

RIZIK NA PRISTUPAČNOST Pb, Zn I Cd U DISTRIČNIM SMEĐIM ZEMLJIŠTIMA SLIVA REKE RASINE

Stefanović Luka, Belanović Simić Snežan, Miljković Predrag, Beloica Jelena
Univerzitet u Beogradu - Šumarski Fakultet
Luka.Stefanovic90@gmail.com

Apstrakt: U ovom radu su prikazani ukupni i pristupačni sadržaji olova, cinka i kadmijuma u distričnim smeđim zemljištima u slivu reke Rasine, kao i uticaj svojstava zemljišta na njihovu mobilnost i pristupačnost. Hemijski oblik vezivanja Pb, Zn i Cd u proučavanim zemljištima ukazuje na njihovu pristupačnost biljkama. Proučavana zemljišta su uzorkovana po fiksnim dubinama 0-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm i 20-40 cm. Oblici pristupačnosti štetnih mikroelemenata određeni su prema Tessier metodi u modifikaciji Petrović et al (2009), a mereni su AAS. Ukupni sadržaji olova, cinka i kadmijuma su određeni su iz zbira svih frakcija, i poređeni su sa graničnim dozvoljenem vrednostima propisanim zakonskom regulativom Republike Srbije. Sekvencijalnom analizom je utvrđeno da je najveća koncentracija cinka izmerena u rezidualnoj frakciji, a zatim vezan za Mn i Fe okside, dok se najveće koncentracije Pb nalaze u frakciji vezane za Mn i Fe okside a potom u rezidijumu, za razliku od sadržaja kadmijuma koji je ispod granice detekcije u rezidualnoj frakciji. Utvrđena je zavisnost sadržaja između hemijskih formi vezivanja svih mikroelemenata, kao i zavisnost između njihovog sadržaja i nekih svojstava zemljišta. Takođe, izračunati su pojedinačan indeks zagađenja (PI) i geoakumulacioni indeks (I_{geo}). Prema oba izračunata indeksa sadržaji Zn u zemljištima su u klasi nezagađenih dok se za sadržaje Pb i Cd nalaze u klasi od nezagađenih do srednje zagađenih.

Ključne reči: distrično smeđe zemljište, štetni mikroelementi, pristupačnost, sekvencijalna ekstrakcija, indeks zagađenja

Abstract: In this paper are shown contents of lead, zinc and cadmium in dystric cambisols of Rasina river watershed, as effects of soil properties on their mobility and accessibility. Type of chemical bonds Pb, Zn and Cd in studied soils show their accessibility to plants. Samples were taken from fixed depths. 0-5 cm, 5 – 10 cm, 10 – 20 cm and 20 – 40 cm. Accessible compounds of hazardous trace elements are detected by Tessier method modified by Petrović (2009) and measured by AAS. Total concentration of lead, zinc and cadmium are determined by summation of all the fractions and compared with limit values stipulated by Republic of Serbia. Sequential analysis showed that the highest concentration of zinc is residual fraction, then in fraction bound to Mn, Fe oxides, highest concentration of Pb is in fraction bound to Mn and Fe oxides, then in residuum unlike Cd which concentration is under detection value in residual fraction. Dependents between chemical forms of bound trace elements has been determined, as well as their dependence of some soil properties. Also, Pollution index (PI) and geoaccumulation index (I_{geo}) have been calculated. According to both indices soils are in the class of unpolluted towards Zn, while towards Pb and Cd they are in class of unpolluted to moderate polluted.

Key words: dystric cambisol, hazardous trace elements, accessibility, sequential extraction, pollution index

1. UVOD

Teški metali (metali i metaloidi sa atomskim brojem većim od 20, Kabata Pendias i Pendias, 1979) se smatraju jednim od najvećih i najčešćih polutanata životne sredine (Sastre i sar., 2002), a hemijska degradacija zemljišta se često javlja kao posledica njihovog povećanog sadržaja u zemljištu (Adriano, 2001). Teški metali u zemljištu mogu biti geohemijskog i antropogenog porekla, i mogu biti esencijalni, poput cinka ili toksični, poput olova i kadmijuma (Adriano, 2001). Zemljište ima ograničen kapacitet retencije zagađujućih materija, što pre svega zavisi od prirodnih funkcija zemljišta, kruženja materija, filterske, puferske i transformatorske funkcije. Kada se jednom nađu u zemljištu zagađivači utiču na fizičke, hemijske i biološke procese i utiču na smanjenje kvaliteta zemljišta. Zemljište ima važnu ulogu u održavanju ekološke ravnoteže, pre svega u kruženju elemenata, što je uslovljeno adsorpciono – desorpcionim procesima između čvrste i tečne faze zemljišta. Na retenciju mobilnost i pristupačnost teških metala utiče kako sadržaji pristupačnih metala i njihovi mehanizmi vezivanja u zemljištu, tako i fizička i hemijska svojstva zemljišta (Alloway 2010, Belanović i sar., 2004). Ekotoksičnost i pokretljivost teških metala u zemljištu zavisi od brojnih unutrašnjih i spoljašnjih zemljišnih faktora, u prvom redu od tipa hemijskih veza koje ostvaruju sa čvrstom i tečnom fazom zemljišta (Escerre, 2010).

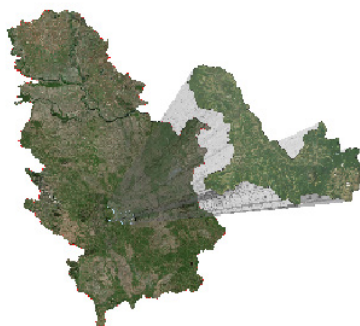
Biološka dostupnost materije u širem smislu se definiše kao jedinjenja i molekuli koji su dostupni biološkom delovanju, poput usvajanja od strane organizama (Adriano, 2001). Biljke usvajaju elemente u specifičnim biološki dostupnim oblicima, a njihova bioraspoloživost zavisi od od oblika u kojem se nalaze u zemljištu. Teški metali se u zemljištu nalaze u različitim formama (razmenljivo-adsorbovani na zemljišnim koloidima, specifično-adsorbovani, vezani u raznim hemijskim jedinjenjima oksidi, karbonati, fosfati, sulfidi i strukturno vezani u silikatima) a u kom obliku će se metali nalaziti u zemljištu zavisi od brojnih faktora uključujući njihovo ponašanje u odnosu na čvrstu fazu zemljišta u određenim uslovima reakcije zemljišnog rastvora, redoks potencijala, povezivanja sa komponentama zemljišta i dr. (Adriano, 2001). Za procenu uticaja sadržaja teških metala u zemljištu na životnu sredinu koriste se različiti indeksi zagađenja.

Cilj ovog rada je da se utvrde oblici pristupačnosti Pb, Cd i Zn u nekim distričnim smeđim zemljištima i proceni potencijalni rizik za ekosisteme u slivu reke Rasine.

2. MATERIJAL I METODE ISTRAŽIVANJA

2.1 Područje Proučavanja

Proučavanja su vršena na području sliva reke Rasine, površine 981 km². U slivu su prema načinu korišćenja zemljišta najzastupljenije šume i zauzimaju 51% ukupne površine sliva, zatim pašnjaci i livade zauzimaju 22,5%, dok su obradiva zemljišta zastupljena na 11,95%. Prosečna količina padavina u slivu iznosi 745 mm. Distrična smeđa zemljišta su u glavnom formirana na škriljcima koji u svojoj kristalnoj rešetki sadrže Pb, Zn i Cd, zauzimaju 12,5% od ukupne površine sliva i najzastupljeniji su tip zemljišta u ovom slivu (Ljiljana S Stričević, 2015.).



Slika 1. Geografski položaj sliva reke Rasine

2.2 Metode proučavanja zemljišta

U slivu Rasine, uzvodno od brane "Ćelije", otvoreno je sedam pedoloških profila a uzorci zemljišta su uzeti po fiksnim dubinama 0 – 5 cm, 5 – 10 cm, 10 – 20 cm i 20 – 40 cm.

Granulometrijski sastav zemljišta određen je internacionalnom pirofosfatnom B metodom (JDPZ, 1977), a teksturne klase iz trougla (SRPS ISO 11259:2005). Reakcija zemljišnog rastvora (pH u H_2O i pH u 0,01M $CaCl_2$) je određena elektrometrijski pomoću aparata pH-metra (SRPS ISO 10390:2007 u skladu sa ISO 3696:1994, SRPS ISO 10390:2007). Hidrolitička kiselost i adsorptivni kompleks su određeni po metodu Kappen-a, a lakopristupačni fosfor i kalijum su određeni prema Egner – Riehm metodi (JDPZ, 1966). Pristupačni oblici Zn, Cd i Pb (I-V faza) određeni su su ekstrakcionom procedurom za separaciju teških metala po Tessier metodi u modifikaciji Petrović et al 2009 (tabela 1). Sadržaji proučavanih elemenata u svakoj frakciji mereni su metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) (ISO 11466:1005 Soil quality, 1995). Ukupni sadržaji proučavanih mikroelemenata određeni su iz zbira svih frakcija.

Tabela 1. Faze sekvencijalne ekstrakcije

Faza	Naziv faze	Ekstrakciona sredstva
Prva faza	Izmenjiva faza	Ekstrakcija amonijum-acetatnim rastvorom 1) M CH_3COONH_4
Druga faza	Karbonatna faza	1) 0,2 M $NH_2OH \cdot HCl$ u 0,02 M HCl 2) 0,6 M HCl (za podešavanje pH vrednosti)
Treća faza	Faza vezana za gvoždje- i mangan-okside	1) 0,2 M $(NH_4)_2C_2O_4$ u 0,2M $H_2C_2O_4$
Četvrta faza	Organsko-sulfidna faza	1) 30 % H_2O_2 2) 67 % HNO_3 3) 1M CH_3COONH_4
Peta faza	Rezidualna faza	1) 6 M HCl

2.3 Statistička i matematička obrada podataka

U radu je primenjen SPSS softver radi utvrđivanja (Pearson-ov koeficijent korelacije) između nekih osobina zemljišta, i ukupnih sadržaja proučavanih elemenata kao i njihovih sadržaja u pojedinim oblicima vezivanja.

Indeksi zagađenja predstavljaju značajan alat u proceni stepena kontaminacije određenog područja različitim zagađujućim materijama (Belanović Simić, 2017).

Pojedinačani indeks zagađenja (Pollution Index - PI) – koristi se za izdvajanje pojedinačnih štetnih mikroelemenata koji predstavljaju najveću pretnju po ekosistem. Računa se prema formuli (Håkanson, 1980):

$$PI = \frac{Cn}{GB}$$

gde je *Cn* – koncentracija elementa u zemljištu, *GB* – „background“ vrednost koncentracija. Håkanson (1980) predlaže sledeću klasifikaciju za pojedinačne indekse zagađenja: *PI* < 1 - nezagađeno; 1 < *PI* < 2 – slab stepen zagađenosti; 2,0 < *PI* < 3,0 – umeren stepen zagađenja; 3 < *PI* < 5 – veliki stepen zagađenja i *PI* > 5 – vrlo veliki stepen zagađenja

Geoakumulacioni indeks (Geoaccumulation index - *I_{geo}*) koristi se da ukaže na intenzitet zagađenja metalima, a izračunava se prema jednačini:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{Cn}{1,5 \cdot GB} \right]$$

gde je, *Cn* – merena koncentracija metala ‘n’ u uzorku
GB – „background“ vrednost za metal/metaloid ‘n’.

Faktor 1,5 je „background“ matriks korekcionni faktor.
Vrednosti geoakumulacionog indeksa, takođe su izražene u sedam klasa: *I_{geo}* < 0 – nezagađeno; 0 – 1 – nezagađeno do srednje; 1 – 2 – srednje; 2 – 3 – srednje do jako; 3 – 4 – jako; 4 – 5 – jako do vrlo jako i > 5 – veoma jako zagađenje.

3. REZULTATI

U tabeli 2 su prikazana osnovna fizička i hemijska svojstva proučavanih distričnih smeđih zemljišta sliva reke Rasine.

Tabela 2. Prosečne vrednosti osnovnih svojstava proučavanih zemljišta

<i>Sloj</i>		<i>0 – 5 cm</i>	<i>5 – 10 cm</i>	<i>10 – 20 cm</i>	<i>20 – 40 cm</i>
<i>Parametari</i>		<i>n=7</i>	<i>n=7</i>	<i>n=7</i>	<i>n=7</i>
<i>pH u H₂O</i>	<i>srednja vrednost</i>	5,79	5,53	5,37	5,61
	<i>opseg</i>	5,26 – 6,08	5,08 – 5,84	4,97 – 5,72	5,16 – 6,10
<i>pH CaCl₂</i>	<i>Srednja vrednost</i>	4,93	4,57	4,36	4,51
	<i>opseg</i>	4,32 – 5,36	4,13 – 5,13	4,13 – 4,67	4,2 – 4,76
<i>Humus %</i>	<i>srednja vrednost</i>	5,47	3,31	1,87	1,26
	<i>opseg</i>	2,99 – 9,06	1,31 – 5,12	0,75 – 2,61	0,41 – 2,17
<i>CEC cmolkg⁻¹</i>	<i>srednja vrednost</i>	12,94	16,17	20,11	21,65
	<i>opseg</i>	9,93 – 20,03	10,01 – 22,75	13,81 – 39,48	12,08 – 43,30
<i>P₂O₅ cmolkg⁻¹</i>	<i>srednja vrednost</i>	2,52	1,28	0,63	0,99
	<i>opseg</i>	1,30 – 4,30	0,65 – 3,1	0,4 – 1	0,25 – 3,1
<i>K₂O cmolkg⁻¹</i>	<i>srednja vrednost</i>	25,16	18,93	11,06	10,89
	<i>opseg</i>	19 – 36	10,5 – 37,3	7 – 16,5	6,1 – 19
<i>Pesak %</i>	<i>srednja vrednost</i>	43,44	42,87	42,51	42,14
	<i>opseg</i>	18,30 – 58,6	21,30 – 58,3	22,30 – 56,10	18,10 – 64,80
<i>Prah %</i>	<i>srednja vrednost</i>	42,2	40,34	38,55	35,86
	<i>opseg</i>	28,60 – 61,10	26,70 – 55,00	26,60 – 54,80	23,60 – 49,70
<i>Glina %</i>	<i>srednja vrednost</i>	14,36	16,79	19,62	22,00
	<i>Opseg</i>	9,00 – 23,90	8,10 – 29,10	10,90 – 38,70	10,90 – 48,30

Sadržaj peska je ujednačen sa dubinom i blago opada od 43,4 % u površinskom sloju

do 42,14% u sloju 20 – 40 cm, frakcija praha takođe opada sa dubinom od 42,2% do 35,86%, a sadržaji gline se povećavaju od 14,4 – 22%. Prema teksturnom sastavu ova zemljišta pripadaju glinovitim ilovačama.

Prema reakciji zemljišnog rastvora proučavana zemljišta pripadaju klasi jako kiselih do slabo kiselih. Sadržaj humusa se smanjuje sa dubinom, a zemljišta su slabo do jako humusna. Prema sadržaju lakoprstupačnog fosfora proučavana zemljišta pripadaju klasi vrlo niske pristupačnosti dok je prema sadržaju lakoprstupačnog kalijuma u klasi dobro snabdevenih.

U tabeli 3 su prikazane prosečne koncentracije i rang ukupnih sadržaja Pb, Zn i Cd, kao i njihove koncentracije u pojedinim oblicima pristupačnosti prema Tiesser-ovoj metodi u modifikaciji Petrovića.

Tabela 3. Posebne koncentracije pristupačnih oblika Pb, Zn i Cd, opseg i procentualno učešće prema Tessieru u modifikaciji Petrović po dubini i fazama

Sloj	Frakcije	0 – 5 cm			5 – 10 cm			10 – 20 cm			20 – 40 cm			0 – 40 cm	
		n=7			n=7			n=7			n=7			n=7	
Parametar		prosečna koncentracija	opseg	% učešće po frakciji	prosečna koncentracija	opseg	% učešće po frakciji	prosečna koncentracija	opseg	% učešće po frakciji	prosečna koncentracija	opseg	% učešće po frakciji	prosečna koncentracija	% učešće po frakciji
Jedinice		mgkg ⁻¹	mgkg ⁻¹	%	mgkg ⁻¹	mgkg ⁻¹	%	mgkg ⁻¹	mgkg ⁻¹	%	mgkg ⁻¹	mgkg ⁻¹	%	mgkg ⁻¹	%
Pb	F1	1,05	0,00 – 2,24	2,85 %	0,71	0,14 – 1,44	2,06%	0,71	0,00 – 0,83	2,41%	0,28	0,13 – 0,52	1,23 %	0,54	2,23 %
	F2	0,2	0,00 – 1,18	0,54 %	3,05	0,00 – 11,78	8,86%	0,87	0,00 – 3,78	2,94%	0,71	0,00 – 2,86	3,13 %	0,98	3,91 %
	F3	25,74	0,00 – 48,56	69,87 %	18,01	5,08 – 26,71	52,34%	16,71	13,13 – 22,07	56,49%	13,87	2,54 – 23,73	61,13 %	16,58	60,18 %
	F4	0,19	0,00 – 0,67	0,52 %	0,00	0,00 – 0,00	0,00%	0,12	0,00 – 0,52	0,41%	0,08	0,00 – 0,34	0,35 %	0,09	0,32 %
	F5	9,66	5,55 – 12,25	26,22 %	12,64	9,52 – 21,46	36,73%	11,17	7,33 – 18,28	37,76%	7,75	0,00 – 14,30	34,16 %	9,45	33,37 %
	ukupne	36,84	0,00 – 48,56		34,41	0,00 – 26,71		29,58	0,00 – 22,07		22,69	0,00 – 23,73		27,65	
Zn	F1	1,39	0,00 – 3,24	1,75 %	0,76	0,00 – 2,55	0,98%	0,13	0,00 – 0,94	0,18%	0,28	0,00 – 1,86	0,45 %	0,44	0,86 %
	F2	5,19	2,83 – 11,29	6,54 %	3,48	1,68 – 4,96	4,46%	2,12	0,93 – 3,55	2,77%	5,78	0,00 – 18,67	9,15 %	4,5	5,58 %
	F3	17,13	3,41 – 33,79	21,59 %	17,71	10,17 – 40,41	22,71%	18,25	10,07 – 31,19	23,86%	22,51	11,49 – 56,65	35,61 %	20,17	25,45 %
	F4	4,83	2,37 – 10,39	6,09 %	4,11	1,29 – 8,64	5,27%	3,27	0,92 – 4,96	4,27%	4,08	0,41 – 9,23	6,45 %	3,98	5,49 %
	F5	50,8	34,34 – 81,60	64,03 %	51,94	35,61 – 90,95	66,59%	52,73	37,74 – 73,00	68,93%	30,56	0,00 – 48,42	48,34 %	41,3	62,62 %
	ukupne	79,34	0,00 – 33,79		78	0,00 – 90,95		76,5	0,00 – 73,00		63,22	0,00 – 56,65		70,4	
Cd	F1	0,06	0,00 – 0,14	15,26 %	0,06	0,03 – 0,10	18,89%	0,04	0,00 – 0,07	9,87%	0,03	0,01 – 0,08	3,16 %	0,03	9,00 %
	F2	0,1	0,03 – 0,22	25,00 %	0,08	0,04 – 0,11	24,13%	0,06	0,01 – 0,10	17,40%	0,07	0,00 – 0,14	6,79 %	0,06	14,73 %
	F3	0,23	0,00 – 1,60	54,02 %	0,16	0,00 – 1,10	49,35%	0,24	0,00 – 1,69	66,77%	0,92	0,00 – 3,77	87,87 %	0,51	71,95 %
	F4	0,02	0,00 – 0,07	5,72 %	0,02	0,01 – 0,04	7,63%	0,02	0,00 – 0,05	5,95%	0,02	0,00 – 0,04	2,19 %	0,02	4,32 %
	F5	0,00	0,00 – 0,00	0,00 %	0,00	0,00 – 0,00	0,00%	0,00	0,00 – 0,00	0,00%	0,00	0,00 – 0,00	0,00 %	0,00	0,00 %
	ukupne	0,42	0,00 – 1,60		0,32	0,00 – 1,10		0,36	0,00 – 1,69		1,04	0,00 – 3,77		0,61	

Ukupne koncentracije Pb u proučavanim zemljištima kreću se od 22,69 do 36 mgkg⁻¹. Olovo u ovim zemljištima je uglavnom vezano za gvoždenvite i manganove okside (60,18%) i u rezidualnoj frakciji (33,37%) (tabela 3). Značajno niža koncentracija olova se nalazi vezano u izmenljivim oblicima i vezano za karbonate (6,14%).

Ukupne koncentracije Zn u proučavanim zemljištima kreću se od 63,22 do 79,34 i sa dubinom u profilima sadržaj cinka je ujednačen. Cink se u proučavanim zemljištima u najvećoj koncentraciji nalazi u rezidualnoj frakciji (62,62%) i kao vezan za gvoždenvite i manganove okside (25,42%). U mobilnim frakcijama (izmenljivoj i karbonatnoj frakciji) učešće cinka je niže (6,44%).

Utvrđena je značajna i veoma značajna korelativna veza u prosečnim uzorcima po svim dubinama između pristupačnih i ukupnih sadržaja Pb, Zn i Cd. Takođe, značajna korelacija je utvrđena između sadržaja Pb, Zn i Cd u izmenljivoj frakciji, kao i između sadržaja proučavanih elemenata u izmenljivim oblicima i sadržaja humusa u zemljištima i između sadržaja proučavanih elemenata u izmenljivim oblicima i sadržaja lakopristupačnog fosfora.

U tabeli 5 prikazane su vrednosti geoakumulacionog indeksa i pojedinačnog indeksa zagađenja.

Tabela 5. Igeo i PI

Parametri	Igeo			PI		
	n=4	n=4	n=4	n=4	n=4	n=4
Naziv profila	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd
1/011	-2,03	-1,52		0,367	0,523	0,000
2/011	-1,17	-1,53	-3,95	0,668	0,520	0,097
4/011	-2,20	1,09	-0,92	0,327	3,199	0,790
5/011	-2,92	0,01		0,198	1,509	0,000
8/011	-1,43	0,79	1,23	0,558	2,597	3,528
9/011	-2,30	-0,62	-5,01	0,304	0,979	0,046
11/011	-0,74	-0,03	0,26	0,896	1,466	1,791

Vrednosti geoakumulacionog indeksa opadaju sledećim redosledom od Cd>Pb>Zn. I_{geo} vrednosti se kreću u opsegu od -2,92 do -0,74 za Zn, u opsegu od -1,53 do 1,09 za Pb, od -5,01 do 1,23 za Cd.

Za proučavana zemljišta, vrednosti PI se smanjuju istim redosledom Cd>Pb>Zn.

PI vrednosti se kreću u opsegu od 0,19 do 0,89 za Zn, u opsegu od 0,52 do 3,20 za Pb, i od 0,05 do 3,53 za Cd.

Prema oba izračunata indeksa sadržaji Zn u zemljištima su u klasi nezagađenih dok se za sadržaje Pb i Cd u distričnim kambisolima nalaze u klasi od nezagađenih do srednje zagađenih (Igeo) i nezagađenih do zemljišta sa velikim stepenom zagađenja.

4. DISKUSIJA

Pristupačnost pojedinih metala zavisi od oblika u kojem se javljaju, a u zavisnosti od svojstava zemljišta i porekla (antropogeno i geološko) mikroelementi se vezuju za zemljišne komponente u različitim hemijskim formama (Adriano, 2001). Antropogeni polutanti u zemljištu su uglavnom vezani izmenljivim hemijskim formama i kao takvi pristupačni (Prohaska, 2004). Pristupačnu labilnu frakciju mikroelemenata u zemljištu predstavljaju rastvorljivi, izmenljivi i elementi kompleksirani u helatnim jedinjenjima (Belanovic i sar, 2012, Takač, 2009, Galfati et al., 2011). Pristupačnost štetnih mikroelemenata biljakama kao i ispoljavanje simptoma posrednog uticaja depozicije polutanata u zavisnosti je od pufernog kapaciteta zemljišta. Koloidi organske materije i oksida Fe mogu biti značajni za transport polutanata putem nanosa u vodne ekosisteme. Ovim putem se transportuju hidrofobne organske materije i joni metala (Alloway, 2013). Štetni mikroelementi imaju negativan uticaj na dostupnost makroelemenata nekim biljkama i samim tim ograničavaju njihovu pristupačnost (Siedlecka A., 1995). Bolan i sar (2003) navode da je dodavanje fosfora zemljištima zagađenim olovom praktična i ekonomski isplativa mera remedijacije kod zagađenja teškim metalima.

Pristupačnost i mobilnost mikroelemenata u zemljištu zavisi kako od koncentracije mikroelemenata i njihovih međusobnih odnosa, tako i od svojstava zemljišta i načina korišćenja. Ukupne prosečne koncentracije olova i cinka u proučavanim zemljištima su niže u odnosu na granične vrednosti prema uredbi RS ("Sl. Glasnik RS", br.30/2018). Ukupne prosečne koncentracije Cd u proučavanim zemljištima su niže u odnosu na granične vrednosti prema Uredbi RS ("Sl. Glasnik RS", br.30/2018), sem za izmerene vrednosti Cd u profilima 1/011 i 4/011 gde su veće u odnosu na granične vrednosti prema Uredbi.

Od ukupnih koncentracija proučavanih elemenata u određenom udelu su pristupačni (I i II faze sekvencijalne ekstrakcije). U proučavanim zemljištima mobilnost i biodostupnost elemenata je u sledećem redosledu $Cd > Zn > Pb$, a što u svojim istraživanjima potvrđuju i Uduma i Jimoh (2013). Najveći sadržaji Pb nalaze se vezani za Fe i Mn okside. U zagađenim kiselim zemljištima kako navodi Adriano (2001) olovo se vezuje za Fe i Mn okside, zatim za organsku materiju i karbonate. Na pristupačne oblike Pb najjači uticaj imaju Mn joni, potom joni H. Olovo se u zemljištu najviše vezuje za Mn okside, što je u proučavanom zemljištu i slučaj, zatim Fe i Al hidrokside i organsku materiju (Belanović Simić i sar, 2012, Mrvić, 2009). Najmanje procentualno učešće u izmenljivim frakcijama (I i II) pokazuje Pb sa 6,14% od ukupnog sadržaja (tabela 3).

Najveća koncentracija cinka izmerena je u rezidualnoj frakciji, a zatim vezan za Mn i Fe okside, a znatno niže koncentracije cinka su izmerene u frakciji vezan za karbonate, i vezan za organsku materiju, i u izmenljivoj frakciji (tabela 3). Sadržaj cinka u prvoj i drugoj fazi iznosi 6.44% od ukupne koncentracije cinka i samim tim lako dostupna biljkama (Adriano, 2001). Iako je Zn prisutan u svim formama vezivanja najzastupljeniji je u rezidualnoj frakciji što ukazuje da je njegovo poreklo pretežno geohemijsko (Kabala, et al., 2001). Belanović i sar. (2012) navode da na pristupačne oblike mikroelemenata najveći uticaj imaju njihovi ukupni sadržaji u zemljištu, a značajna pozitivna korelacija utvrđena je između druge frakcije Zn i njegovog ukupnog sadržaja ($r=0.449^*$). Poznato je da postoji antagonizam između Zn i Cd u adsorptivnom kompleksu zemljišta, pa na osnovu tih antagonizama Cd kao najslabije vezan se istiskuje iz adsorptivnog kompleksa (Siedlecka A., 1995). Kapacitet katjonske izmene i pH vrednost pokazuju negativnu korelaciju sa izmenljivim elementima (Kashem, et al., 2007, Belanović-Simić i sar., 2013), ali za proučavana zemljišta nije signifikantna jer je mali statistički uzorak (tabela 4).

Kadmijum je u najvećoj meri prisutan u jedinjenjima sa Fe i Mn oksidima, zatim u karbonatnoj frakciji i u izmenljivoj frakciji. Adriano (2001) navodi da se u jako zagađenim zemljištima Cd nalazi kako u frakciji vezan za Fe i Mn okside tako i u rezidualnoj i delom i u frakciji vezanoj za karbonate. Uduma i Jimoh (2013) zaključuju da kada je Cd vezan za karbonate može se objasniti njegova velika mobilnost i pristupačnost. Smanjenjem pH vrednosti adsorptivnog kompleksa, povećaće se sadržaj izmenljivo vezanog Cd sa kojim je Cd u pozitivnoj korelaciji ($r=0.375^*$), dok sa povećanjem kapaciteta za adsorpciju katjona, njegov sadržaj će opasti (-0.411^*), što i potvrđuje Alloway (2013) koji kaže da je retencija teških metala manja u kiselijim zemljištima. pH vrednost supstrata pokazuje slabu, ali značajnu korelaciju sa sadržajem Cd ($r=0.406^*$) vezanim za karbonate. Smanjenje pH vrednosti povećava mobilnost Cd u zemljištima (Houben i sar., 2013; XiuLan Zhao i sar., 2013). Cd IV pokazuje korelacije sa frakcijama sva tri ispitivana elementa, ali ne i sa fizičkim i hemijskim osobinama zemljišta. Neki autori kadmijum opisuju kao najmobilnijeg i najdostupnijeg od sva tri ispitivana elementa (Uduma i Jimoh 2013, Rog-Young Kim 2015), a takav rezultat potvrđuje i njegova koncentracije u izmenljivim frakcijama (23,73%). Njegova koncentracija u petoj frakciji sekvencijalne analize je ispod granice detekcije što ukazuje na njegovo pre svega antropogeno poreklo (tabela 3).

Izmenljivi oblici sva tri proučavana elementa pokazuju međusobnu zavisnost i korelaciju sa humusom. Vezivanje Zn sa organskom materijom se povećava sa stepenom humifikacije organske materije (Adriano, 2001).

Takođe, sa izmenljivim oblicima Pb, Zn i Cd utvrđena je značajna korelacija sa lakopristupačnim fosforom (tabela 4) koja može da ukaže na njihovo zajedničko antropogeno poreklo.

I_{geo} indeks je indeks potencijalne kontaminacije individualnog teškog metala i koristi se da bi se odredilo prisustvo i intenzitet antropogeno istaloženih kontaminanata na površinskom sloju zemljišta (Barbieri, 2016), a PI indeks se koristi da bi se odredio stepen kontaminacije od individualnog teškog metala u površinskom sloju zemljišta (Kowalski, 2018). Geoakumulacioni indeks i pojedinačni indeks zagađenja opadaju u istom redosledu $Cd > Pb > Zn$, odnosno potencijalno najveći rizik za ekosisteme je od sadržaja Cd u ovim zemljištima. Rog-Young Kim (2015) navodi Cd i Zn kao relativno veoma mobilne metale u zemljištu, a Pb kao manje mobilni metal u zemljištu. Prema oba izračunata indeksa, distrična smeđa zemljišta sliva reke Rasine su u klasi nezagađenih prema Zn, dok prema Cd i Pb pokazuju izvestan stepen ugroženosti. Prema pojedinačni indeks zagađenja za olovo proučavana zemljišta su nezagađena do slabo zagađenosti, sem u profilu 4/011 gde je izračunat visok stepen zagađenja. Takođe, pojedinačni indeks zagađenja za kadmijum je bez zagađenja do slabo, sem u profilu 8/011 gde je izračunat visok stepen zagađenja. Prema geoakumulacionom indeksu za sadržaje Pb i Cd u proučavana zemljišta su u klasi nezagađenih do srednje zagađenih (profil 8).

5. ZAKLJUČAK

U slivu reke Rasine proučavan su ukupni i pristupačni sadržaji olova, cinka i kadmijuma u distričnim smeđim zemljištima. Takođe, analiziran je uticaj svojstava zemljišta na mobilnost i pristupačnost proučavanih elemenata. Pored utvrđivanja oblika pristupačnosti Pb, Cd i Zn u distričnim smeđim zemljištima cilj rada je bio da se proceni potencijalni rizik za ekosisteme u slivu reke Rasine. U proučavanim zemljištima mobilnost i biodostupnost elemenata je u sledćem redosledu $Cd > Zn > Pb$. Ukupne prosečne koncentracije olova i cinka u proučavanim zemljištima su niže u odnosu na granične vrednosti prema Uredbi RS, dok su koncentracije Cd u proučavanim zemljištima su niže u odnosu na granične vrednosti sem za izmerene vrednosti Cd u profilima 1/011 i 4/011. Najveća koncentracija cinka izmerena je u rezidualnoj frakciji, a zatim vezan za Mn i Fe okside, a znatno niže koncentracije cinka su izmerene u frakciji vezan za karbonate, i vezan za organsku materiju. Kadmijum je u najvećoj meri prisutan u jedinjenjima sa Fe i Mn oksidima, zatim u karbonatnoj frakciji i u izmenljivoj frakciji. Najveći sadržaji Pb nalaze se vezani za Fe i Mn okside. Geoakumulacioni indeks i pojedinačni indeks zagađenja opadaju u istom redosledu $Cd > Pb > Zn$. Ni jedan od proučavanih elemenata ne predstavlja trenutnu pretnju funkcionisanju ekosistema sliva reke Rasine. Proučavanja je potrebno nastaviti na većem broju uzoraka na celoj površini sliva, a postojeće analize dopuniti i za druge tipove zemljišta, sve u cilju vršenja geoprostornih analiza i tako donošenja odluka o upravljanju ekosistemima u slivu.

6. LITERATURA

- (1966): Hemijske metode ispitivanja zemljišta, Knjiga 1, JDPZ
 (1994): ISO 3696 voda za analitičku laboratorijsku upotrebu – zahtevi i metode ispitivanja, “Sl. Glasnik Rs”, br.54/94
 (1995): ISO 11466:1005 Soil quality – extraction of trace elements soiluble in aqua regia
 (1997): Metode istraživanja i određivanja fizičkih i hemijskih svojstava zemljišta, JDPZ
 (2005): SRPS ISO 11259 kvalitet zemljišta – uprošćen opis zemljišta, “Sl. Glasnik Rs”, br.6/05
 (2007): SRPS ISO 10390 Kvalitet zemljišta – određivanje pH vrednosti, “Sl. Glasnik Rs”, br.39/07
 (2018): Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu, “Sl. Glasnik Rs”, br.30/2018
 Adriano D.C. (2001): Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry,

- Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, New York, p. 866
- Alloway, B.J. (2013): *Heavy Metals in Soils*, second edition, Blackie Academic & Professional, London-Glasgow
- Barbieri M. (2016): The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination, *Journal of Geology & Geophysics*
- Belanović Simić S., Knežević M., Miličić Bogić M., Đorović M. (2004): Contents of heavy metals and micro-flora in some soils of Mt. Stara Planina, *Glasnik šumarskog fakulteta, Beograd* (53 – 61)
- Belanović-Simić S., Čakmak D., Kadović R., Beloica J. (2012): Availability of some trace elements (Pb, Cd, Cu and Zn) in relation to the properties of pasture soils in Stara Planina mountain, *Glasnik šumarskog fakulteta, Beograd* (41 – 56)
- Belanović-Simić S., Beloica J., Čakmak D., Bjedov I., Obratov-Petković D., Kadović R. (2013) Influence of Zn on the availability of Cd and Cu to *Vaccinium* species in unpolluted areas – a case study of Stara planina MT (Serbia), *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* (5 – 14)
- Bolan N., Adriano D.C., Curtin D. (2003): Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability, *Advances in Agronomy* (215 – 272)
- Escarré J., Lefebvre C., Raboyeau S., Dossantos A., Gruber W., Cleyet Marel J.C., Frérot H., Noret N., Mahieu S., Collin C., van Oort F. (2010): Heavy Metal Concentration Survey in Soils and Plants of the Les Malines Mining District (Southern France): Implications for Soil Restoration, Water, Air, and Soil Pollution (485 – 504)
- Galfati I., Bilal E., Beji Sassi A., Abdullah H., Zaier A. (2011): Accumulation of heavy metals in native plants growing near the phosphate treatment industry, Tunisia, *Carpathian journal of earth and environmental sciences* (85 – 100)
- Houben D., Evrard L., Sonnet P. (2013): Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar, *Chemosphere*
- Kabala C. and Szerszen L. (2001): Profile distributions of lead, zinc and copper in dystric cambisols developed from granite and gneiss of the Sudetes Mountains, Poland, *Water Air and Soil Pollution* (307 – 317)
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (1979): *The trace elements in the biological systems*. Geological Publishers, Warsaw. P. 61.
- Kashem M.A., Singh, B.R., Kondo, T., Imamul Huq, S.M., Kawai, S. (2007): Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils, *Int. J. Environ. Sci. Tech* (169-176)
- Kowalska J.B., Mazurek R., Gałsior M., Zaleski T. (2018): Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review, *Environmental Geochemistry and Health* (2395 – 2420)
- Mrvic, V., Antonović G. & Martinović Lj. (2009): Fertility and content of hazardous and harmful substances in the soils of Central Serbi (Plodnost i sadržaj opasnih i štetnih materija u zemljištima centralne Srbije, in Serbian). Institut za zemljište, Beograd
- Prohaska T, Wenzel W.W, Stingeder G, (2004): ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb, *International Journal of Mass Spectrometry* (243 – 250)
- Rog-Young K., Jeong-Ki Y., Tae-Seung K., Jae E. Y., Owens G., Kwon-Rae K., (2015): Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review, *Environ Geochem Health* (1041 – 1061)
- Siedlecka, A. (1995): Some aspects of interactions between heavy metals and plant mineral nutrients, *Acta Societatis Botanicorum poloniae*, Vol. 64, No.3, (265 – 272)
- Stričević Lj. S. (2015) *Vodni resursi Rasinskog okruga i njihov uticaj na regionalni razvoj*, doktorska disertacija

Takač, P., Szabová, T., Kozáková, L. & Benková, M. (2009): Heavy metals and their bioavailability from soils in the long-term polluted central Spiš region of SR. *Plant Soil Environ.*, 55, 4, (167 – 172)

Uduma A.U., Jimoh, W.L.O. (2013): Sequential extraction procedure for partitioning of lead, copper, cadmium, chromium and zinc in contaminated arable soils of Nigeria, *American Journal of Environment, Energy and Power Research* Vol. 1, No. 9, (186 – 208)

XiuLan Zhao, Tao Jiang, Bin Du (2013): Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption–desorption on/from purple paddy soils, *Chemosphere* (41 – 48)