 36$) tok reke Ibar (f_1 – jonoizmenjiva i/ili kiselo rastvorna; f_2 – reduktabilna; f_3 – oksidabilna; f_4 – rezidualna)

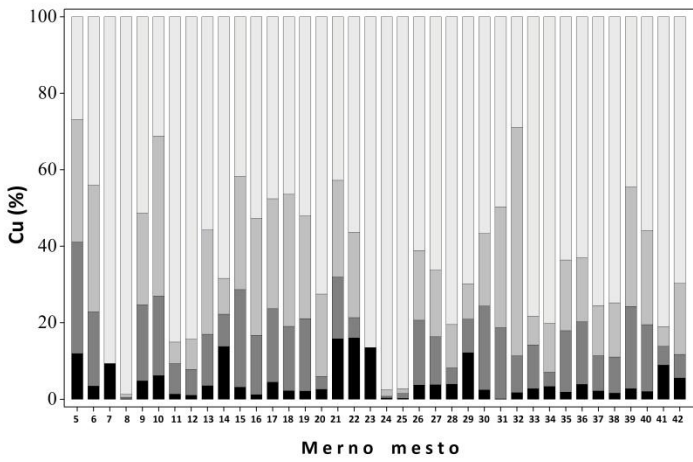
Srednji tok



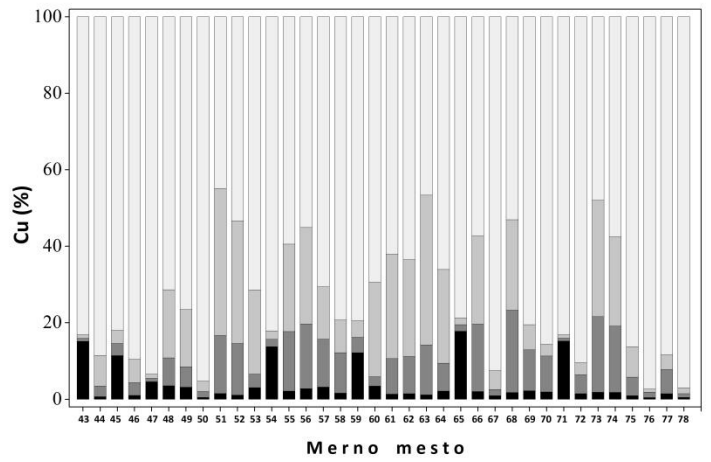
Donji tok



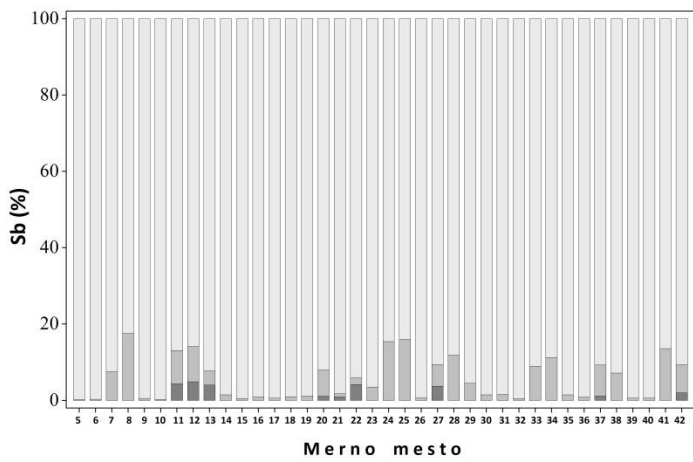
Srednji tok



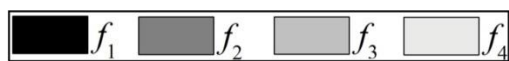
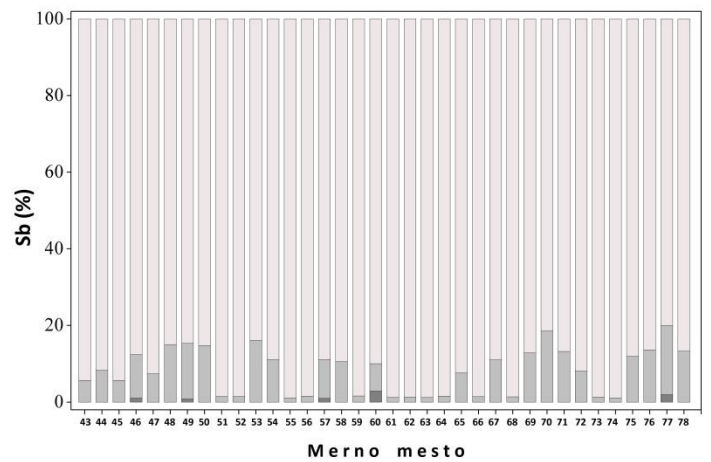
Donji tok



Srednji tok

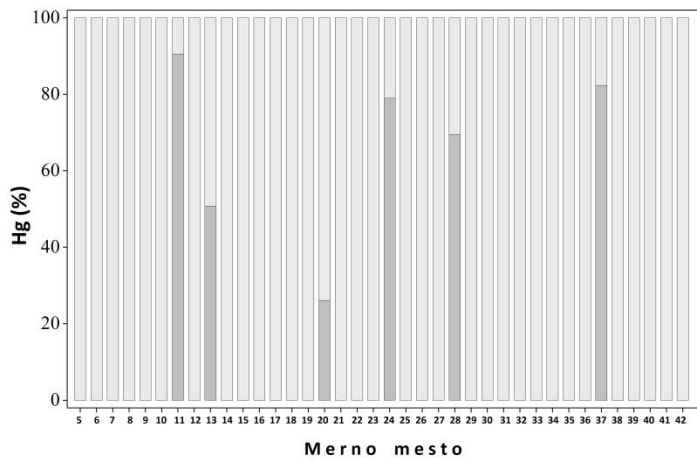


Donji tok

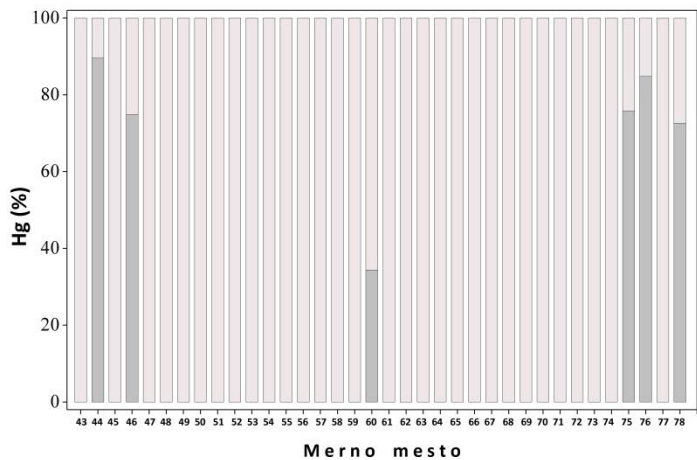


Slika P3. Nastavak

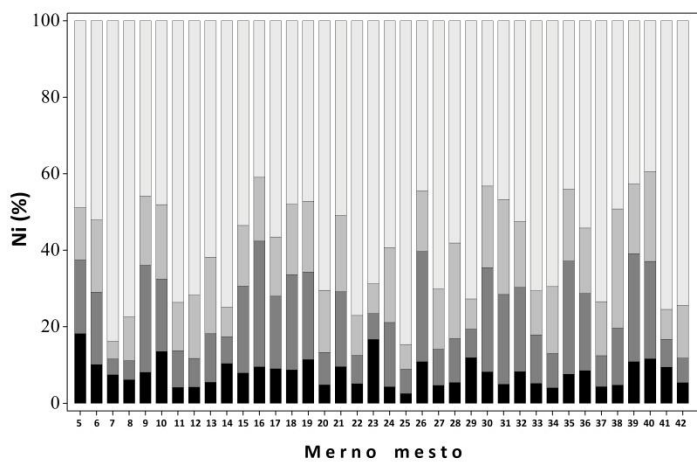
Srednji tok



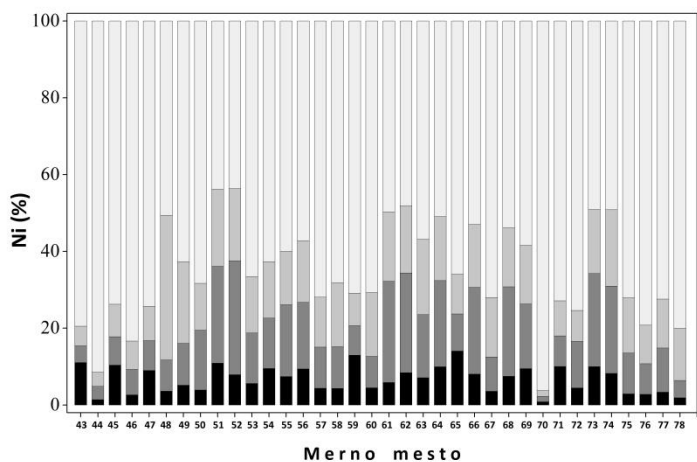
Donji tok



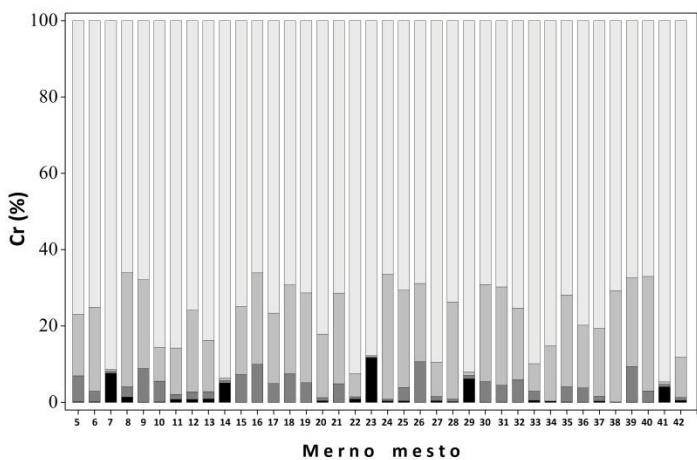
Srednji tok



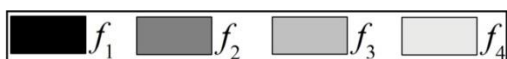
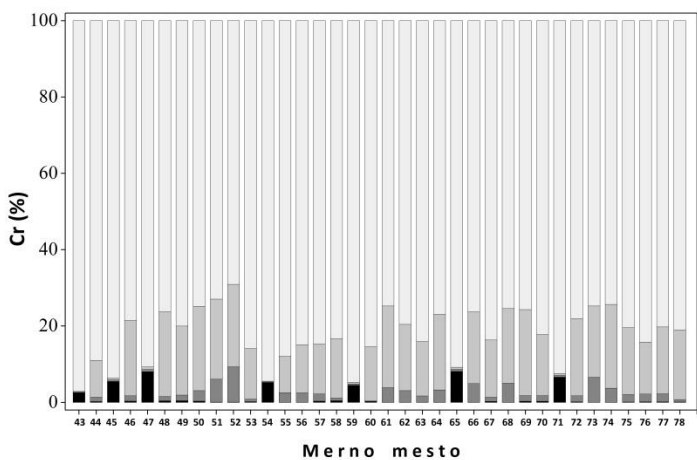
Donji tok



Srednji tok

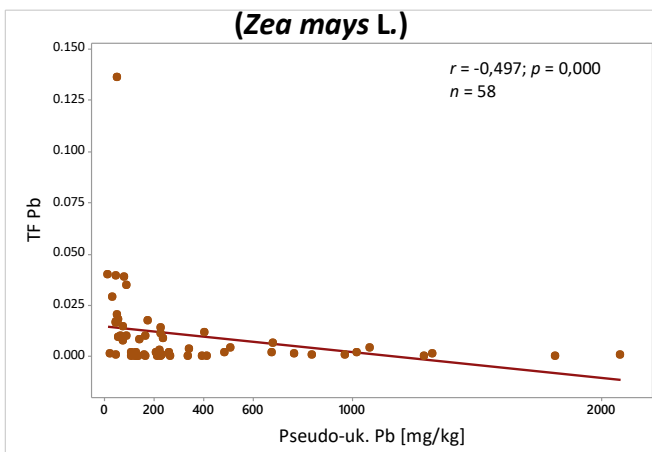


Donji tok

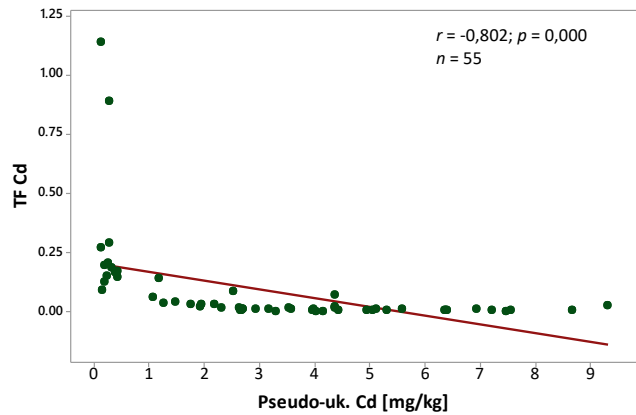
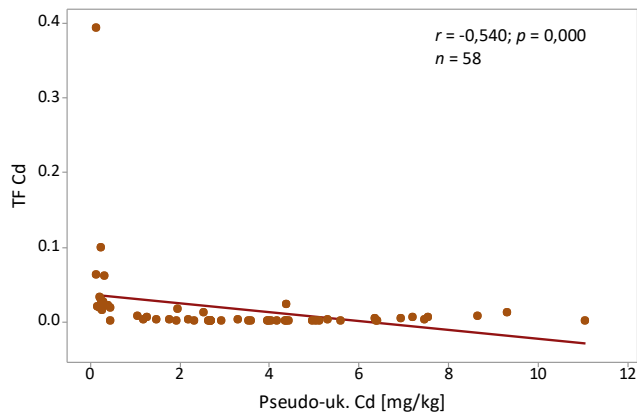
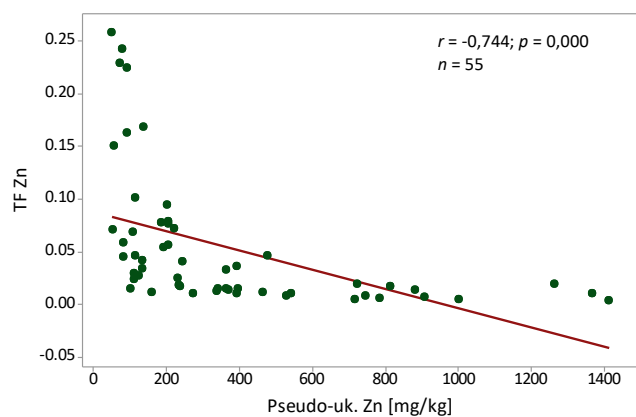
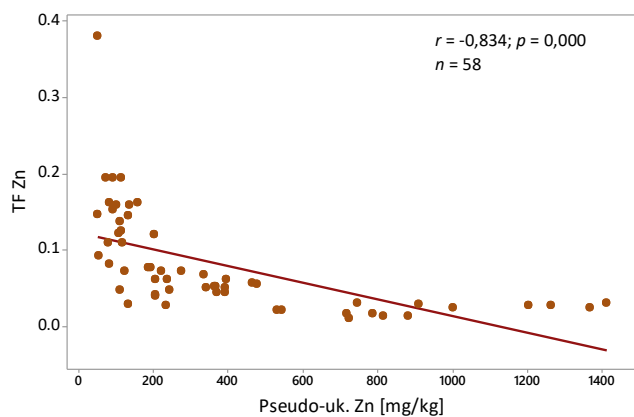
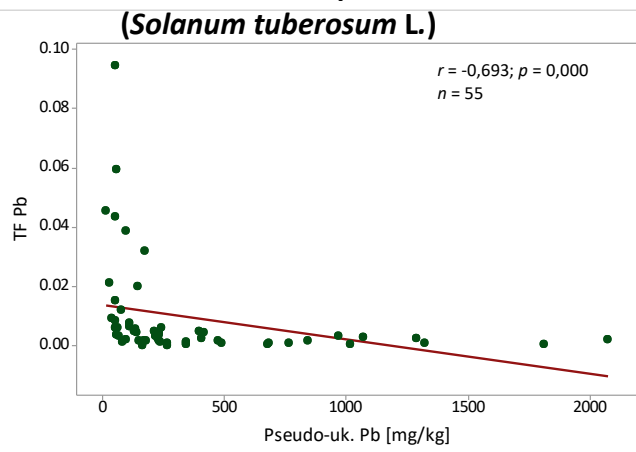


Slika P3. Nastavak

**Zrno kukuruza
(*Zea mays* L.)**

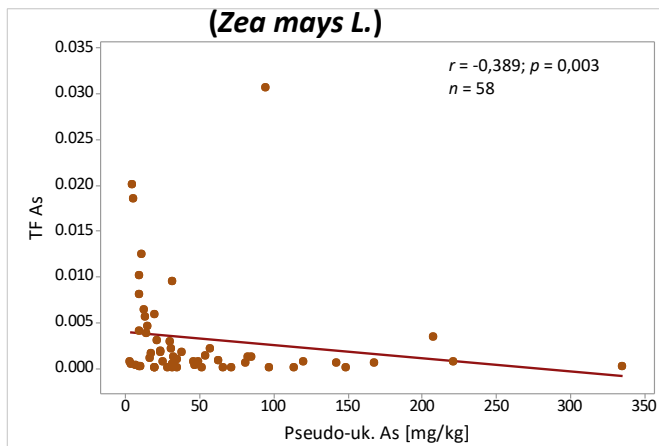


**Krtola krompira
(*Solanum tuberosum* L.)**

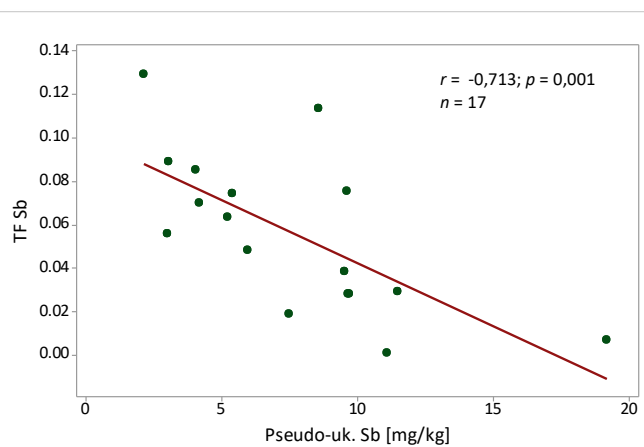
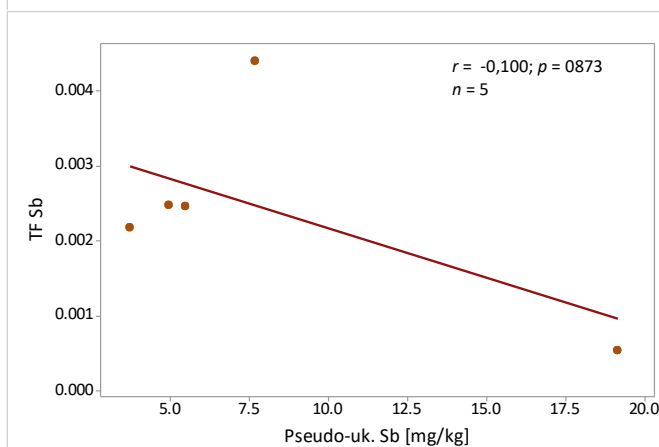
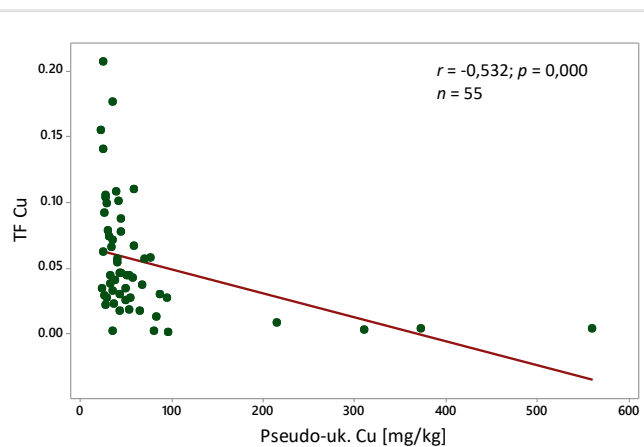
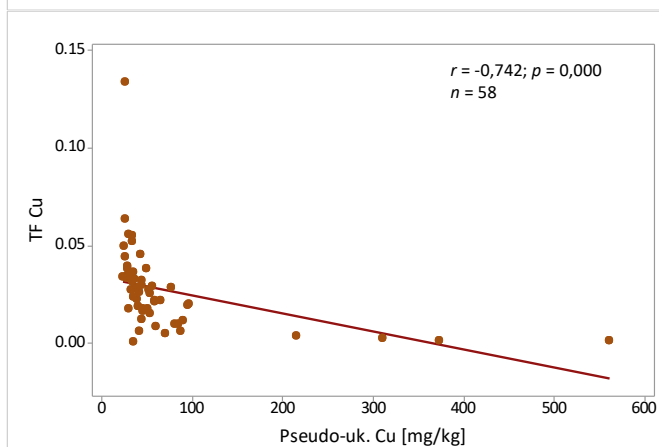
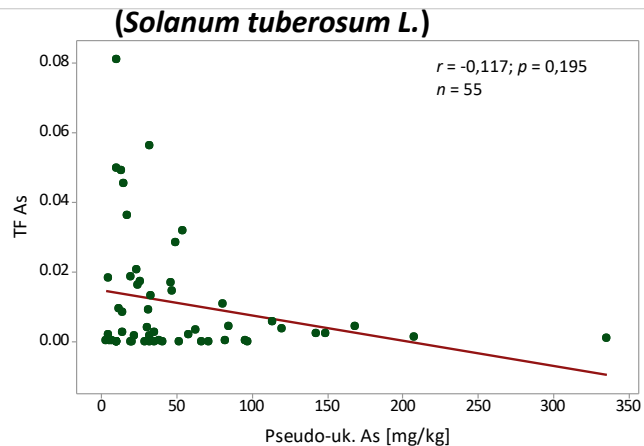


Slika P4. Vrednosti transfer faktora (*TF*) u odnosu na pseudo-ukupnu koncentraciju elemenata u zemljištu sa koeficijentima korelacije (*r*) i vrednostima značajnosti (*p*)

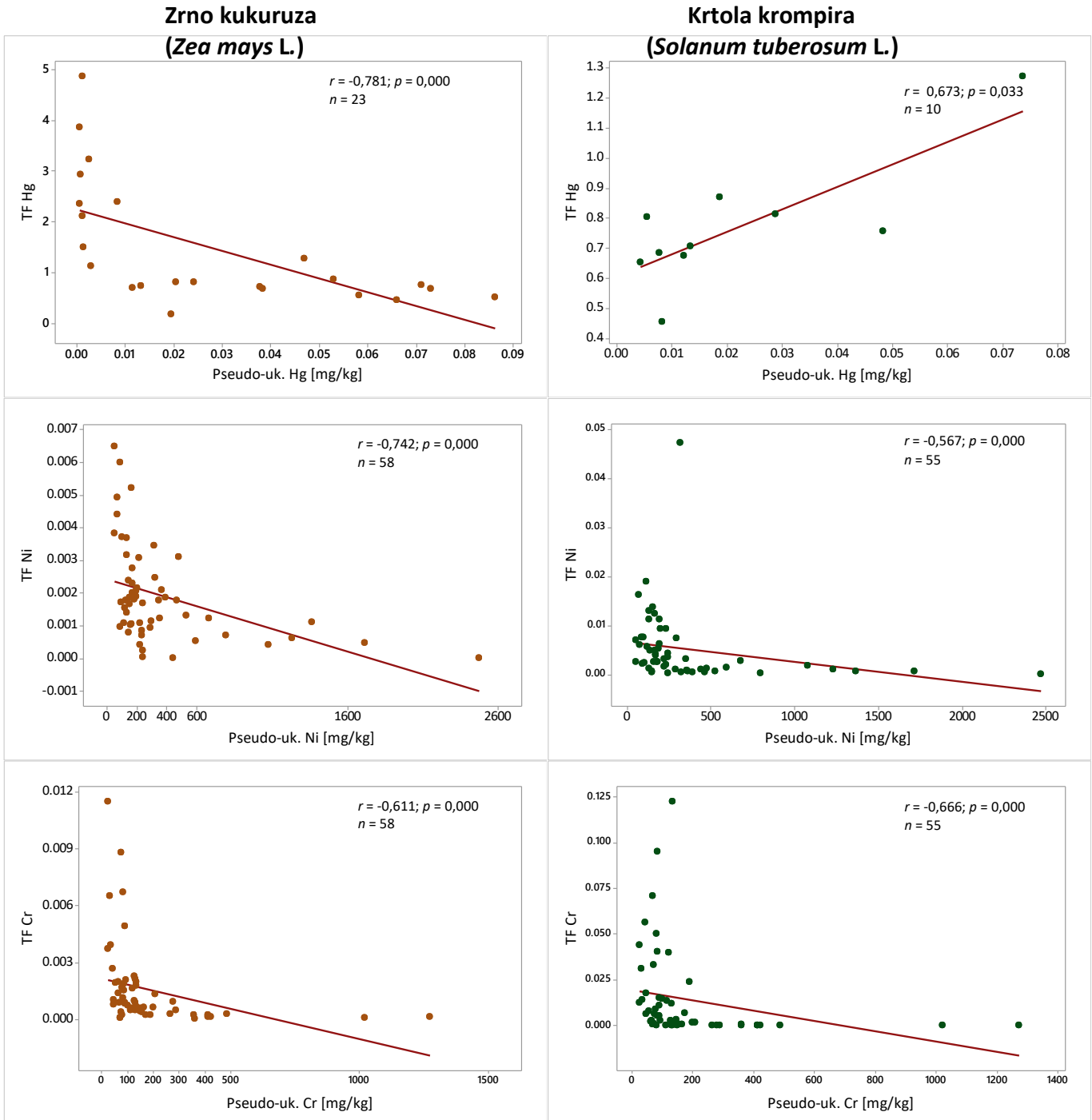
**Zrno kukuruza
(*Zea mays* L.)**



**Krtola krompira
(*Solanum tuberosum* L.)**



Slika P4. Nastavak



Slika P4. Nastavak

Biografija autora

Nemanja Barać je rođen 22.07.1985. godine u Smederevu. Gimnaziju, prirodno-matematičkog smera, završio je 2004. godine u Kosovskoj Mitrovici. Iste godine upisao je Fakultet tehničkih nauka u Kosovskoj Mitrovici na studijskom programu „Tehnologija“, smer „Inženjerstvo zaštite životne sredine“. Osnovne akademske studije završio je 2008. godine, odbranivši završni rad sa temom „Teški metali u vazduhu na području severnog dela Kosova i Metohije“. Diplomске akademske studije završio je na istom fakultetu, odbranivši master rad pod nazivom: „Karakterizacija flotacijske deponije Bostanište i njen uticaj na životnu sredinu“ 2009. godine. Školske 2009/2010. godine upisao je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine. U okviru doktorskih studija položio je sve ispite predviđene planom i programom, uključujući i završni ispit pod nazivom „Statistička analiza sadržaja teških metala u životnoj sredini u oblasti srednjeg i donjeg toka reke Ibar“.

Kao stipendista-doktorant istraživač bio je angažovan na projektu iz programa tehnološkog razvoja, ev. br. TR-21025, Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u periodu od 2009-2010. god. Od 2011. godine zaposlen je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i angažovan na projektu Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije, program tehnološkog razvoja, iz oblasti uređenja, zaštite i korišćenja voda, zemljišta i vazduha, ev. broj TR-37016.

Izjava o autorstvu

Potpisani: **Nemanja Barać**

Broj indeksa: **4043/2009**

Izjavljujem

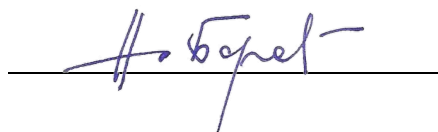
da je doktorska disertacija pod naslovom:

**Mobilnost i biodostupnost odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu
aluviona reke Ibar**

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 22.05.2017. godine

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'N. Barać', is written over a horizontal line.

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog
rada**

Ime i prezime autora: **Nemanja Barać**

Broj indeksa: **4043/2009**

Studijski program: **Inženjerstvo zaštite životne sredine**

Naslov rada: **Mobilnost i biodostupnost odabranih elemenata u poljoprivrednom
zemljištu aluviona reke Ibar**

Mentor: **dr Rada Petrović, redovni profesor**

Potpisani **Nemanja Barać**

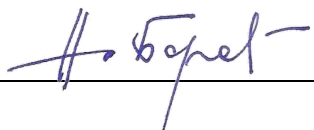
Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 22.05.2017. godine



Izjava o korišćenju

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

**Mobilnost i biodostupnost odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu
aluviona reke Ibar**

koja je moje autorsko delo.

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

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo

2. Autorstvo – nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

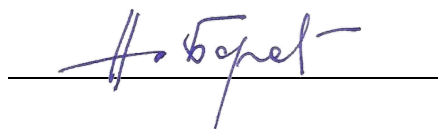
5. Autorstvo – bez prerada

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.
Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 22.05.2017. godine



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