



**УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ  
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА**

**Љиљана М. Бабинцев**

**РАЗВОЈ И ПРИМЕНА ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКЕ  
СТРИПИНГ АНАЛИЗЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ  
САДРЖАЈА ТЕШКИХ МЕТАЛА У  
ЕКОСИСТЕМУ**

**Докторска дисертација**

**Косовска Митровица, 2012.**



<i>I. Аутор</i>	
Име и презиме:	<i>Љиљана М. Бабинцев</i>
Датум и место рођења:	<i>28.06.1971. године, Планиница, Лепосавић</i>
Садашње запослење:	<i>Асистент сарадник, Факултет техничких наука, Универзитет у Приштини, Косовска Митровица</i>
<i>II. Докторска дисертација</i>	
Наслов:	<i><b>Развој и примена потенциометријске стрипинг анализе за одређивање садржаја тешких метала у екосистему</b></i>
Број страница:	<i>170</i>
Број слика:	<i>48</i>
Број библиографских података:	<i>36</i>
Установа и место где је рад израђен:	<i>Факултет техничких наука, Косовска Митровица</i>
Научна област (УДК):	<i>Техничко–технолошке науке, технолошко инжењерство</i>
Ментор:	<i>Проф. др Милана В. Будимир</i>
<i>III. Оцена и одбрана</i>	
Датум пријаве теме:	<i>23.09. 2010. године</i>
Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације:	<i>бр. одлуке: 11–2/29; датум прихватања: 02.02.2011. године</i>
Комисија за оцену подобности теме и кандидата:	<i>Проф. др Милана В. Будимир, ванредни професор Проф. др Љубинка В. Рајаковић, редовни професор Проф. др Александра А. Перић–Грујић, ванредни професор</i>
Комисија за оцену докторске дисертације:	<i>Проф. др Љубинка В. Рајаковић, редовни професор, председник Проф. др Милана В. Будимир, ванредни професор, ментор Проф. др Александра А. Перић–Грујић, ванредни професор, члан</i>
Комисија за одбрану докторске дисертације:	<i>Проф. др Љубинка В. Рајаковић, редовни професор, председник Проф. др Милана В. Будимир, ванредни професор, ментор Проф. др Александра А. Перић–Грујић, ванредни професор, члан</i>
Датум одбране дисертације:	<i><b>28.08.2012.године</b></i>

## **ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ**

---

**Др Љубинка В. Рајаковић**, ред. проф., Технолошко–металуршки факултет,  
Београд, председник комисије

---

**Др Милана В. Будимир**, ван. проф., Природно–математички факултет,  
Косовска Митровица, ментор

---

**Др Александра А. Перић Грујић**, ван. проф. Технолошко–металуршки  
факултет, Београд, члан

## **КАНДИДАТ**

---

**Љиљана М. Бабинцев**,  
мр техничких наука

**ДАТУМ ОДБРАНЕ:** 28.08.2012.године

*Нема ничег што би било вредније  
од научног, од природе.*

*Никола Тесла*

*Појам човека не подразумева племена и народе  
као што су Пигмеји, Аборицини, Бушмани, Индијанци и  
остали који живе у савреном складу са природом, већ  
се мисли на савременог, урбаног човека са свим  
цивилизацијским тековинама, жељама и болесним  
амбицијама да природу подреди својим потребама и да  
од тога профитира.*

*Љиљана Бабинцев*

*Експериментални део докторске дисертације урађен је на Факултету техничких наука у Косовској Митровици, Технолошко–металуришком факултету у Београду, Заводу за заштиту здравља у Лесковцу, Институту у Бору и Институту за ратарство и повртарство у Новом Саду.*

*Посебну захвалност дугујем ментору Проф. др Милани В. Будимир, ванредном професору Прородно–математичког факултета у Косовској Митровици на сугестијама, помоћи, разумевању и подршци током израде овог рада.*

*Проф. др Љубинки В. Рајаковић, редовном професору Технолошко–металуришког факултета, председнику комисије, за показано интересовање, корисне савете при изради и писању и сву драгоцену помоћ као и за подстицаје у раду, најтоплије се захваљујем.*

*Захваљујем се члану комисије Проф. др Александри Перић–Гријић на указаним примедбама и сугестијама током израде и писања овог рада.*

*При добијању експерименталних резултата, драгоцену помоћ пружили су ми дипл. инж. Драган Савић из Завода за заштиту здравља у Лесковцу, дипл. инж. Љубинка Тодоровић из института у Бору као и др Мира Пуцаревић, шеф лабораторије за земљиште и агрокологију Института за ратарство и повртарство у Новом Саду, којима се овим путем искрено захваљујем.*

*Захваљујем се Проф. др Николи Марјановићу и Проф. др Звонициру Сутуровићу, редовним професорима Технолошког факултета из Новог Сада на корисним саветима који су ми помогли да експериментални део овог рада успешно приведем крају.*

*Речи дубоке захвалности дугујем руководству Факултете техничких наука, свим колегама, пријатељима и свима који су на било који начин помогли изради ове дисертације.*

***Највећу захвалност дугујем породици: Анђели, Николи, Ивану и мојој супрузи Марину, за разумевање, подршку, истрајност и несебичну љубав.***

## **САДРЖАЈ**

<i>ИЗВОД</i> .....	9
<i>SUMMARY</i> .....	11
<i>1 УВОД</i> .....	13
<i>2 ТЕОРИЈСКИ ДЕО</i> .....	15
<i>2.1 ЕКОСИСТЕМ</i> .....	15
<i>2.2 ТЕШКИ МЕТАЛИ</i> .....	22
<i>2.2.1 Олово (Pb)</i> .....	23
<i>2.2.2 Кадмијум (Cd)</i> .....	25
<i>2.2.3 Цинк (Zn)</i> .....	26
<i>2.3 ЕКОЛОШКИ АСПЕКТИ ВЕЗАНИ ЗА ТЕШКЕ МЕТАЛЕ</i> .....	28
<i>2.3.1 Еколошки квалитет воде</i> .....	33
<i>2.3.2 Еколошки квалитет земљишта</i> .....	39
<i>2.3.3 Еколошки квалитет ваздуха</i> .....	42
<i>2.3.4 Еколошки квалитет биљака</i> .....	43
<i>2.4 АНАЛИТИЧКЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕШКИХ МЕТАЛ</i> .....	47
<i>2.4.1 Атомска апсорпциона спектрометрија</i> .....	50
<i>2.4.2 Потенциометријска стрипинг анализа</i> .....	57
<i>2.4.2.1 Процес концентрисања (редукције)</i> .....	60
<i>2.4.2.2 Процес растварања (оксидације)</i> .....	64
<i>2.4.2.3 Радна електрода у потенциометријској стрипинг анализи</i> .....	66
<i>2.4.2.4 Предности и сметње потенциометријске стрипинг анализе</i> .....	68
<i>3 ЕСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</i> .....	70
<i>3.1 ПОСТАВКА ЕКСПЕРИМЕНТА</i> .....	70
<i>3.2 УСЛОВИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКОГ СТРИПИНГ ОДРЕЂИВАЊА ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА</i> .....	73
<i>3.3 ПРИПРЕМА УЗОРАКА</i> .....	76
<i>3.3.1 Припрема узорака воде</i> .....	79
<i>3.3.2 Припрема узорака земљишта</i> .....	81
<i>3.3.3 Припрема узорака ваздуха</i> .....	82

3.3.4 Припрема узорака биљног материјала.....	83
4 РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	87
4.1 ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА ЗА ИСТОВРЕМЕНО ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКОМ СТРИПИНГ АНАЛИЗОМ.....	87
4.1.1 Испитивање утицаја вредности рН раствора.....	87
4.1.2 Испитивање утицај брзине мешања раствора.....	91
4.2 УПОРЕДНИ ПРИКАЗ РЕЗУЛТАТА ПРЕЛИМИНАРНИХ ИСПИТИВАЊА ЗА ПОЈЕДИНАЧНА И ИСТОВРЕМЕНА ОДРЕЂИВАЊА.....	98
4.3 ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА У ВОДАМА.....	100
4.3.1 Одређивање олова, кадмијума и цинка у води реке Ибар.....	101
4.3.2 Одређивање олова, кадмијума и цинка у подземним водама.....	108
4.4 ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА У ЗЕМЉИШТУ.....	114
4.5 ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА У ВАЗДУХУ.....	120
4.6 ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА У БИЉКАМА.....	123
4.6.1 Одређивање олова, кадмијума и цинка у биљкама акумулаторима.....	125
4.6.2 Одређивање олова, кадмијума и цинка у биљкама које се користе у исхрани.....	131
5 ЗАКЉУЧАК.....	137
6 ЛИТЕРАТУРА.....	1435
7 СПИСАК СЛИКА И ТАБЕЛА.....	155
7.1 Списак слика.....	155
7.2 Списак табела.....	158
8 БИОГРАФСКИ ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ.....	161



## ИЗВОД

Екосистем (вода, земљиште, ваздух, биљке) је све више загађен бројним загађујућим материјама. Неки делови екосистема се у многоме разликују од природног облика, многи су постали депоније индустријског отпада, продуката сагоревања, многобројних испирања, синтетичких и других елемената и једињења. Важан процес који се данас одвија у екосистему је **загађење** које углавном настаје деградацијом отпадних супстанци. Најчешћи вид загађења екосистема су хемијске супстанце (неорганског и органског порекла) међу којима посебно место заузимају тешки метали.

*Загађење подразумева присуство хемијских, физичких и биолошких агенаса изнад ограничених вредности у облику мање или више постојаних система*

Загађење екосистема тешким металима наметнуло је потребу за праћењем и одређивањем садржаја олова, кадмијума и цинка у води, земљишту, ваздуху и биљкама. Са аналитичке тачке гледишта, избор методе свео се на потенциометријску стрипинг анализу као врло осетљиву и за рад једноставну и јефтину технику.

Основни циљ овог рада била су истраживања у правцу дефинисања: услова истовременог одређивања олова, кадмијума и цинка применом потенциометријске стрипинг анализе; потенцијала издвајања за различите вредности рН; методологије узорковања и припреме узорака, до форме јединственог погодног за истовремену потенциометријску стрипинг анализу без обзира на порекло и агрегатно стање испитиваног материјала; начина примене потенциометријске стрипинг анализе за одређивање олова, кадмијума и цинка до граница детекције у узорцима из различитих делова екосистема.

Прелиминарним испитивањима утврђени су оптимални услови за истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка. Закључено је да поред обраде узорака на одређивања највећи утицај има: потенцијал издвајања, рН, време издвајања елемената из раствора, брзина мешања раствора и дебљина слоја живе на радној електроди. Појединачна одређивања метала, у модел растворима, остварена су за садржаје од 2–2500

$\mu\text{g dm}^{-3}$  у опсегу грешке од 2–8 %. За истовремена одређивања сва три метала, за садржаје од 20–50  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , грешка одређивања је била у опсегу од 2–5 %.

Код истовременог одређивања олова, кадмијума и цинка у узорцима различитих вода (површинских и подземних) резултати су у оквирима грешке: 4–6 % за олово и 6–7 % за кадмијум. За садржај цинка од 150–200  $\mu\text{g dm}^{-3}$  грешка одређивања је била  $\pm 2$  %.

Резултати истовременог одређивања метала у узорцима земљишта су показали репродуктивност за олово, кадмијум и цинк око 8 %, док је за садржаје кадмијума мање од 5  $\mu\text{g dm}^{-3}$  репродуктивност била већа од 13 %.

Нађени садржаји олова, кадмијума и цинка у седиментима ваздуха, одређивани појединачно и истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе, су били у границама тачности од  $\pm 2$  %.

Репродуктивност резултата истовременог одређивања олова, кадмијума и цинка у узорцима биљака је: 10–13 % за олово, 10–14 % за кадмијум и 8–9 % за цинк у зависности од садржаја испитиваних елемената, када се ради о биомаси природних травњака.

Приказани су и резултати испитивања способности биљака (биљке акумулатори) да накупљају тешке метале током периода раста, као и примена истих у смањењу загађења вода и земљишта. Одабране су две врсте биљака: *Armeria maritima* и бела врба. Успешност примене ових биљака утврђена је мерењем садржаја олова, кадмијума и цинка, пре и након процеса сорпције, у сувој материји биљака. Резултати овог истраживања су показали да *Armeria maritima* може да накупи и до 1,8 % олова из земљишта када су садржаји мањи од 20  $\mu\text{g/kg}$ . Бела врба, из вода, може да уклони и до: 30,3 % олова, 53,4 % кадмијума и 3,9 % цинка.

Резултати ове дисертације омогућују да се у аналитичкој и еколошкој пракси, у условима загађености посебно тешким металима, једноставно, јефтино и брзо утврди њихово присуство и садржај, а дефинисан је и јединствен начин елиминације тешких метала применом биљака акумулатора.

## ABSTRACT

Ecosystem (water, soil, air, plants) is increasingly polluted by numerous pollutants. Some parts of the ecosystem are very much different from the natural form, many have become landfills industrial waste, products of the burning, many flushing, synthetic and other elements and compounds. Important process which takes place in the ecosystem is pollution which is most likely results of degradation of waste substances. The most common form of pollution of the ecosystem are chemical substances (inorganic and organic) including heavy metals, which take a special place.

*Contamination implies the presence of chemical, physical and biological agents which exceed limited values in the form of more or less stable systems.*

Ecosystem contamination with heavy metals imposed the necessity to determine and monitor the content of lead, cadmium and zinc in water, air and plants. From analytical point of view, the method selection was reduced to potentiometric stripping analysis as very sensitive, simple to perform and cost-effective technique.

Basic objective of this paper was to research the direction of development and to define the conditions of cadmium and zinc determination by simultaneous potentiometric stripping analysis particularly the impact of separation potential for different values of solution pH, determination of sampling methodology and preparation of the samples up to the form of uniquely suitable for simultaneous potentiometric stripping analysis, regardless of the origin and aggregate state of the tested material, achieving the application of potentiometric stripping analysis for determination of lead, cadmium and zinc in different matrices up to the detection limit.

Preliminary researches determined the optimum conditions for simultaneous determination of metal ions. It was concluded that ion determination in the sample, apart from sample processing, is mostly affected by pH value of working solution, time for separation of elements from solution, speed of solution mixing and thickness of mercury layer on working electrode. Metal determination individually in standard solutions is achieved with precision in the range of error 2–8 % for concentrations of 2–2500  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . High accuracy is achieved also for the

simultaneous determinations of all three metal ions, for concentrations of 20–50  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , the error of determination was within range of 2–5 %. During simultaneous determinations of lead, cadmium and zinc in different water samples (surface and underground), the results were within range of error: 4–6 % in lead and 6–7 % in cadmium. Determined zinc content was within limits of 150–200  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , and determination error was  $\pm 2$  %.

Results of simultaneous metal ion determination in soil samples were reproducible. Reproducibility of the results of simultaneous determination of lead, cadmium and zinc content in the soil samples was around 8 %, except for cadmium results less than 5  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , where reproducibility was higher than 13 %.

Found lead, cadmium and zinc content in air sediments, determined by individual and simultaneous potentiometric stripping analysis, was within accuracy limits of  $\pm 2$  %. Reproducibility of results of simultaneous determination of lead, cadmium and zinc in plant samples was 10–13 % for lead, 10–14 % for cadmium and 8–9 % for zinc, depending on the content of the tested elements, when it comes to the natural lawns.

The results of testing the ability of plants (accumulating plants) to accumulate heavy metals during growth period are shown here, therefore it is possible to use them for the purpose of water and soil pollution reduction. Two species of plants were selected and effectiveness of heavy metals removal was determined by simultaneous measuring of lead, cadmium and zinc concentration before and after the sorption process by *Armeria maritima* (soil) and white willow (from water), by application of potentiometric stripping analysis. Results of this research indicated that *Armeria maritima* may absorb up to 1.8 % of lead for contents less than 20  $\mu\text{g dm}^{-3}$  and white willow 30.3 % of lead, 53.4 % of cadmium and 3.9 % of zinc.

Results of this dissertation enable, in analytical and ecological practice, in conditions of contamination particularly with heavy metals, to determine their presence and in simple, quickly and in cost-effective manner, and unique way of heavy metal elimination is defined with using accumulating plants.

## 1 УВОД

Све веће присуство тешких метала наметнуло је потребу за одређивањем и праћењем њиховог садржаја у екосистему (води, земљишту, ваздуху и биљкама). Од посебног значаја је праћење олова и кадмијума, јер ови метали имају кумулативно токсично дејство (способност да се таложе у организмима). Из групе есенцијалних елемената (оних који су неопходни за раст и развој) одабран је цинк због тога што његов мањак може да доведе до обољења организама, а његово присуство у већим количинама такође има токсично дејство. Извори контаминације металима су бројни, а најзначајнији су: индустријске отпадне воде, депоније отпадног материјала, разни други индустријски процеси, издувни гасови моторних возила и др.

Животни простор северног дела Косова и Метохије је под деценијским утицајем Рударско–металуршко–хемијског комбината (РМХК) Трепча и отпадног материјала њених производних погона. Како и у којој мери ови извори контаминације делују на воду, земљиште, ваздух и биљке овог подручја је предмет истраживања ове докторске дисертације. Са аналитичке тачке гледишта, обзиром да погони Трепче не раде скоро читаву деценију, избор аналитичке методе свео се на потенциометријску стрипинг анализу из разлога што су садржаји наведених тешких метала очекивани у траговима, тј. реда величине  $1 \cdot 10^{-6}$  g.

Циљ овог рада је: **I.** Дефинисање услова за истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка применом потенциометријске стрипинг анализе; **II.** Утврђивање методологије примене исте у анализи узорака свих свера екосистема (воде, земљишта, ваздуха, биљака за које у литератури не постоје релевантни подаци), **III.** Утврђивање методологије припреме узорака до форме јединственог погодних за анализу; **IV.** Утврђивање потенцијала редукције (потенцијала издвајања сва три метала истовремено на радној електроди); **V.** Утврђивање осталих оптималних услова истовременог одређивања: рН, време издвајања метала, време формирања радне електроде (време за које се добија оптимална дебљина слоја живе), брзине мешања раствора; **VI.** Коришћење приступа поређења резултата са резултатима добијеним појединачним одређивањима уз предходну статистичку обраду.

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације су обављена на Факултету техничких наука у Косовској Митровици, Технолошко–металуршком факултету у Београду, Институту за јавно здравље у Лесковцу, Институту у Бору и Институту за ратарство и повртарство у Новом Саду.

За припрему узорака испитиваних свера екосистема (воде, земљишта, ваздуха и биљака) коришћени су: филтрација, суви поступак разарања (спаљивање и жарење) и влажни поступак (дигестија минералним киселинама). Испитивања су вршена применом стрипинг анализатора (Stripping Analyzer M1). Услови одређивања су утврђени прелиминарним испитивањима коришћењем модел раствора (рН, температура, брзина мешања, време редукције, оксидације и формирања радне електроде, потенцијал редукције и оксидације).

Систем за потенциометријску стрипинг анализу поседује могућност аутоматског давања резултата, а одређивање садржаја метала је вршено методом стандардног додатка. Резултати, добијени истовременом анализом су упоређивани са резултатима добијеним појединачно. За садржаје који су прелазили границу детекције потенциометријске стрипинг анализе коришћена је атомска апсорпциона спектрометрија. Резултати овог рада су плод вишегодишњег истраживања од којих су неки објављени у међународним и водећим националним часописима, а већина је публикована на међународним и домаћим научним скуповима.

Ова докторска дисертација је сажета у више поглавља сврстаних у седам целина. Оквирна структура рада представљена је следећим целинама: Дефинисање проблема и циља докторске дисертације; **Уводни део**; **Теоријски део** (Екосистем, Тешки метали, Еколошки аспекти везани за тешке метале, Аналитичке методе за одређивање садржаја тешких метала); **Експериментални део** (Поставка експеримента, Припрема узорака); **Резултати и дискусија** (Испитивање услова за истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка, Упоредни приказ резултата добијених појединачном и истовременом анализом, Одређивање олова, кадмијума и цинка у води, Одређивање олова, кадмијума и цинка у земљишту, Одређивање олова, кадмијума и цинка у ваздуху, Одређивање олова, кадмијума и цинка у биљкама); **Закључак, Литература, Прилог** (списак слика и табела).

## 2 ТЕОРИЈСКИ ДЕО

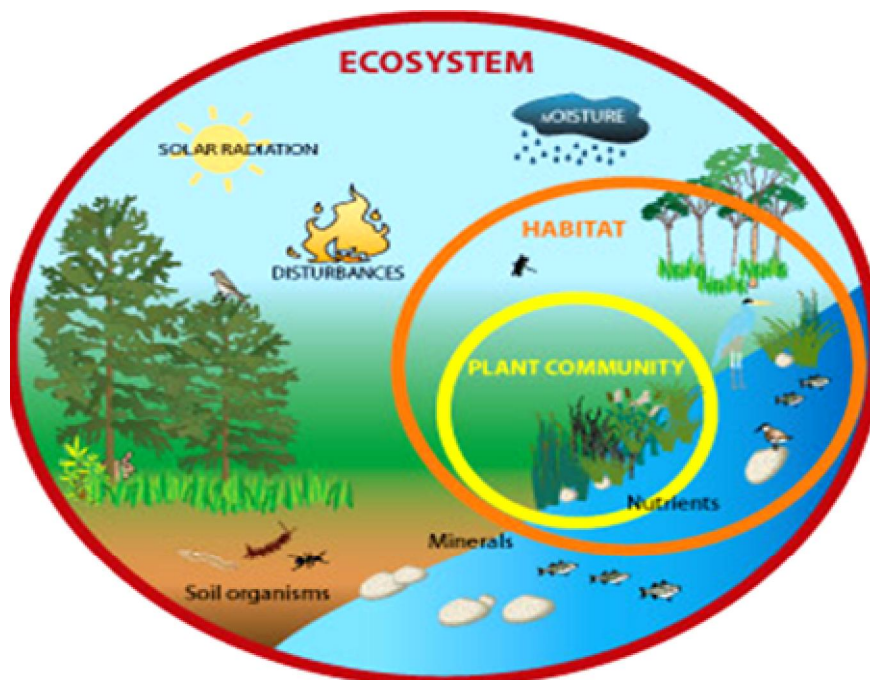
### 2.1 ЕКОСИСТЕМ

*ЕКОСИСТЕМ, представља мањи, одређени део простора.*

*Представља јединство: (1) животне заједнице  
и  
(2) неживе компоненте.*

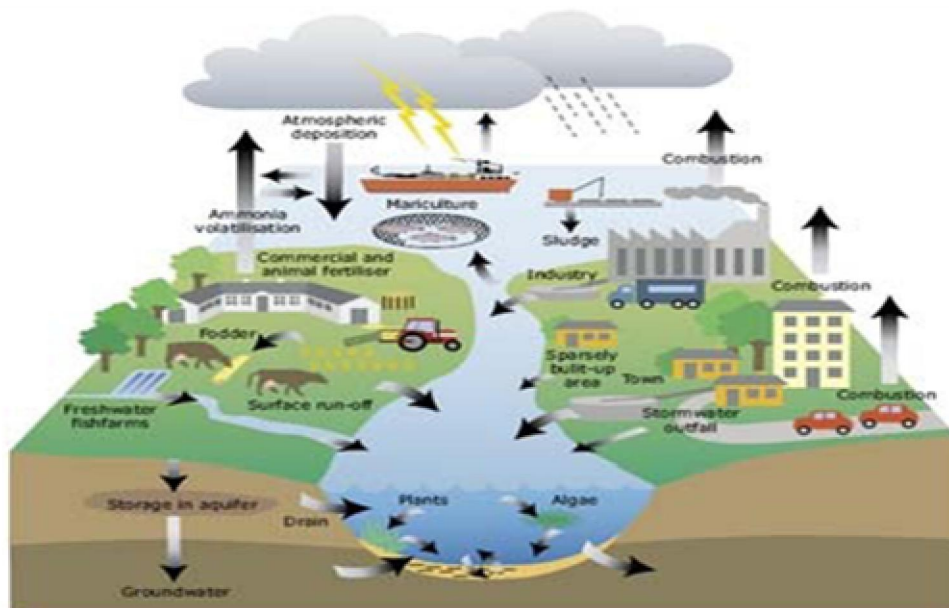
*Проучавањем екосистема бави се научна дисциплина—екологија.*

Животна заједница (биоценоза) заједно са животном средином (биотопом) и свеукупним узајамним односима чини еколошки систем или екосистем. Екосистем има четири структурне компоненте: неживе супстанце; организме произвођаче (аутотрофе); организме потрошаче и организме разлагаче (хетеротрофе). Под екосистемом се подразумева дугорочна постојаност биоценоза у равнотежи са својом средином, разноврсност физичке средине, разноврсност и просторни распоред врста, генетска разноврсност и величина популације у оквиру једне врсте (слика 2.1) [1].



Слика 2.1 Екосистем, [1]

Екосистем је на таквом нивоу организације да представља комплексно, структурно–функционално јединство флоре и фауне једне средине и неживе природе која их окружује. Динамична категорија која има способност да успоставља и мења свој састав у функцији времена, у смислу повећања стабилности путем увећања разноврсности све до стања које подразумева крајни степен у развоју једног екосистема који у функцији времена тече кроз разне фазе усложњавања сменом животних заједница (слика 2.2) [2].



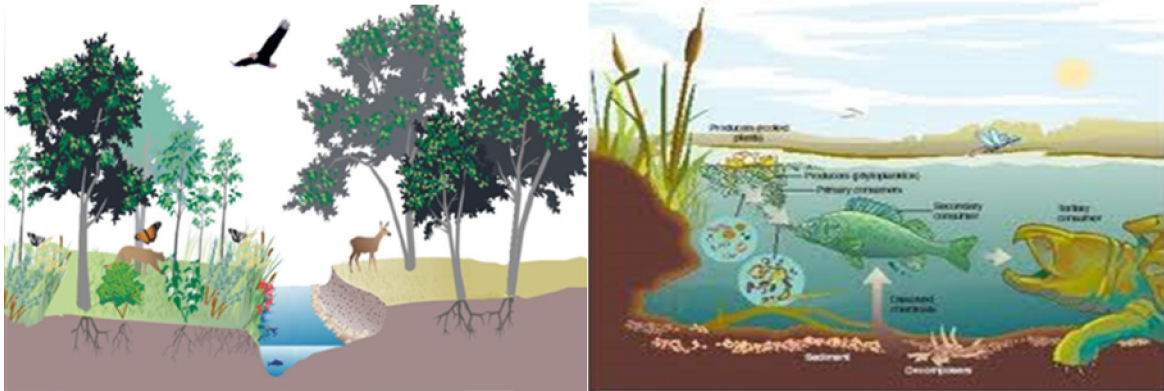
Слика 2.2 Сложен динамични систем, [2]

Смена животних заједница (сукцесија), примарна или секундарна, подразумева насељавање различитим животним заједницама раније ненасељених зона, или обнову животних заједница у зонама где су на неки начин биле уништене (слика 2.3). Сложеност односа између организама и спољашње средине, као и између самих организама уствари представља услов одржања организама и њихових заједница [1]. Ти односи се могу разликовати кроз три компоненте: акције (утицај комплекса еколошких фактора на животне заједнице), реакције (утицај животних заједница на станиште), коакције (узајамни утицај између организама животних заједница).

Животна заједница представља биолошки систем популација различитих врста (биљака, животиња, гљива, микроорганизама), при чему квалитативни састав представља



присуство, бројност и комбинацију заступљених врста. Бројност заступљених врста зависи од услова станишта, а посебно бројне врсте називају се доминантним, оне дају печат животној заједници и најбоље су прилагођене условима станишта.



Слика 2.3 Различите животне заједнице, [1,2]

У основи свих животних заједница су периодичне и сукцесивне временске промене. Периодичне промене прате ритам дневно–ноћних и сезонских колебања, дешавају се непрестано сваке сезоне и због њих се јавља периодизам у животним активностима организама. Сукцесивне (или вековне) промене представљају смењивање једне популације другом у оквиру једне биоценозе, као и смењивање читавих биоценоза на једном биотопу [3,4].

Према условима средине екосистеми се деле на: акватичне или водене, ваздушне и системе земљишта. Према структури животних заједница екосистеми се деле на: шумске екосистеме и екосистеме ливада и пашњака. Према величини екосистеми се деле на: микро, мезо и макроекосистеме [2]. У оквиру свих екосистема су еколошки процеси: кружење материје и енергије, ланци исхране, диверзитет (разноврсност биљног и животињског света) у времену и простору, биохемијски циклуси, развој, еволуција и контрола (слика 2.4) [1,2].

Основни начин повезивања компонената екосистема је метаболизам, основ организације живота биоценозе тј. њене трофичке структуре. Трофичка структура има три основна нивоа: произвођаче, потрошаче и разлагаче. Кроз ове нивое кружи материја и енергија

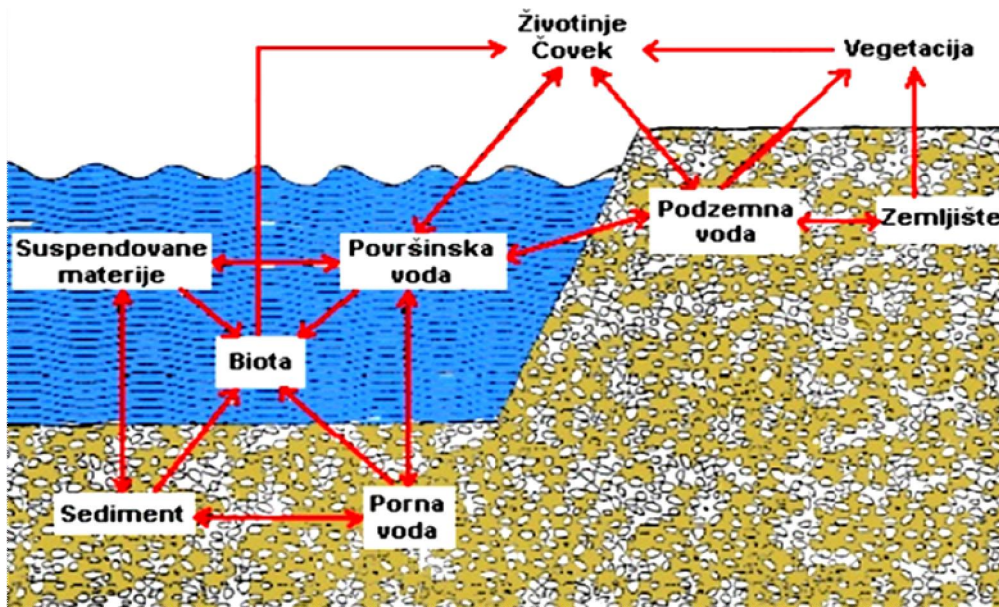
мењајући свој облик (слика 2.5). Протицањем енергија се делимично губи у виду топлоте (око 10 % енергије се губи при преласку са једног на наредни трофички ниво) [2,4].



Слика 2.4 Процеси у екосистему, [2]

Произвођачи узимају неорганске материје из околне средине и од њих синтетишу органске. Укупна количина образоване органске материје коју сви организми, на различитим трофичким нивоима, произведу у одређеном временском периоду на јединици површине или запремине представља органску продуктивност екосистема (примарну–коју стварају произвођачи, секундарну–коју стварају потрошачи и разлагачи) [4,5].

Органске материје које произведу зелене биљке фотосинтезом, користи читав низ потрошача који се заједно са произвођачима налазе у основи низа образујући ланац исхране. Прва карика у ланцу је произвођач а последња потрошач који у животној заједници нема директних природних непријатеља. Животиње су обично истовремено чланови више ланаца исхране јер се ретко хране само једном врстом биљне или животињске хране [3].



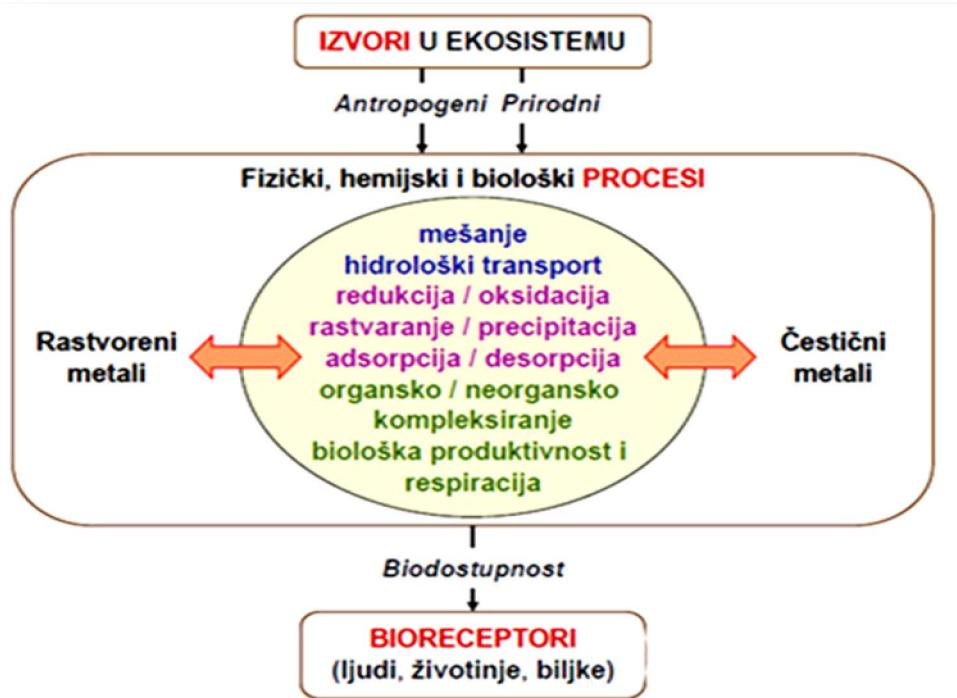
Слика 2.5 Циклус кружења материје у екосистему, [4]

Биљке скоро редовно представљају почетну карику за већи број ланаца исхране [4]. То значи да различити ланци исхране имају заједничке карики помоћу којих се међусобно укрштају и чине сплет ланаца исхране. Ланци исхране показују једну општу правилност: бројност појединих врста опада од произвођача ка потрошачу [5].

Простор са различитим облицима неживе материје и одговарајућим климатским особинама, у којем живе бића, представља просторно ограничену јединицу која се одликује специфичним комплексом еколошких фактора и назива се животно станиште или биотоп [6]. Готово сви витални животни процеси зависе од хемијских једињења из животног станишта. У последње време све је више токсичних хемијских супстанци у спољашњој средини које испољавају негативне последице у свим сверама екосистема.

Утицаји спољашње средине често се називају еколошким факторима и деле се на: абиотичке (физичко–хемијске услове средине) и биотичке (утицаје које неки организам трпи од стране других живих бића). Абиотичке факторе чине: климатски, едафски и орографски фактори.

Кретање метала у екосистему шематски је приказано на слици 2.6.



Слика 2.6 Шематски приказ кретања загађивача у екосистему, [6]

Климатски фактори одређују основни карактер неке области и обухватају: светлост, температуру, воду и влажност, ваздух. Едафски фактори обухватају физичке, хемијске и биолошке особине земљишта. Орографски фактори обухватају особине рељефа, надморску висину, нагиб терена, степен разуђености [7]. Биотички фактори представљају узајамне утицаје биљака, животиња и човека. Сви живи организми условљени су животном делатношћу других организама: код биљака симбиозом и паразитизмом [5], а код животиња симбиозом и коменсализмом (један организам има користи, а други је неутралан) [3]. Узајамни односи свих живих бића најјасније се огледају кроз ланце исхране, а узајамни односи свих живих бића и спољашње средине огледају се кроз еколошку валенцу [7]. Еколошка валенца представља ширину (распон) појединих еколошких фактора у чијим је границама могућ опстанак неке врсте, према томе постоје еуривалентни и стеновалентни организми. Еуривалентни организми поседују широке могућности прилагођавања што им омогућава опстанак у врло различитим срединама. Насупрот њима су више или мање специјализовани стеновалентни организми [7]. У основи сваке еколошке валенце постоје три вредности: минимум, оптимум, и максимум. Еколошки оптимум представља ону вредност у оквиру еколошке валенце при којој се

животни процеси неке врсте одвијају најбоље. Минимум и максимум представљају доњу и горњу границу, ван тих граница физиолошки процеси се прекидају [7]. Еколошки фактори тада постају ограничавајући (лимитирајући), узајамно се условљавају и мењају, и заједно као комплекс делују на жива бића. Организми се прилагођавају на те промене у тежњи да преживе [6,7], одликујући се посебним особинама које настају током еволуције, (адаптацијом). Адаптације су увек у складу са стаништем и одражавају карактер станишта. Скуп свих адаптивних особина, које се јављају код организма једне врсте као одговор на утицаје еколошких фактора, чини животну (еколошку) форму [7]. Животна форма већ на први поглед указује на услове средине на које су организми прилагођени. Она се остварује на основу генетских могућности врсте у току дуготрајног прилагођавања на услове спољашње средине. Појава да међусобно удаљене врсте имају сличне морфолошке и физиолошке особине, указује да су се оне на сличан начин прилагођавале истим условима средине, и на тај начин оствариле исту еколошку форму. Насупрот томе, често се у оквиру сродних врста срећу различите животне форме што указује на сасвим различите животне услове [6].

## 2.2 ТЕШКИ МЕТАЛИ

„Тешки метали”, назив је за групу метала који имају густину већу од  $5 \text{ g cm}^{-3}$  [8]. Њихов садржај у природној, загађеној животној средини је углавном низак. Већина тешких метала је позната по већој или мањој токсичности (Pb, Cd, Hg, Ni, Mn), многи од њих су есенцијални и састојци су ензима и других биолошких молекула (Co, Cu, Zn, Mo). Мобилност и распрострањеност тешких метала у великој мери зависи од биогеохемијског понашања [9]. У данашње време све више је угрожена природна равнотежа екосистема антропогеним загађењем тешким металима. Тешки метали, њихове легуре и једињења имају широку употребу у металној, хемијској, фармацеутској индустрији, при производњи пластичних производа, у пољопривредној производњи и у другим привредним гранама, одакле доспевају у животну средину путем отпадних вода, чврстог отпада и отпадних гасова. Тешки метали се јављају и као споредни производи у рударству услед природне емисије, расејавањем из рудних лежишта, у рудничким водама, металургији, грађевинарству. Велике количине тешких метала се ослобађају при сагоревању угља, развоја саобраћаја, урбанизације, примене хемијских средстава у пољопривреди (вештачких ђубрива, пестицида, фунгицида), сагоревања чврстих горива у домаћинствима, комуналним отпадним водама различитог порекла.

Тешки метали у животној средини се не трансформишу физичким, хемијским ни биолошким процесима, већ се налазе у истом облику у којем су и емитовани. Истраживања су показала да полувреме отпуштања неких тешких метала из јако загађених екосистема може да износи и неколико стотина година [10]. Жива (примера ради) се може задржати у земљишту и до 1.000 година, а олово и до 5.000 година [11].

Еолацијом и путем атмосферских падавина, тешки метали се разносе и таложе на местима велике удаљености [12]. Отровност тешких метала зависи од унете количине, начина уношења, хемијске реактивности, апсорптивне способности, отпорности организма. Елементи који улазе у састав организама немају исти значај. Неки су неопходни, други делују стимулативно, док једна група елемената, посебно тешки метали, при већим концентрацијама делују токсично на организме. Постојање токсичних ефеката тешких метала на поједине органе приказано је у табели 2.1.

Табела 2.1 Токсични ефекти тешких метала на органе, [3–5]

	Б	Н	Ј	Г	Р	Х	К	Е	К <sub>1</sub>	К <sub>В</sub>
As		+	+	+	+	+		+	+	
Cd	+	+		+	+		+			+
Cr	+	+	+		+				+	
Co		+		+	+			+	+	+
Cu	+			+		+			+	
Fe		+	+	+	+	+		+		+
Pb	+	+		+		+			+	
Mn		+			+					
Hg	+	+		+	+					
Ni		+			+				+	
Zn				+		+	+			

Б–бубреге, Н–нервни систем, Ј–јетру, Г–гит, Р–респираторни систем, Х–хематопоеза, К–кости, Е–ендокрини систем, К<sub>1</sub>–кожа, К<sub>В</sub>–кардиоваскуларни систем

### 2.2.1 Олово (Pb)

Олово је према биолошким ефектима у великој заступљености. У литосфери се најчешће налази у облику својих минерала: галенита (PbS), и англезита (PbSO<sub>4</sub>). Металуршки процес добијања олова спада у најпрљавије технологије [13], из разлога што се при добијању олова ослобађају гасови, прашина (садржи Pb и As), јаловине, отпадне воде са високим садржајем олова, при чему долази до контаминације површинских и подземних вода и земљишта. Како су најчешће магистрални путеви направљени у близини водотокова, често је повећана концентрација олова у води водотока и околном земљишту због коришћења тетраетилолова у бензину, који у животну средину доспева преко издувних гасова аутомобила. Због појаве микро честица, било при производњи или примени у различитим технолошким процесима, олово се под дејством струје ветрова распростире на велике удаљености, загађујући путем атмосферских падавина непосредно и читав екосистем. Употреба олова је позната још од пре н.е., а његове симптоме деловања као отрова још у то време описивали су *Hipokrat u Nikandar* [14]. Од једињења олова нитрати и ацетати су лако растворни у води, слабије су растворни хлориди и хромати, док су остала једињења олова практично нерастворна у води [15]. У површинским и подземним водама олово се јавља у концентрацијама од 0,04 mg dm<sup>-3</sup>, док је максимално дозвољена концентрација у води за пиће 0,005 mg dm<sup>-3</sup> [16]. Код старих водоводних инсталација (оловне цеви), у води за пиће може бити повећана концентрација изнад дозвољене границе. Тако је у Лајпцигу 1930. године забележено да је, у једном делу града, око 2,500 становника било отровано водом из водовода у новоподигнутим зградама.

Олово има способност акумулирања у површинским слојевима земљишта, где је претежно органски везано [17]. Кроз земљиште се транспортује најчешће у облику растворних хелатних комплекса. Поред тога што гради сулфиде, олово се може адсорбовати на сулфидима других метала [18], па се показало да распрострањени сулфиди гвожђа ( $\text{FeS}_2$  и  $\text{FeS}$ ) служе као супстрати олова, живе, кадмијума и цинка [19].

Олово и његова једињења испољавају токсична својства на све организме, већу токсичност показују органска у односу на неорганска једињења. Олово представља системичан отров, што значи да једном када је унет у организам преноси се кроз читаво тело. Након уношења у организам, олово се апсорбује у црвеним крвним зрнцима и успешно транспортује, споро се излучује из организма. Кумулативна својства олова као отрова највише су изражена, у елементарном стању или у облику фосфата и ацетата, при депоновању у костима и бубрезима. При дуготрајном излагању изазива парадентозу, оштећење мозга, нервног система, доводи до менталне ретардације деце, а може се наћи и у мајчином млеку, при чему долази до тровања одојчади. Могући су штетни ефекти на ендокрини систем, а медицинским испитивањима потврђена је теза о деловању олова на срце и крвне судове. Блажи вид тровања оловом доводи до анемије, а у тежим случајевима може доћи до коме и смрти [20].

Олово има способност да се накупља у биљкама, али знатно слабије у неорганском облику, изузев на киселим земљиштима. Органска једињења олова, веома се брзо усвајају и транспортују у надземне делове биљке, али код већине биљака усвајање је интензивније у корену. Велика моћ корена у акумулацији олова могла би да буде и један вид заштите надземног дела. Олово у већим концентрацијама успорава процесе: фотосинтезе, издуживање корена и раст листова, утиче на морфолошко–анатомску грађу биљака. Сматра се да пшеница и соја имају релативно високу толерантност према олову, док се спанаћ убраја у осетљиве биљке [21], и код ове биљне врсте већ при концентрацији од 10 mg/kg суве материје, принос се значајно смањује [22].



### 2.2.2 Кадмијум (Cd)

Кадмијум има способност да замени (имитира) понашање неких есенцијалних елемената у метаболизму организама. Главни узрок његове токсичности представља велики афинитет за тиолну групу (SH) у ензимима и другим протеинима. Вишак кадмијума у биљкама ремети метаболизам гвожђа, калцијума и фосфора, изазива хлоразу, узрокује болести костију, респираторних органа и нервног система. Кадмијум се брзо транспортује из земљишта у биљке а приступачност му у највећој мери зависи од вредности рН, концентрације и присуства осталих катјона. Калцијум и цинк смањују примање кадмијума а главни извори кадмијума у околини су: топионице метала, саобраћај а у земљиште може доћи и апликацијом градског смећа, компоста и муља.

У природи се не налази у чистом стању, најчешће се јавља у облику сулфида, као пратећи метал у рудама цинка, олова и бакра. У природним водама ретко је присутан, и садржај му не прелази  $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$  [23]. Почео је да се производи крајем 19. века и има широку примену за прављење више врста легура, за превлачење многих метала, производњу боја и стабилизатора у пластичним материјама, производњу батерија; садрже га нуклеарни реактори, телевизијске цеви, рентгенски екрани, флуоресцентне лампе.

Загађење животне средине кадмијумом настаје емисијом кадмијумових пара и прашине у металуршким процесима, сагоревањем металних отпадака, угља и уља за ложење, сагоревањем аутомобилских гума, пластике. Загађење воде и земљишта се дешава посредством рударства, хидрометалургије, галванизације, коришћењем вештачких ђубрива, отпадних вода. Из земљишта кадмијум лако доспева у биљке, а посебно у житарице, пиринач и пшеницу, и на тај начин улази у ланац исхране [21]. У Јапану је дошло до тровања плављењем пиринчаних поља водом која је била загађена кадмијумом из топионице. Забележено је више случајева *Itai Itai* болести, као најтежег степена хроничне интоксикације кадмијумом која је праћена остеомалацијом са остеопорозом, фрактурама и деформацијама костију [24].

Акутна тровања кадмијумом могу настати конзумирањем хране и пића која су дуже стајала у посудама које су обложене кадмијумом. Симптоми акутног тровања се

манифестују мучнином, упорним повраћањем и грчењем мишића. Кадмијум има негативан утицај на фертилност. Код животиња изазива аномалије у развоју, застој раста и појаву мртворођености [25], а код биљака транспорт кадмијума у надземне органе је у корелацији са његовом концентрацијом у хранљивој подлози. Кадмијум усвојен из хранљиве подлоге делом се задржава у корену а већим делом се транспортује у надземне делове биљке [26]. Неке биљке (детелина) имају способност да акумулирају кадмијум усвојен из земље [27], а у неким биљкама, гајеним на јако контаминираним земљиштима (семену житарица) достиже вредност од 1 mg/kg суве материје. Овај елемент највише апсорбује парадајз, салата, спанаћ, а његов садржај у надземним органима ових биљака може да достигне вредност и до 160 mg/kg [21].

Веће концентрације кадмијума у биљкама могу да успоре метаболизам гвожђа, изазову хлорозу и смање интензитет фотосинтезе, успоре дисање и транспорт електрона у процесу оксидативне фосфорилације, транспирације као и покрећу ћелије затварача стоминог апарата [28].

### 2.2.3 Цинк (Zn)

Цинк се у земљиној кори најчешће јавља у облику руда: сфалерита (ZnS) и смитсонита (ZnCO<sub>3</sub>), из којих се иначе и добија. Сфалерит углавном садржи нешто кадмијум(II) сулфида, па је и добијање кадмијума везано за добијање цинка. Укупан садржај цинка у земљишту креће се од 5–1000 mg/kg, а низак садржај у природним водама (0,01–0,05 mg dm<sup>-3</sup>) је повезана са малом растворљивости његових соли: карбоната, оксида, сулфида.

Цинк спада у групу есенцијалних елемената, учествује у структури ензима, везује се за инсулин, има значајну улогу у метаболизму нуклеинских киселина и аминокиселина [29]. Као и сви есенцијални метали, и цинк је у већим концентрацијама токсичан [30], код човека изазива анемију, грчеве, вртоглавицу, повраћање, оштећење панкреаса, јетре и бубрега. Цинк и његова једињења делују иритирајуће на кожу и слузокожу респиративног и дигестивног тракта, а повећана концентрација цинка углавном је резултат дуготрајне употребе средстава за заштиту биљака на бази цинка, заваривања, сечења метала, топљења

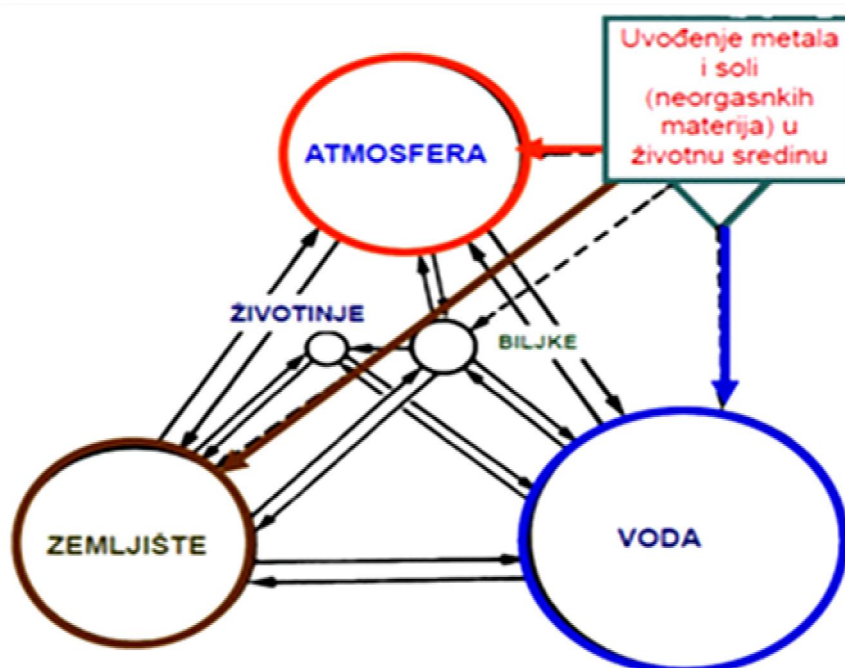
цинка и његових легура или поцинкованог лима, настајања муља и талога при електролизи и настајања отпадних вода.

Цинк спада у групу елемената чија је покретљивост у биљкама осредња. Његово премештање из старијих у млађе листове је споро када је обезбеђеност цинком у земљишту недовољна [28,31], а у случају повећане концентрације долази до његовог нагомилавања у корену. Садржај цинка у сувој материји биљака може да се креће од 1–10.000 mg/kg суве материје, у просеку 30–150 mg/kg, а најчешће од 20–50 mg/kg. При концентрацији од 10–20 mg/kg може се рачунати са латентним, па чак и акутним недостатком цинка. Због вишеструке улоге у развоју биљака, недостатак цинка изазива велике промене, како у размени материје, тако и у морфолошкој и анатомској грађи биљака [32]. На недостатак цинка нарочито осетљиве биљке су: кукуруз и јабука. Знаци велике концентрације цинка код биљака јављају се на киселим тресетним земљиштима, на земљиштима која су настала из матичног супстрата богатог цинком, и у околини рудника и топионица цинка. Видљиви симптоми вишка овог елемента јављају се када његова концентрација прелази 300 mg/kg суве материје, у том случају код биљака долази до нижег раста, смањења кореновог система, образовања ситних листова.

Цинк се у земљишту акумулира у површинском (хумусном) делу, у облику цинк–органских комплекса. Има велику способност ка непокретности па је често могућ и његов мањак у земљишту [33], а што може бити последица и његове супротности са P, Ca, Mn, Fe, Cu.

## 2.3 ЕКОЛОШКИ АСПЕКТИ ВЕЗАНИ ЗА ТЕШКЕ МЕТАЛЕ

Природни процеси ослобађају разне елементе чије кретање и трансформације најчешће укључују геохемијске и биолошке процесе формирајући биогеохемијски циклус. Утицај загађења, на глобалном нивоу, ствара убрзани флуks (доток) елемената (метала) у екосистем [34]. Извори загађења су најчешће: природни (вулканске ерупције, земљотреси, пожари, поплаве); и вештачки (често названи и технолошки или антропогени) извори (индустрија, рударство, пољопривреда). Расподела метала у екосистему приказана је на слици 2.7 [35].



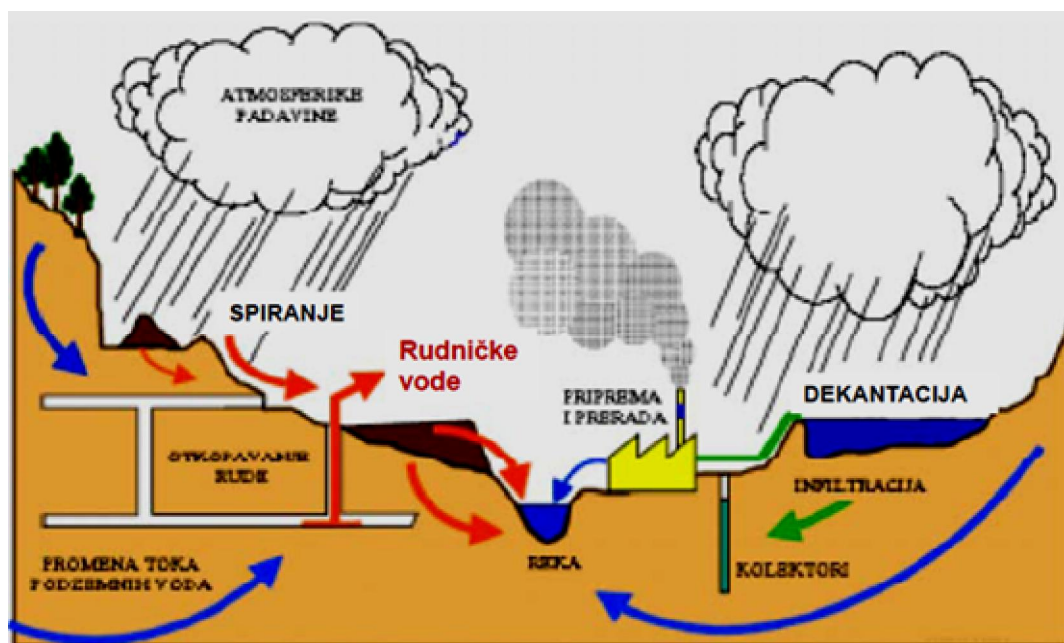
Слика 2.7 Шематски приказ расподеле метала у екосистему, [35]

Многи од метала су неопходни за живот и опстанак организама, само коришћењем воде у организам се уносе потребна количина ових материја, а да би организми могли да је користе количина и врста материја мора да се креће у одређеним границама [36].

Таложјење метала у екосистему пропорционално је њиховој концентрацији. Услед природних процеса хемијски састав и садржај метала у екосистему није сталан, и све док се промене хемијског састава догађају у одређеним границама, екосистем се може сматрати незагађеним. У суштини све промене изазване природним појавама и узроцима

чине да екосистем, одређених особина и у њему примереног биолошког света, прелази у другу групацију уз измену флоре и фауне [37].

Човек загађује екосистем металима: вађењем и обрадом минералних сировина, металургијом, енергетиком, хемијском индустријом, пољопривредном производњом, саобраћајем, депонијама отпада. Вађење и обрада минералних сировина обухвата поступке и методе од рударских захвата до припреме минералних сировина за технолошку прераду у топионицама [38]. Токови при експлоатацији и преради руде приказани су на слици 2.8.



Слика 2.8 Токови загађења при експлоатацији руда, [35]

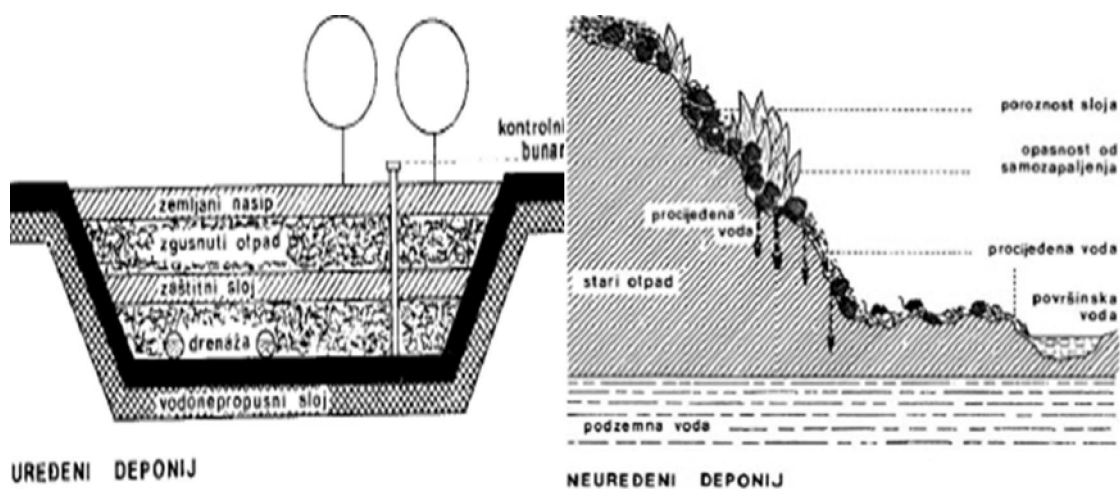
Тешки метали великим делом преко загађених вода и токова експлоатације руда доспевају у екосистем [39,40], примера ради, за сваку тону пулпе потребно је 70 % воде и 30 % руде. Руднику који прерађује 10.000.000 t руде потребно је 230.000 t воде на годишњем нивоу. У табели 2.2 приказана је годишња количина ископане руде за неколико рудника из Србије и окружења [35]. Решавајући проблеме воде и јаловине након вађења корисног концентрата из процеса флотације рудници су изградили депоније—просторе за одлагање чврсте јаловине (неискоришћене руде) и њено таложење, ради добијања повратних вода за процес флотације. Тиме је смањена употреба свеже индустријске воде и спречено отицање

прљаве. Када су активности дугогодишње, депоније саме по себи представљају опасност и обично уништавају животну средину (не рачунајући акциденте), а своје токсично дејство испољавају на свим еколошким нивоима.

Табела 2.2 Рудници са годишњом количином ископане руде, [35]

Рудник	Руда	Количина ископане руде, t/god
Бор, Велики Кривељ (СРБ)	Cu	10.000.000
Мајданпек (СРБ)	Cu	8.000.000
Рудник (СРБ)	Pb-Zn-Cu	260.000
Трепча (СРБ)	Pb-Zn	1.000.000
Сребреница (БиХ)	Pb-Zn	300.000
Асарел (Бугарска)	Cu	10.000.000
Бучим (Македонија)	Cu	3.000.000
Еласцинте (Бугарска)	Cu	12.500.000

У суштини јаловишта су велика језера са пешчаним или земљаним бранама великих капацитета (слика 2.9).



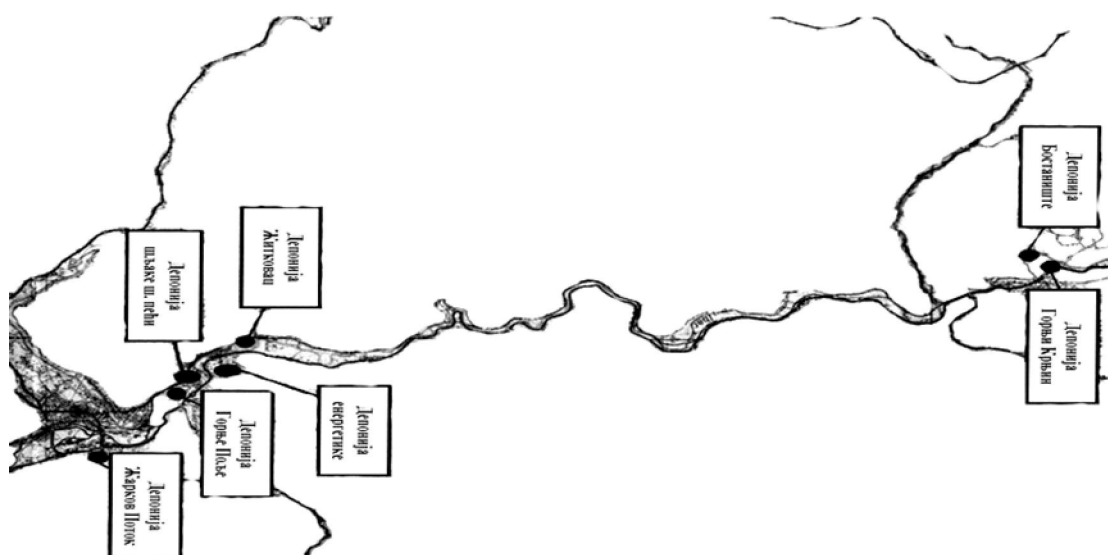
Слика 2.9 Изглед и структура депонија, [35]

Важан процес који се одвија у свакој депонији јесте деградација отпадних супстанци у присуству воде и ваздуха, чиме се стварају нове органске или неорганске супстанце које се често ослобађају из депонија у облику филтрата (депонијске процедне воде), које су у непосредној комуникацији са површинским и подземним водама. Највећи део неорганских материјала у депонијама, посебно сви тешки и опасни метали, налазе се у чврстој фази која настаје индустријским процесима (шљаке из топионица, пепео од сагоревања угља,

обичан метални отпад из процеса прераде метала). Када се овај материјал нађе као отпад на депонији постаје нестабилан и почиње да се разлаже–деградира (због услова који се разликују од услова настанка) уз ослобађање опасних и штетних материја [38].

Основни деградациони процеси неорганских супстанци на депонијама су: хидролиза, хидратација, оксидо–редукција, испирање. Током деградације метала у шљаци ослобађају се алкални и земноалкални метали, односно сви они опасни и тешки елементи који као микроелементи заузимају место катјона у матриксу кристалних и аморфних фаза. Поред тога долази до ослобађања оних минерала, пирита или оксида метала, који су били заробљени у матриксу кристалне или аморфне фазе у шљаци. Кинетика хемијских деградација је сложена и заснива се на процесу растварања материјала под одређеним физичко–хемијским условима. Свој утицај тешки метали испољавају и из атмосфере што је у функцији растојања од њиховог извора. Значајне количине метала долазе из комуналних ефлуената преко метаболичког отпада, корозије цеви, као и насталих производа индустријске делатности у насељу [42,43].

Северни део Косова и Метохије, који дренира река Ибар, оптерећен је са: комбинатом Трепча и седам активних и пасивних рудних депонија овог комбината [41] (слика 2.10).



Слика 2.10 Локације индустријских депонија Трепча у односу на реку Ибар

Утицај овог комбината дат је кроз физичко–хемијске параметре воде Ибра, приказане у табели 2.3.

Табела 2.3 Физичко–хемијски параметри воде Ибра ( $\text{mg dm}^{-3}$ )\*

	I	II
мирис	без	без
боја	мутна	мутна
T°K	275	272
Растворени O <sub>2</sub>	7,90	8,10
KM <sub>n</sub> O <sub>4</sub> –утрошак	6,70	7,30
ВРК <sub>5</sub>	53	20
Суспендоване материје	21	9,50
Сулфати	11,76	10,82
Хлориди	18,30	182,31
Фосфати	30	45
Нитрати	1,20	0,35
Феноли	0,003	0,15
Олово	0,98	0,027
Цинк	0,75	0,72
Бакар	0,35	0,58
Кадмијум	0,00	0,62
Кобалт	0,10	0,10
Никал	0,10	0,10
Гвожђе	1,30	0,90
Сребро	0,00	0,00

I–вредност прве серије композитних узорака\*\*, II–вредност друге серије композитних узорака,

\*Подаци РМХК Трпча, 2006. година,

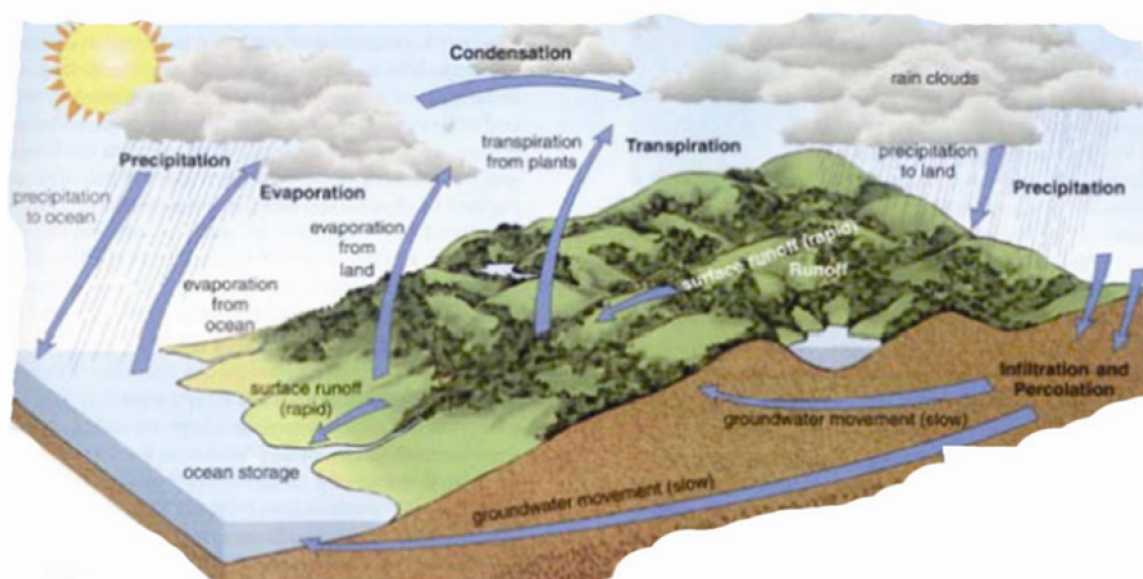
\*\*Композитни узорак се добија из појединачних узорака узетих сваких тридесет минута уз обавезно мерење протока отпадних вода у тренутку узимања узорака



### 2.3.1 Еколошки квалитет воде

Вода, као универзални растварач, у целини има велики и многоструки значај за развој живота на земљи. Саставни је део биофизичке структуре свих живих ћелија, процентуално најзаступљенија супстаца у живим системима, учествује у метаболичким процесима, медијум у коме се одвијају све физиолошке реакције.

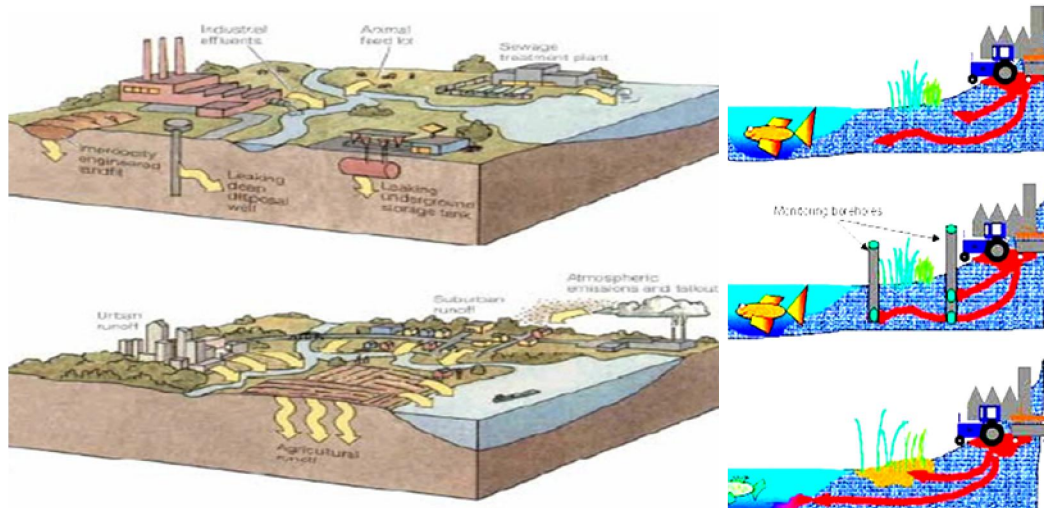
Под загађењем воде подразумева се свако квалитативно и квантитативно одступање од природног, хемијског, физичког и биолошког састава и својстава, које има нежељене последице по екосистеме [44]. Природно загађење се углавном јавља услед ситуација које се повремено дешавају у природи (слика 2.11) [35], а главни извори загађења водених екосистема су: индустријске и комуналне отпадне воде, атмосферске воде, воде са пољопривредних површина (слика 2.12).



Слика 2.11 Хидролошки циклус и природно загађење вода, [35]

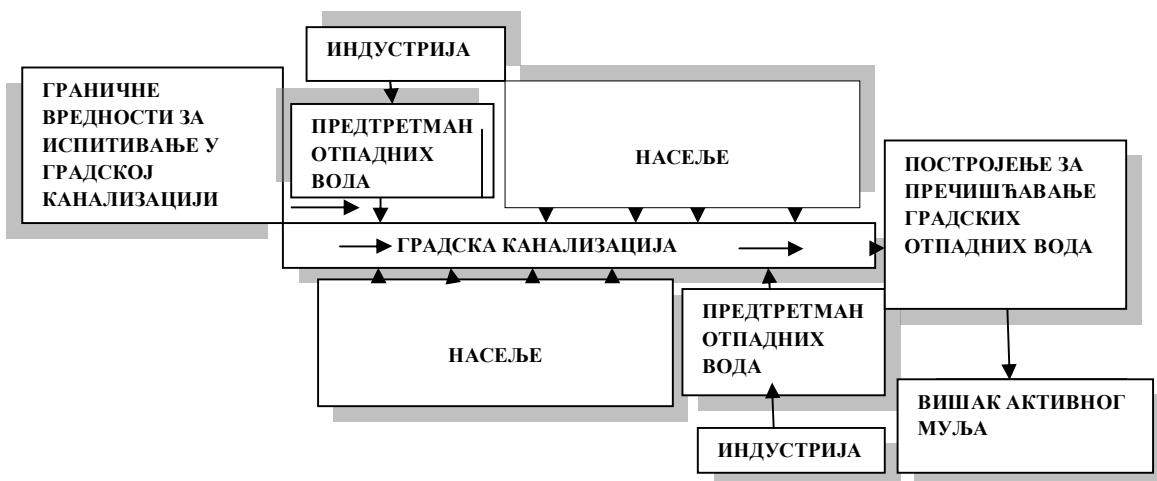
Савремени начин живота, пораст хумане популације, индустријски развој и модерна пољопривреда условили су константан пораст нивоа загађености и снижење степена квалитета вода. Изливање у водене токове је једноставан начин решавања проблема

одстрањивања течног отпада, тако да су многе реке постале колектори свих врста отпадних вода.



Слика 2.12 Загађење воде активностима у индустрији и пољопривреди, [35]

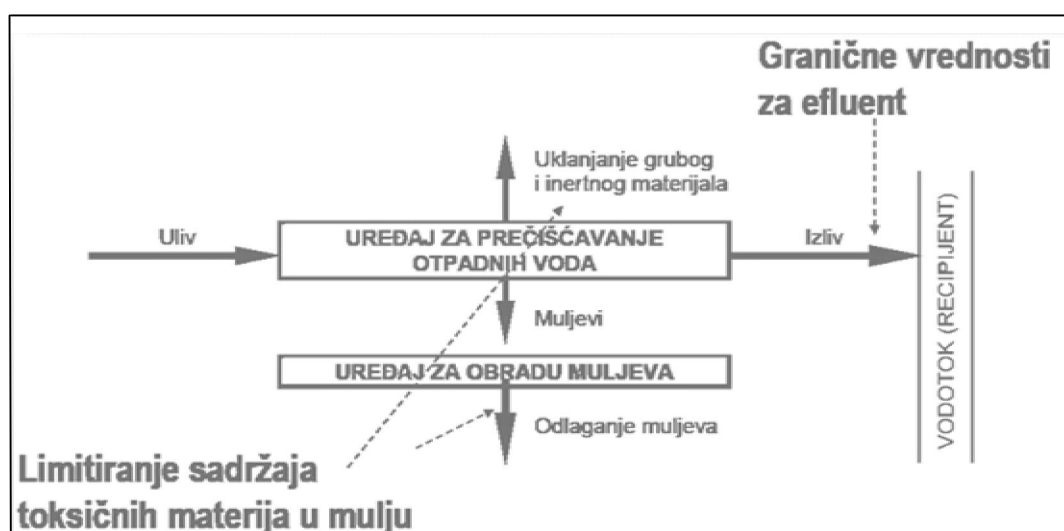
Урбана насеља загађују воде преко својих канализационих излива (слика 2.13). У комуналним отпадним водама могу се наћи разне органске течности, детерџенти, сапуни, физиолошке излучевине, велики број патогених микроорганизама, остаци хране, тако да изазивају углавном органску и биолошку загађеност вода [39,40].



Слика 2.13 Загађење вода преко канализационих излива

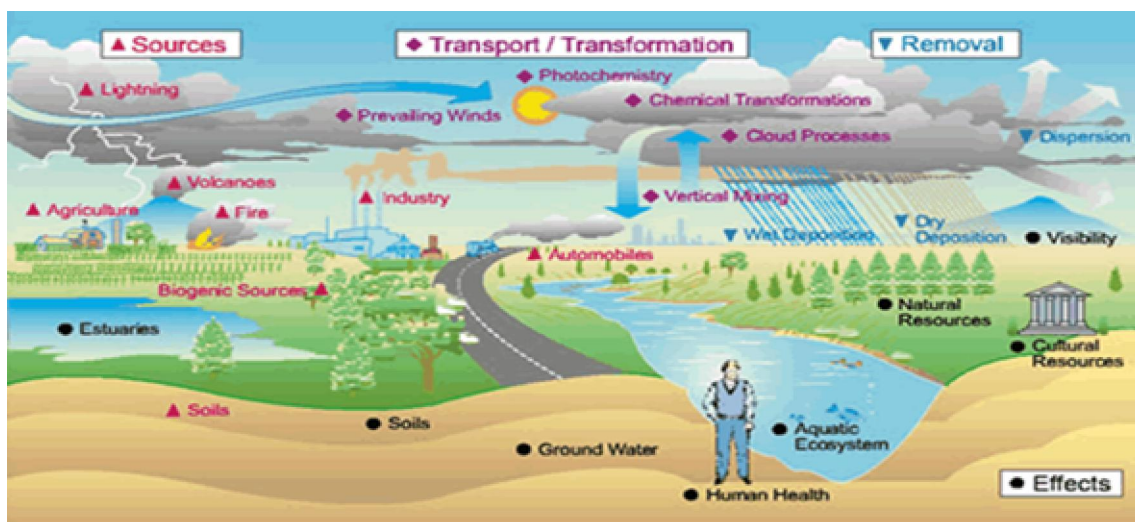
Индустријске отпадне воде сваким даном постају све већи загађивачи површинских и подземних вода. Посебно неповољно делују токсичне материје појединих индустријских

грана које доводе до онемогућавања природне биоразградивости у водама, због чега долази и до поремећаја у воденим екосистемима [23]. Отпадне воде из индустрија садрже органске или неорганске састојке, или и једне и друге, а могу изазвати и термално загађење приликом коришћења воде за хлађење постројења. Највеће штете природним водама од свих загађивача из области индустрије наносе хемијска и металска индустрија, у чијим отпадним водама се налазе веома агресивни садржаји: цијаниди, јони тешких метала, соли, киселине и алкалије, феноли [40]. Зато је потребно да индустријски погони своје отпадне воде пре испустања подвргну третману пречишћавања, како би заштитили пријемнике тих вода—реке, језера и мора (слика 2.14).



Слика 2.14 Функционисање система за пречишћавање вода из индустријских погона, [23]

Разне хемијске супстанце, својим саставом и количином, спирањем, засољавањем и појавом „киселих киша” ремете квалитет вода [23,25] (слика 2.15). Извор сталног и дуготрајног загађења вода су: хемијска средства која се у савременој пољопривреди користе у великим количинама и пестициди који се одликују отпорношћу на трансформацију.



Слика 2.15 Загађење воде чврстим, течним и гасовитим честицама из атмосфере, [25]

У укупном доприносу општег загађења вода учествују разне депоније смећа, експлоатација нафте, хаварије у индустрији и при транспорту штетних и опасних материја, експлоатације шљунка и песка, пловни објекти, ерозиони наноси, прерада пољопривредних производа, органски отпаци, стајска ђубрива, фекалне воде [35,37].

Воде поседују способност самопречишћавања или аутопурификације. У овај процес се укључују биолошки деградибилне, углавном органске материје, које се разграђују активношћу микроорганизама, тако да је густина бактеријских популација и сапрофитских гљива велика у водама које карактерише висок степен ове врсте загађења.

Према степену загађења воде се могу поделити на: катаробне (потпуно чисте воде), налазе се уз стална изворишта, такви су планински потоци, олигосапробне (најмање загађене), бистре, пријатног мириса, богате кисеоником, разноликог састава биоценозе; мезосапробне (средње загађене) и деле се на:  $\beta$ -мезосапробне (мање загађене) и  $\alpha$ -мезосапробне (јаче загађене воде), полисапробне воде (веома загађене), одликују се великим присуством органских материја, најчешће отпадом из прехранбене индустрије и градске канализације. Присуство или одсуство неких организама и одступања од карактеристичне структуре биоценозе водене средине може бити добар индикатор врсте и степена загађења [23,35].

Као последица промене особина воде у природи мења се структура водених екосистема, кидају се ланци исхране, долази до осиромашења биоценоза, смањује се репродуктивна способност и мења се метаболизам. Промене услед загађења воде могу се јавити као: директне и индиректне. Директним деловањем се истичу агресивни полутанти (тешки метали, пестициди, феноли) утичући на физиолошке функције, активности ензимских система, а индиректан начин се огледа у променама природних особина воде (измене температуре, смањење раствореног кисеоника). Разноврсност акватичног живота је показатељ доброг квалитета воде. Све промене које се дешавају у воденом екосистему погођеном загађењем могу се грубо свести на појаву деградиране и затроване воде, уништене биоценозе, немогућности самопречишћавања, нагомилавање материјала на дну, постојање деградираних пејзажа у приобалним деловима [36].

Према студији коју је извео Center for Study of Responsive Law 1988. години постоји преко две хиљаде органских и неорганских супстанци које су откривене у води за пиће, од тога за 97 хемикалија се зна или се сумња да су канцерогене, 82 мутагене или се претпоставља да јесу, 28 су токсичне материје и 23 су изазивачи тумора. Дакле, само 10 % органских материја из воде је идентификовано, док за 90 % није урађена идентификација. Коришћењем хлора као средства за дезинфекцију воде за пиће јавља се додатна могућност хемијског загађења, пошто многа органска једињења са хлором дају нус–продукте који су мутагени и токсични [43,45]. Систематско праћење квалитета вода у нашој земљи почело је 1965. године контролисањем вода свих важнијих река, канала, природних језера и вештачких акумулација (95 река и 33 акумулација). Најбоља вода је из планинских извора, затим из планинских акумулација, потом из система са вештачком инфилтрацијом.

Површинске воде су сврстане у четири класе: прва класа обухвата воде које се у природном стању (после дезинфекције) могу употребити за снабдевање насеља водом за пиће и за гајење племенитих врста риба (салмонида); друга класа су воде подесне за купање, рекреацију и спортове на води и гајење мање племенитих врста риба, као и воде које се после одговарајућих третмана могу користити за пиће и у прехранбеној индустрији; трећа класа су воде које се могу користити за наводњавање и у индустрији,

осим у прехранбеној; четврта класа су воде које се могу употребити тек после посебне обраде [45].

Постоји законска регулатива за област квалитета вода и тако се регулишу све делатности од посебног друштвеног интереса. Законском регулативом је прописан и максимално дозвољени садржај (садржај који нема утицај на организме) (табела 2.4) [46–52]. Због високог нивоа загађења вода последњих деценија све је израженији захтев да се испитују потенцијални генотоксични ефекти оваквог стања, како по човека тако и по организме који живе у водама.

Табела 2.4 Максимално дозвољени садржаји олова, кадмијума и цинка у води, [53,55]

		<i>I</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>P</i>
<i>МДК</i> (mg dm <sup>-3</sup> )	Pb	2,0	0,5	0,1	0,01
	Cd	0,5	0,1	0,01	0,003
	Zn	5,0	2,0	1,0	3,0

*I*–индустијске отпадне воде које се испустају у јавну канализацију, *O*–отпадне воде које се испустају у јавну канализацију, *N*–воде за наводњавање, *P*–Вода за пиће, *МДК*–максимално дозвољена концентрација

### 2.3.2 Еколошки квалитет земљишта

Земљиште је самостални екосистем, има веома сложену еколошку функцију и представља станиште пространијих еколошких макросистема нарочито у односу на човекову животну средину. Представља смешу органског и неорганског материјала, воде и гасова, средину која директно учествује у развоју живота и заједно са водом чини кључну карику у повезивању живе и неживе природе. Земљиште је један од базичних чинилаца животне средине, настало је од стенског материјала процесима разлагања, а основни састојци земљишта су песак, глина и хумус. Ову сложену органо–минералну творевину карактерише одређено еколошко јединство абиотичког станишта и животних заједница које га насељавају и који се међусобно до тог степена прожимају да заједно сачињавају динамички систем–једну целину у којој су сви унутрашњи односи и појаве физичког, хемијског и биолошког карактера повезани у јединствени процес.

У земљишту се узајамно додирују и прожимају литосфера, атмосфера и биосфера, а улога хумуса је веома значајна, јер он задржава воду, соли и повећава јоноизмењивачки капацитет земљишта. Неоргански, минерални део земљишта чине секундарни минерали (глиновити материјали, алумосиликати, карбонати), настали деградацијом примарних минералних стена и аморфних неорганских материјала (хидроксида гвожђа, алуминијума и силицијума). Природна распрострањеност појединих ретких и расејаних елемената зависи од стена од којих је земљиште настало. Ултрабазичне и базичне стене (стене са малим садржајем  $\text{SiO}_2$ ) обично су богатије  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$  и  $\text{Zn}$ , али сиромашније у односу на алкалне и земноалкалне метале. Код киселих стена (стена са високим садржајем  $\text{SiO}_2$ ) ситуација је обрнута. Микроелементи се углавном концентришу у слоју богатом органским материјалима, градећи органометалне комплексе. На садржај микроелемената у великој мери утичу садржаји мангана и гвожђа у земљишту, оксиди и хидроксида гвожђа везују  $\text{V}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{Si}$ , док оксиди мангана концентрују  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{Pb}$  [56].

Целокупна људска делатност оставља директне или индиректне трагове на земљиште. Фактори који у савременим условима потенцијално и реално угрожавају земљиште су веома бројни, најчешће су: нерационално и неадекватно искоришћена земљишта у

пољопривредне сврхе, урбанизација са њеним пратећим појавама, изградња различите инфраструктуре, хидротехнички радови и различити други видови загађивања земљишта. До загађивања земљишта долази путем загађивања ваздуха, воде, уношењем вештачких ђубрива и заштитних средстава у пољопривреди, одлагањем различитог чврстог отпада, као и применом других токсичних материја.

Под полутантима у земљишту подразумевају се оне супстанце које се нормално не налазе у земљишту или је њихов природни садржај у земљишту премашен. У прву групу спадају халогено–угљоводоници, ароматични угљоводоници, угљоводоници из нафте, органски везани остаци из пестицида, а другу чине тешки метали, као што су олово, кадмијум, жива, галијум [26].

Загађен ваздух у великим индустријским и рударско–топионичарским центрима директно загађује земљиште или посредством падавина које везују токсичне материје, при чему је радијус деловања загађивача много већи. Земљиште може бити загађено и загађеном водом, а посебан вид загађивања земљишта представља све веће нагомилавање индустријских и комуналних отпада, нарочито оног који се биолошки тешко и споро декомпонује. Експлоатација рудних налазишта угрожава земљиште на два основна начина: јаловином која се одлаже у околини рудника, често на продуктивном земљишту, и токсичним материјама које загађују земљиште и воду. Изражено токсично дејство у земљишту имају пре свега средње тешки и тешки метали [31,33]. Циклус кретања ових елемената кроз литосферу и хидросферу, тесно је повезан са неорганским материјама, њиховом стабилношћу, могућности да се уграђују у кристалну решетку или да се ослобађају током деградације неорганског материјала. Загађујуће материје у земљишту (неоргански агенси) у основи су неуништиве [57].

Разне депоније флотацијског отпада, шљака и пепела су углавном стални извори загађења. Земљиште може да везује врло високе садржаје штетних материја. Њихова расподела одређена је јоноизмењивачким, адсорпционим особинама земљишта, као и присуством самосталних једињења појединих штетних материја. Медијум, којим се транспортују штетне материје кроз земљиште је пре свега вода, ваздушна кретања, ветрови који носе прашину или аеросоле обогаћене штетним материјама [56].



Рударско–металуршко–енергетски комплекси у великој мери узрокују загађење животне средине јер са својим постројењима и депонијама (активне или пасивне) заузимају велике површине земљишта. Услед спирања, еолске ерозије, процедних вода, отпадни материјал се распростире на подручје у околини депонија. Тешки метали, у процесу инфилтрације са површине земљишта се премештају у дубље слојеве и у зависности од јоноизмењивачких карактеристика земљишта остају у земљишту или пролазе даље у подземне воде [56,57]. Процес везивања у највећој мери зависи од садржаја глине у земљишту, а граничне вредности тешких метала у земљишту прописане су законском регулативом [54,58].

Табела 2.5 Вредности олова, кадмијума и цинка у земљишту, [54,58]

	mg/kg		
	Pb	Cd	Zn
Пољопривредно земљиште–локације поред фреквентних саобраћајница			
Min.	18,74	0,14	45,07
Max.	47,35	0,55	121,80
Просек	29,22	0,31	77,47
Пољопривредно земљиште–локације у близини индустријских зона			
Min.	19,02	0,15	56,22
Max.	98,78	0,60	152,40
Просек	30,35	0,36	83,32
Непољопривредно земљиште (паркови и дечија игралишта)			
Min.	17,77	0,11	42,12
Max.	31,54	0,54	111,86
Просек	26,16	0,29	76,70
<i>МДК</i>	100	3	300

*МДК*–максимално дозвољене концентрације

### 2.3.3 Еколошки квалитет ваздуха

Ваздух је животно неопходан природни ресурс, и без обзира на географску ширину и степен развоја загађен је бројним загађујућим материјама практично у свим крајевима света. Загађење ваздуха подразумева присуство хемијских, физичких и биолошких агенаса изнад граничених вредности у облику мање или више постојаних система, састављених од гасовите фазе, као носеће, и у њој диспергованих чврстих или течних честица–аеросола. Многи од извора ових утицаја могу бити природни, а до генерисања значајне количине аеросола долази и услед сагоревања фосилних горива у возилима, електранама и различитим индустријским процесима. На глобалном нивоу антропогени аеросоли (настали људским активностима) обухватају око 10 % укупне количине аеросола у ваздуху [59]. Загађивачи у облику аеросола имају способност задржавања у ваздуху и до месец дана, а гасови и паре и по више месеци [60].

Специфичне загађујуће материје ваздуха су олово, кадмијум, манган, арсен, никл, хром, цинк и други тешки метали и органски спојеви који настају као резултат различитих активности. Најчешће загађујуће материје су угљен моноксид (CO), сумпордиоксид (SO<sub>2</sub>), азотдиоксид (NO<sub>2</sub>) и микрочестице чађи. Своје дејство на амбијентални ваздух испољавају радом ветра и атмосферилија. Услед присуства водене паре, често бивају захваћени и у облику падавина доспевају на површину воде и земљишта. Брзина седиментације, количина и дифузија загађења у ваздуху зависи од места извора и растојања [61]. Законском регулативом је прописан максимално дозвољен садржај хемијских супстанци у ваздуху [62].

Табела 2.6 Граничне вредности имисије за олово, кадмијум и цинк

Граничне вредности имисије за тешке метале у таложним материјама			
	$\tau$		Б, GVI
(g m <sup>2</sup> /dan)	1 месец	Pb	100
		Cd	2
		Zn	200
Граничне вредности имисије за тешке метале у суспендованим честицама			
	$\tau$		Е, GVI
(g m <sup>-3</sup> )	24 часа	Pb	0,01
		Cd	1
		Zn	1

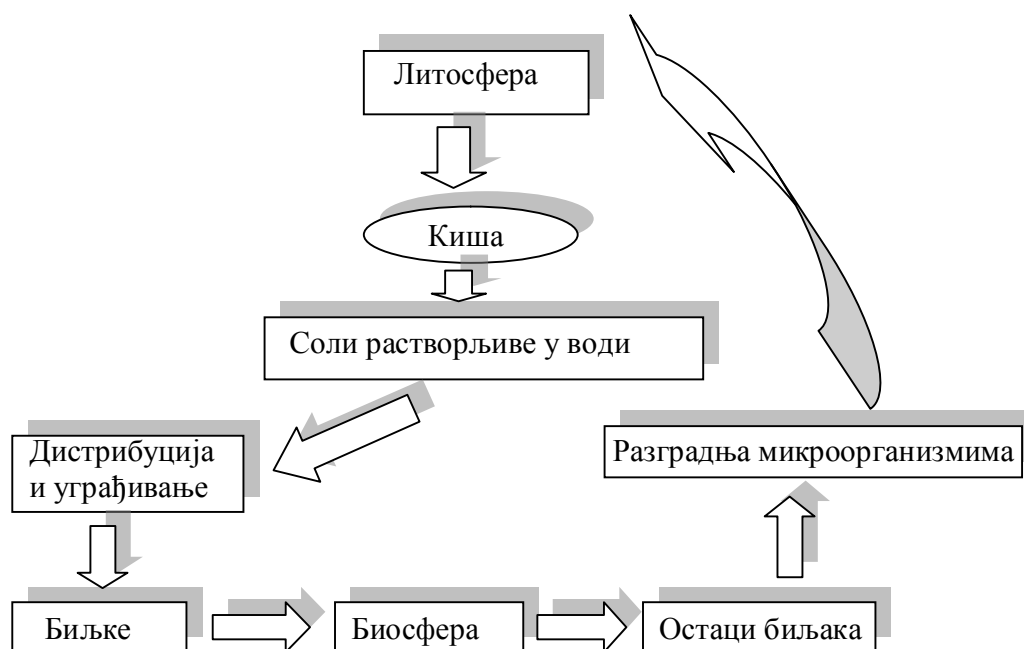
А–ненастањена и рекреативна подручја, Б–ненастањена подручја, Е–ненастањена рекреативна, подручја и насељена места,  $\tau$ –време након којег се узоркује, GVI<sup>\*</sup>–средња годишња вредност

### 2.3.4 Еколошки квалитет биљака

У сложеним системима–биљкама одвијају се најфинији биохемијски процеси, одговорни за њихову репродукцију, раст и развиће, као и живот у целини. Биљке са својим заштитним системима и интеракцијама са околином, представљају једну комплексну организационо–функционалну целину која је састављена од великог броја различитих хемијских елемената и молекула [63]. Биљке као и други живи организми имају специфичан хемијски састав условљен биљном врстом, стаништем као и читавим низом еколошких фактора.

Хемијски састав биљака је одговоран за врсту и ток биохемијских реакција које се одвијају у ћелијама, органелама, ткивима и органима биљака. Биљке теже да одрже свој хемијски састав и ова њихова особина се назива хемеостаза. Врсте и количина појединих елемената и молекула у органима и ткивима биљака условљене су низом генетских, еколошких и других фактора. Квалитативни састав биљака, по броју присутних хемијских елемената, одговара квалитативном саставу неживе природе, обзиром на веома различиту квантитативну заступљеност појединих елемената у ткивима биљака, њихову повезаност у простије и веома сложене молекулске јединице, структурно–организациону компактност и функцију у појединим органима биљака [64].

Извор метала за биљке је нежива природа и то претежно земљиште. Колико ће биљка акумулирати елемената зависи од биљне врсте, земљишта, органа биљака и еколошких фактора. Функција елемената у биљкама још увек није доречена, биљкама су најпотребнији у фази раста када су биохемијски процеси најинтензивнији [65]. Већина елемената потиче из литосфере и у биљке доспева према шеми (слика 2.16). Елементи који улазе у састав биљака могу бити: I. неопходни за изградњу и нормални развој биљака; II. елементи чија биолошка функција није довољно проучена; III. елементи чије се присуство сматра случајним. Налажење и функција неких елемената у биљкама дати су у табели 2.7. Елементи прве групе, неопходни за развој биљака, убрајају се у најраспрострањеније (C, O, H, N, P, S). Ови елементи се називају биогеним елементима [63].



Слика 2.16 Шематски приказ доспећа елемената у биљке

Биогени елементи су ковалентно везани у органским биомолекулима (аминокиселинама, угљеним хидратима, липидима, нуклеинским киселинама) и чине 99 % биомасе биљног организма. Ови елементи имају релативно малу атомску масу, способни су да граде вишеструке везе и да учествују у образовању структурних и енергетских једињења.

Табела 2.7 Хемијски елементи и њихове функције у биљкама

Група	Елементи	Налажење и функција у биљкама
I	C, O, H, N, P, S, Ca, K, Cl, Na, Mg, Zn, Fe, Cu, Mn, Mo, Co, Se...	Састојци су ензима, хормона, витамина и сматрају се незаменљивим
II	Sr, Br, F, B, Si, Cr, Be, Ni, Li, Cs, Sn, Al, Ba, Rb, Ti, Ag, Ga, Ge, As, Sb, U, Th, V...	Улазе у састав једињења чија функција у метаболизму није довољно проучена
III	Tl, Nb, In, Te, La, Hg, Pb, Cd, Re...	Налазе се у биљкама али нема података о њиховој функцији у метаболизму. У количинама преко границе <i>МДК</i> су токсични по биљке.

*МДК* – максимално дозвољене концентрације

Функције појединих елемената у биохемијским процесима који се одвијају у биљкама су веома различите и то: структурне компоненте хемијских једињења у биљкама; стабилизатори конформације протеина; посредници у каталитичким реакцијама;

оксидациона и редукциона средства; активатори или инхибитори ензима; регулатори кисело–базне равнотеже и рН; регулатори пропустљивости ћелијских мембрана. Распрострањеност и квантитативна заступљеност хемијских елемената у органима и ткивима биљака је веома различита. Према количини у којој се налазе у биљкама деле се на макроеlemente, микроelemente и ултрамикроelemente [64].

Хемијски елементи у биљкама су заступљени у биосинтези протеина, нуклеинских киселина, масних киселина као и у метаболизму шећера, аминокиселина, нуклеотида [63,64]. Све реакције се одвијају у присуству и активном учешћу ензима у воденој средини (биљке у себи садрже од 70–80 % воде) на одређеној рН (најчешће око неутралне вредности) и у релативно уском температурном подручју. Неки елементи (Fe, Mn, Cu, B, Zn) су у ниским концентрацијама есенцијални, али при високим концентрацијама постају токсични. Токсичност тешких метала, попут Pb, Cd, узроковано је њиховим опонашањем есенцијалних елемената у примању и биохемијским функцијама. Утицај тешких метала на биљке, животиње и људе огледа се кроз анатомско–физиолошке промене. Тешке метале првенствено усвајају биљке преко корена из земљишног раствора, а мањим делом и преко надземних органа из атмосфере [65]. Усвајање и накопљање елемената у биљкама зависи од бројних ендогених и ензогених чинилаца.

У зависности од садржаја у хранљивом супстрату најинтезивније се накопљају у биљкама цинк, бор, молибден, кобалт, у мањој мери манган, гвожђе и алуминијум, а најмање бакар, олово, хром. У елементе који се интезивно транслоцирају убрајају се: манган, калај, кадмијум, бор, молибден и селен, средње никл, кобалт, бакар, а споро хром, олово и жива. Најважније хемиске групе за које се везују метали су: сулфхидрилна, фосфорилна, аминок, карбоксилна и фенолна. Механизми толерантности биљака се заснивају на следећим појавама: селективном усвајању јона, смањењу премеабилности мембрана или другим променама у структури и функцији, мобилизацији јона у корену, листу или семену; искључивању јона из метаболизма путем таложења или везивања у нерастворљиве облике; одстрањивању јона путем излучивања преко корена; испирању из листова или одбацивању листова; адаптацији на замену биогеног метала са токсичним металом у неком ензиму; промени у метаболизму–повећању активности ензимског система на који тешки метали

делују неповољно. Према месту на којем се врши детоксикација, механизми толеранције према тешким металима могу се делити на: унутрашње и спољашње. Унутрашњи механизми толерантности долазе до изражаја када метал улази у унутрашњост ћелије. Механизми спољашње толеранције усмерени су од биљке према спољашњој средини [63–68].

Просечни критични и токсични садржаји тешких метала код гајених биљака (састављено на основу литературних података) приказане су у табели 2.8 [67].

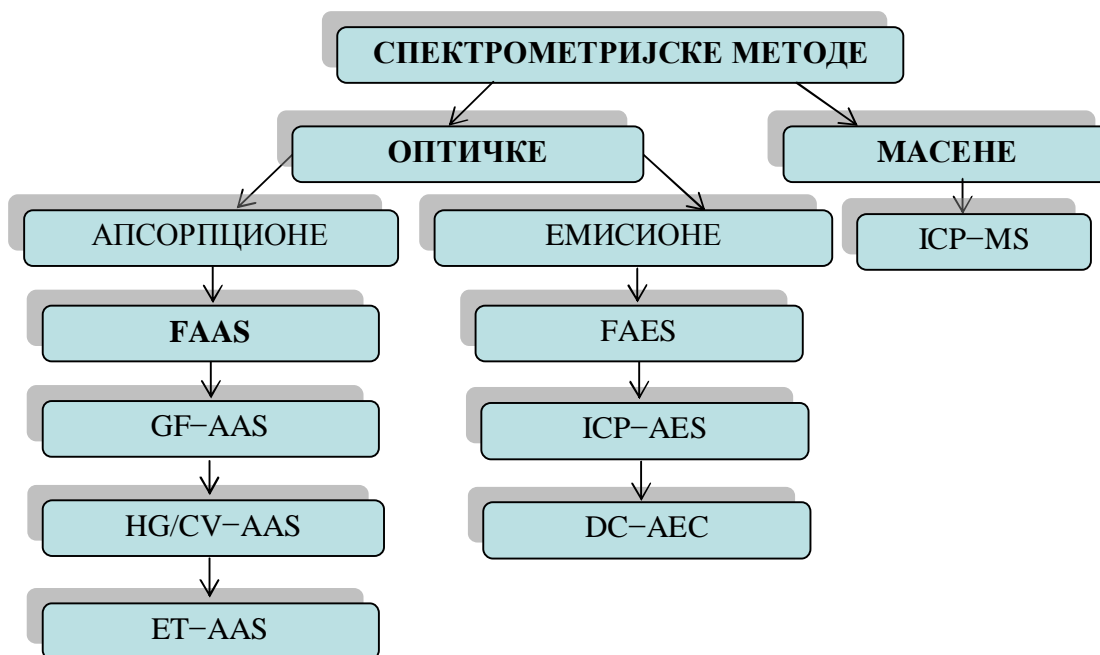
Табела 2.8 Критични и токсични садржаји тешких метала код гајених биљака, [67]

	(µg/g <i>CM</i> )	
	<i>K<sub>k</sub></i>	<i>K<sub>t</sub></i>
Pb	10	20
Cd	5	10
Zn	150	200

*CM*—сува материја, *K<sub>k</sub>*—критични садржаји, *K<sub>t</sub>*—токсични садржаји

## 2.4 АНАЛИТИЧКЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕШКИХ МЕТАЛА

Аналитичке методе које се најчешће користе за одређивање тешких метала су: спектрометријске и електроаналитичке. Спектрометријске методе су шематски приказане на слици 2.17.



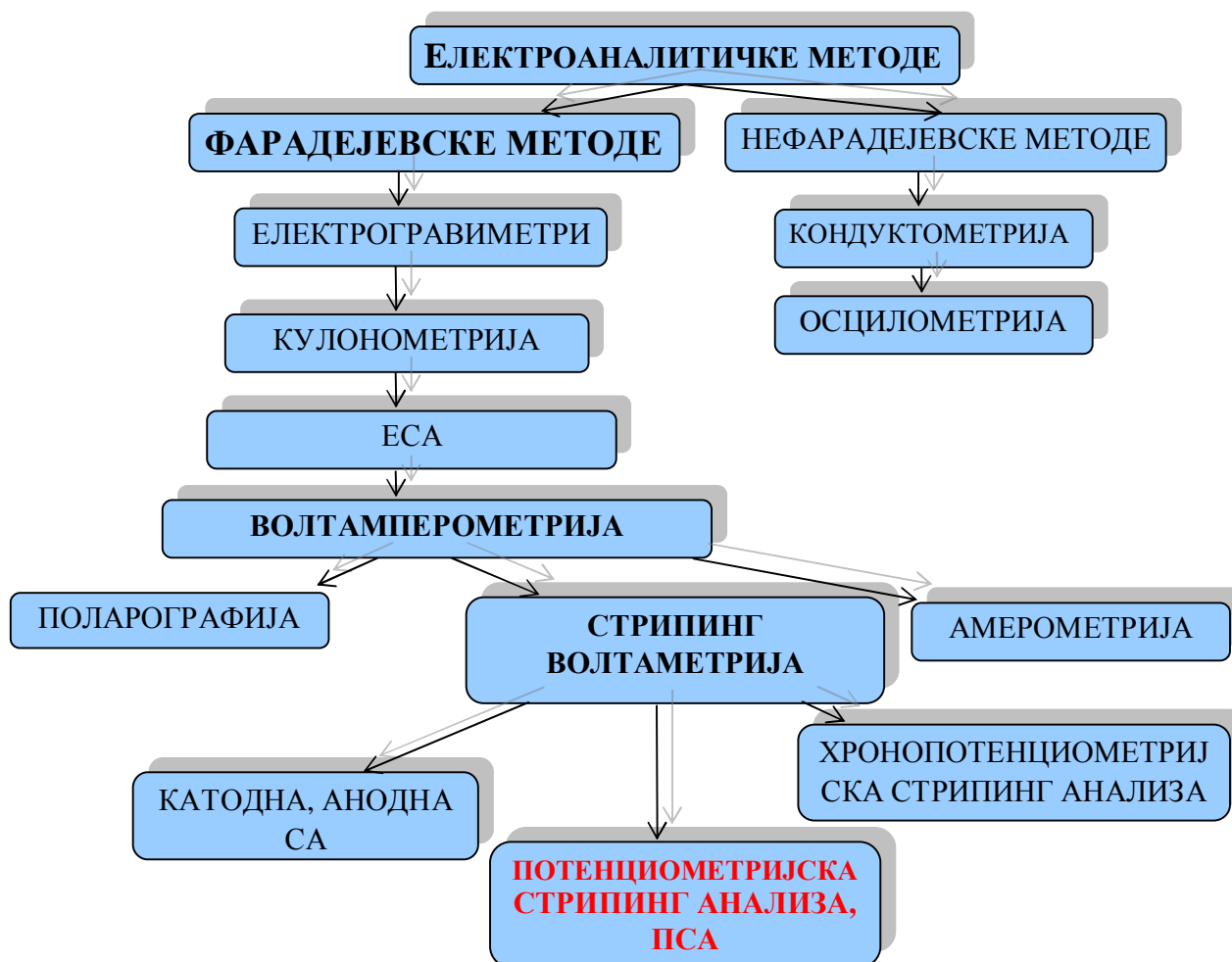
Слика 2.17 Спектрометријске методе

Због једноставности мерења, осетљивости и усклађености са захтевима аналитичке хемије, од оптичких техника најчешће се користе [69–73]:

- ✚ AAS метода (Atomic Absorption Spectrometry, Atomska apsorpciona spektrometrija), максималне осетљивости  $10 \text{ } (\mu\text{g dm}^{-3})$ ;
- ✚ ICP-AES метода (Inductively Coupled Plasma, Indukovano spregnuta plazma i AES-Atomic Emission Spectrometry, Атомска емисиона спектрометрија), максималне осетљивости  $10 \text{ } (\mu\text{g dm}^{-3})$ ;
- ✚ GF-AAS метода (Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrometry, Атомска апсорпциона спектрометрија са графитном киветом или пећи), максималне осетљивости  $1 \text{ } (\mu\text{g dm}^{-3})$ ;

- ✚ HG/CV–AAS (Hydride Generation/Cold Vapor, Атомска апсорпциона спектрометрија хладних пара генерисаних хидрида), максималне осетљивости  $1 \text{ } (\mu\text{g dm}^{-3})$ ;
- ✚ DC–AES (Direct Current Atomic Emission Spectroscopy, Атомска емисиона спектрометрија са директним струјом), максималне осетљивости  $1 \text{ } (\mu\text{g dm}^{-3})$ .

Методе које се базирају на примени физичко–хемијских закона припадају електроаналитичким методама [74–76]. Чине их фарадејевске и нефарадејевске технике (слика 2.18).



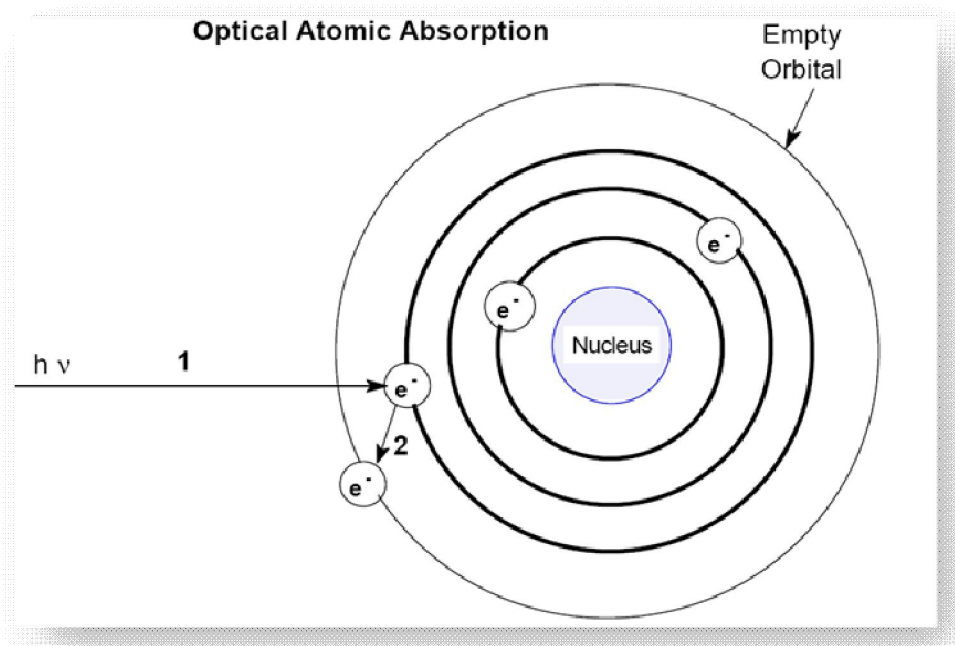
Слика 2.18 Електроаналитичке методе



Кључно место међу електроаналитичким методама заузима електрохемијска стрипинг анализа (ЕСА). ЕСА спада у групу фарадејевских метода код којих је струја резултат одигравања електрохемијских редокс–реакција при којима се пренос електрона одвија на додиру фаза електрода–електролит. ЕСА је волтаперометријска техника у чијој основи је праћење међусобне зависности струје и напона при електрохемијским редокс–реакцијама које се одигравају на површини радне електроде [74]. Волтаперометријске технике чине: поларографија, стрипинг волтаметрија, амперометрија. У оквиру стрипинг волтаметрије поред анодне и катодне стрипинг волтаметрије, хронопотенциометријске стрипинг анализе, важно место заузима и потенциометриска стрипинг анализа (ПСА), веома осетљива и за рад једноставна техника за одређивање метала у траговима (Pb, Zn, Cd, Cu, Ga, In, Sn, Sb, Bi) [77].

### 2.4.1 Атомска апсорпциона спектрометрија

Атомска апсорпциона спектрометрија (AAS) је најчешће примењивана метода за одређивање јона метала у узорцима различите природе. Заснива се на апсорпцији зрачења одређене таласне дужине специфичне за сваку супстанцу која се одређује, односно на мерењу смањеног интензитета монохроматског зрачења при проласку кроз атомску пару узорка [78]. Атоми неког елемента апсорбују само ону енергију која им омогућава прелаз са нижег на више енергетско стање (слика 2.19). Како су ови прелазни квантирани, апсорбована енергија је строго селективна и зависи од врсте испитиваних атома [79]. На тај начин се избегава ометање присуства других компонената у узорку и дуготрајна раздвајања.



Слика 2.19 Шематски приказ прелаз електрона са једног на друго енергетско стање, [79]

Принцип методе је следећи: раствор у коме се налази одређивана супстанца усисавањем се уноси у пламен. У пламену растварач испари а супстанца се атомизира, стварајући атомску плазму. Пламен је истовремено и стални извор енергије. Један део атомске плазме апсорбује одговарајуће износе енергије и прелази у побуђено стање. Удео побуђених

атома је знатно мањи од удела атома у непобуђеном стању у атомској плазми који су уједно и најзначајнији за ову методу. Непобуђени атоми апсорбују монохроматско зрачење одређене таласне дужине, а интензитет пропуштеног зрачења је увек мањи од интензитета упадног зрачења. Ово смањење је пропорционално броју непобуђених атома који се налазе у плазми, а овај број зависи од концентрације одређиване супстанце у раствору који се уноси у пламен. Концентрација се одређује мерењем интензитета пропуштеног зрачења при константном интензитету упадног зрачења из извора [80].

Као извор зрачења служи шупља катодна цев са катодом од истог елемента као што је одређивани елемент (слика 2.20). Таласна дужина емитованог зрачења одговара таласној дужини резонантне линије тог елемента (резонантна линија представља зрачење оне таласне дужине која се емитује при враћању електрона из неког од побуђених стања у основно стање) [78,80].



Слика 2.20 Лампа са шупљом катодом, [78]

Интензитет зрачења лампе са шупљом катодом при проласку кроз атомску пару узорка, слаби услед апсорпције од стране атома узорка у сагласности са *Lambert-Beerovim* законом [69].

$$I_p = I_0 \cdot 10^{-k \cdot b \cdot N_0}$$

Где је:

- $I_0$ —почетни интензитет зрачења,
- $I_p$ —интензитет зрачења након пролаза кроз атомску пару,
- $N_0$ —број атома у основном—непобуђеном стању,
- $b$ —дужина пута зрачења,
- $k$ —коэффицијент апсорпције.

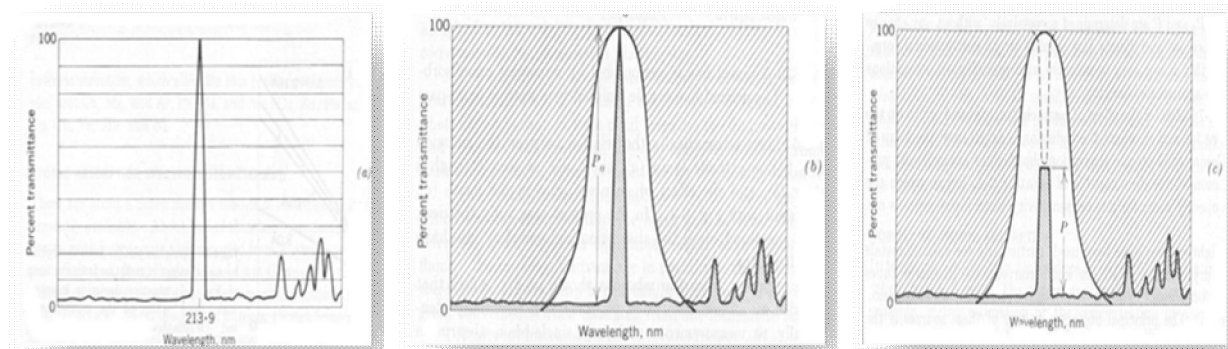
Када су експериментални услови константни број атома,  $N_0$  је пропорционалан концентрацији,  $C$  елемената у узорку. Интензитет зрачења се не мења само услед апсорпције од стране атома анализата него и од других процеса у плазми. Атоми анализата који су апсорбовали зрачење прелазе у побуђено стање, а при повратку у основно емитују зрачење  $I_e$  које углавном има исту таласну дужину као и апсорбовано зрачење па се  $I_p$  повећава за део  $I_e$  који дођу до монохроматора. Зрачење које потиче од радикала и молекула у плазми може да повећа емисију, па се једначина за *Lambert–Berov* закона може модификовати:

$$I_p = I_0 \cdot 10^{k \cdot b \cdot N_0} + I_e - I_r - I_b$$

где је:  $I_e$ —емитовање зрачења,  
 $I_r$ —расипање зрачења,  
 $I_b$ —апсорпција у плазми или апсорпција изазвана основом узорка.

Допринос  $I_e$  је сразмерно мали, због дела зрачења које долази до монохроматора, а поред тога и број побуђених атома није велик. Ово зрачење се елиминише модулацијом зрачења примарног извора пре проласка кроз атомску пару [69–71].

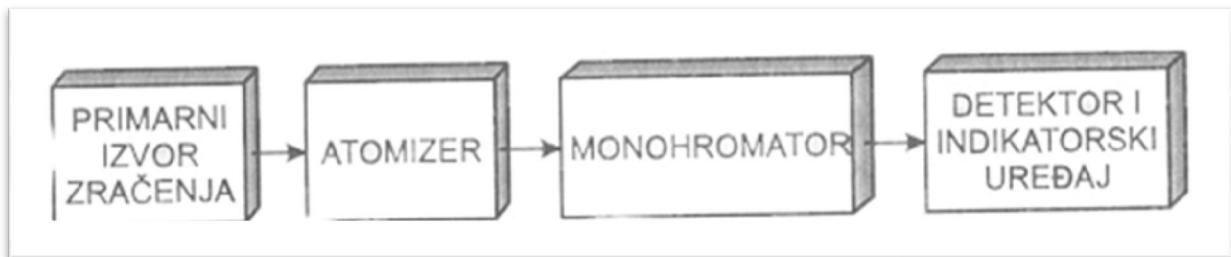
Лампа са шупљом катодом емитује веома уску линију испитиваног елемента. Из тог линијског спектра бира се најосетљивија линија. Након проласка кроз пламен у коме долази до апсорпције, издваја се електромагнетно зрачење одређене таласне дужине.



Слика 2.21 Атомски апсорпциони спектар: а) спектар цинкове катодне лампе са линијом на 213.9 (nm), б) издвајање изабране линије Zn монохроматорима, (c) апсорбовано зрачење у пламену, [80]

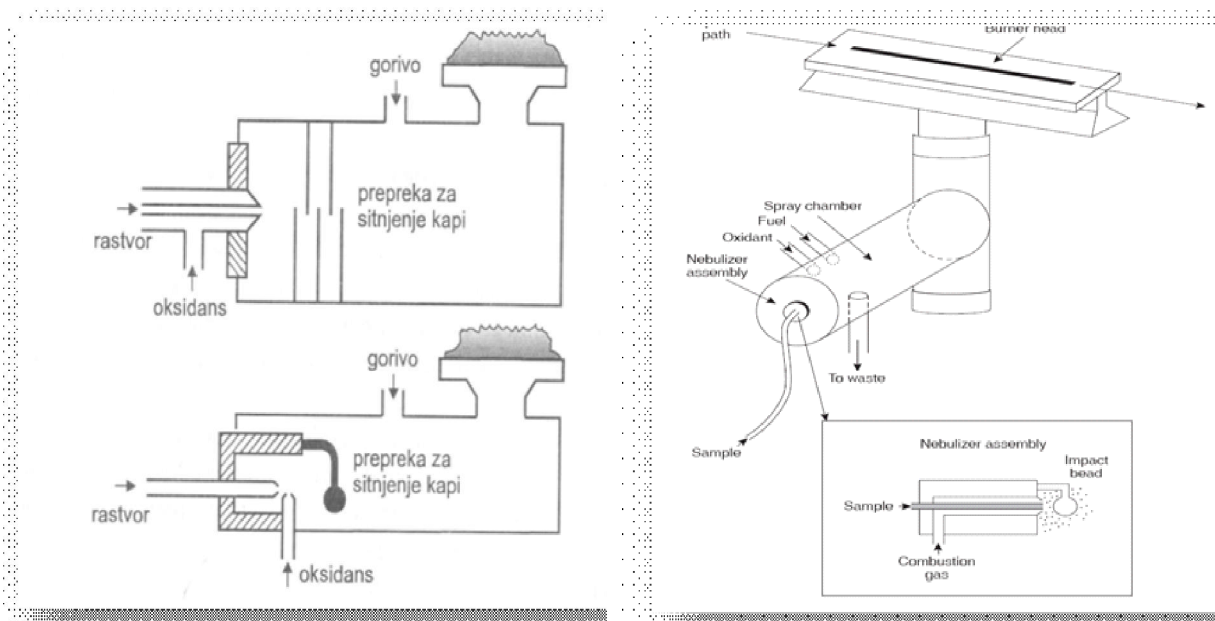
Поред лампи са шупљом катодом користе се и други извори као што су лучне лампе и лампе са безелектродним пражњењем, које се користе у случајевима када је пражњење лампе са шупљом катодом слабо (одређивање As, Se, Те).

Атомска апсорпциона спектрометрија у основи, поред примарног извора зрачења, има: атомизер, монохроматор, детектор и индикаторски уређај (слика 2.22) [69].



Слика 2.22 Шема атомске апсорпционе спектрометрије, [69]

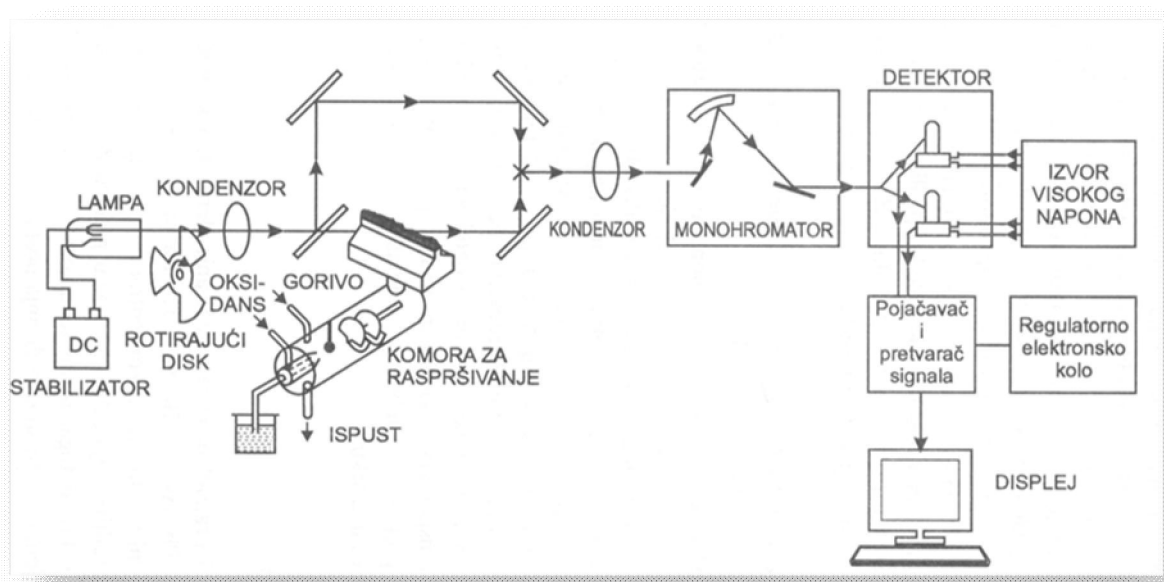
Атомизер без обзира на састав узорка, обезбеђује потпуну атомизацију узорка уз минимално побуђивање атома. Данас се углавном користе два типа атомизера и то: пламени и електротермални атомизери (слика 2.23).



Слика 2.23 Пламени атомизер, [78]

Пламени атомизер атомизује само 0,1 % укупне масе узорка, а максимално 10 % се унесе у пламен. Поред тога за анализу једног елемента потребно је распршити неколико центиметара кубних узорка. Електротермални атомизери представљају мини пећи а ефикасност атомизације је око 100 %, тако да то повећава осетљивост односно смањује границу детекције више од 100 пута. Постоје различите конструкције електротермалних атомизера, најчешће су облика цеви, штапића, кивета, а направљени су од графита превученог пиролизитичким графитом који се загрева помоћу електричне струје. Узорак се ручно или аутоматски поставља у атомизер, где се прво суши на температури од 100 °C неколико секунди, а затим се загревање наставља на 500–1400 °C чиме се разарају органске супстанце а неорганске пиролизују. Дим који настаје разарањем органских супстанци одводи се провођењем струје инертног гаса (Ar) да би се спречило расипање светлости. На крају се узорак термички атомизује на високој температури (3000 °C)[78].

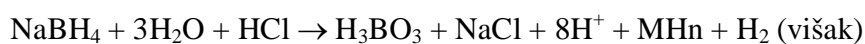
Монохроматор има улогу да издвоји резонантну (анализирану) линију од линија нечистоћа: из катодне лампе, гаса пуниоца, емисије компонената узорка и емисије позадине. За ову сврху се углавном користе спектрофотометри са решетком чија је ширина пропусне траке од 0,1 до 0,2 nm. Као детектор се користи фотомултипликатор а као индикаторски уређај писач или рачунар (слика 2.23) [78,79].



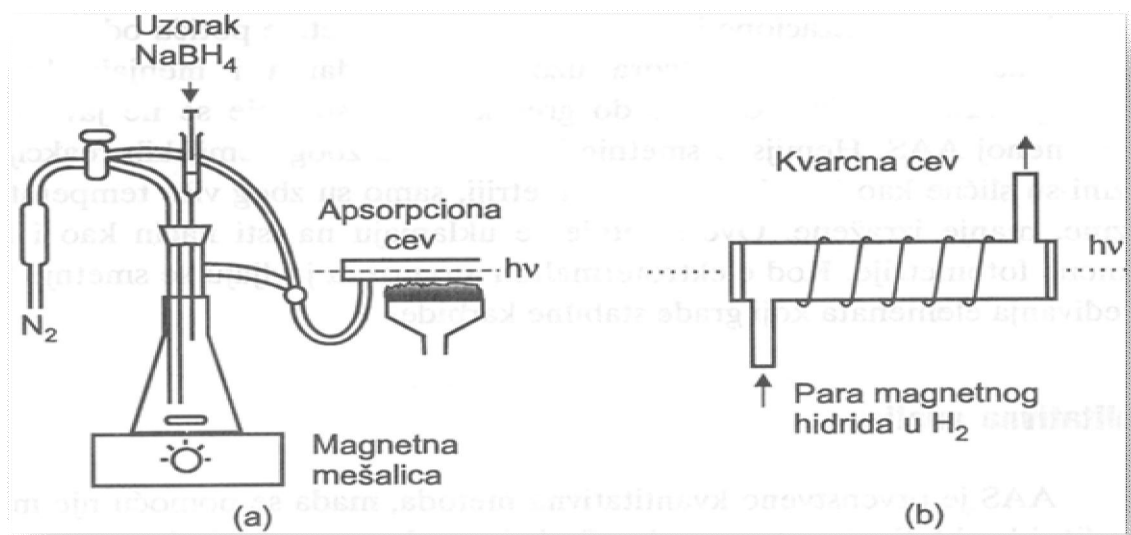
Слика 2.24 Оптичка шема атомске апсорпционе спектрометрије

### Хидридна техника

Хидридна техника је разрађена за одређивање елемената који граде испарљиве хидриде: Ge, Sn, Pb, As, Bi, Se, Te. Ови елементи су веома токсични и у малим концентрацијама, а њихово одређивање са FAAS је мало осетљиво. Хидридном техником поред 100–струког повећања осетљивости одређивања постиже се и издвајање елемената из сложеног матрикса. Хидрид се гради хемијском редукијом, као редукиционо средство највише се користи натријум–борхидрид [80]. Редукија се одвија у киселој средини према следећој једначини:



Предност овог редукиционог средства је: врло брза реакција, може да редукује све поменуте елементе, може се додавати у облику раствора и у облику таблета. Хидрид се скупља и гасном струјом убацује у кварцну цев која се загрева (атолизер). У атолизеру се хидрид разлаже, настаје атомска пара која апсорбује атомско зрачење HCl и мери се апсорпциони сигнал.



Слика 2.25 Апаратура за хидридну технику: загревање цеви а) пламеником, б) електричним путем, [80]

### Техника хладних пара

Техника хладних пара се примењује за одређивање живе у различитим узорцима. Техника се заснива на особини живе да има јако висок напон паре на собној температури и да је пара стабилна. Потребно је Hg(II) или Hg(I) редуковати до метала, а онда пару струјом инертног гаса или ваздуха унети у атомизер. Како се неорганска и органска једињења живе могу селективно редуковати могуће је живу у њима одредити посебно. Слично као и код хидридне технике и овде се дешава одвајање од матрикса узорка и концентровање, тако да се постиже граница детекције вредности Hg [80].

Овом методом се испитивани елементи преводи у атомско стање термичком (пламеном методом, FAAS) или електричном дисоцијацијом (беспламеном методом, ET-AAS).

Као предности FAAS могу се навести: једноставност и брзина рада; прихватљива осетљивост и детектабилност; релативно мале сметње; економичност и једноставна оптимизација. Једна од предности је и проценат искоришћења узорка који износи око 10 %, док код ICP-AES свега 1 % узорка стиже у плазму.

Недостаци FAAS-а су: немогућност симултаних мултиелементних анализа, непогодност квалитативне анализе, мали опсег линеарности и коришћење само течних узорака. На одређивања FAAS техником пре свега утичу: ефикасност распршивања, промена температуре пламена, оксидо-редукциона својства пламена.

Није погодна ни примена континуалног зрачења зато што је оптичка ширина апсорпционе линије мала (полуширина не прелази 0,005 nm), што је 10 пута мање од најмање пропусне ширине монохроматора) а и континуални извори у тако уској спектралној области дају ограничену енергију. Континуално зрачење захтева врло селективне монохроматоре за издвајање потребне таласне дужине [80]. Опсег одређивања методом атомске апсорпционе спектрометрије је од  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  g dm<sup>-3</sup>.



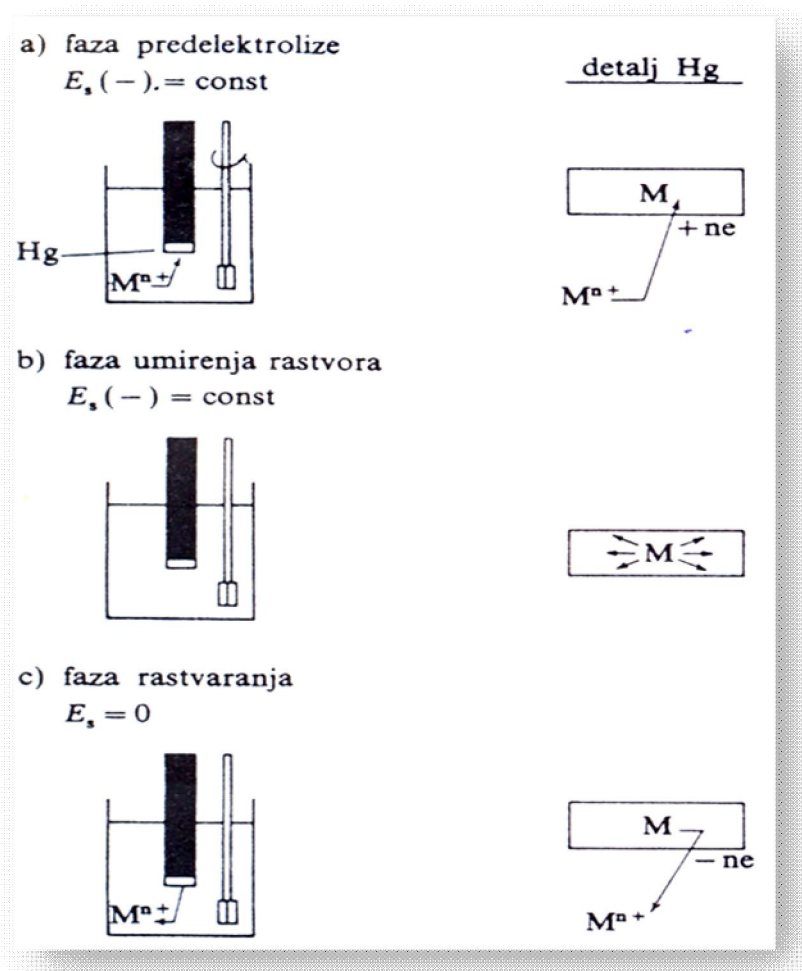
## 2.4.2 Потенциометријска стрипинг анализа

Потенциометријска стрипинг анализа (ПСА), почела је да се развија средином седамдесетих година овог века захваљујући радовима *Daniela Jagnera* и његових сарадника. Први рад из ове области, под називом „Потенциометријска стрипинг анализа” појавио се 1976. године [81]. Радови из почетног периода обухватају проналажења оптималних услова за одређивање тешких метала у модел растворима [82-84]. Са развојем ове технике усавршавала се и инструментација, што је довело до појаве нових модификација ове технике као што су: дериватна и диференцијална ПСА [85,86]. Радови из области практичне примене ПСА најчешће се односе на одређивање олова, кадмијума, цинка, бакра и живе у течним узорцима (отпадне воде, воде већих водених система и морске воде) [87-95]; на одређивање других метала као што су манган у природним водама [97], и бизмута у морској води [97], као и на одређивање бакра, бизмута, антимонона и олова [98]. *Каличанин* и сарадници су приказали методу за одређивање растворљивог олова у стакленој амбалажи која се користи у прехранбеној и фармацеутској индустрији [99–101]. Резултати одређивања садржаја излученог олова и кадмијума из денталних протетичких материјала и зуба применом ПСА [102–104], су показали сагласност са добијеним резултатима у литератури. Захваљујући развоју ПСА [81–83], стрипинг техника је постала мање зависна од утицаја органских супстанци што је омогућило одређивање метала у винима [105]. *Guo Nan Chen* и сарадници [106], су одређивали олово, кадмијум и цинк у стоним и пенушавим винима применом ПСА. Метода се показала брза и прецизна са стандардном девијацијом мањом од 6 %. Резултати одређивања цинка, кадмијума, олова и бакра применом ПСА у пет белих и пет црвених вина са простора бивше Југославије су показали следеће: садржаји цинка, кадмијума, олова и бакра у опсегу од 0,16–0,79; 0,010–0,045; 0,13–0,27 и 0,10–0,46 mg dm<sup>-3</sup> су били нижи од дозвољених. Кадмијум, олово и бакар су одређивани директно, док је цинк одређиван после потпуног разлагања узорака вина [107]. Одређивање олова применом ПСА у различитим узорцима сирћета [108], је захтевало примену методе стандардног додатка при чему је релативна стандардна девијација била 7,2 %. *Сутуровић* и *Марјановић* су применом ПСА одређивали бакар [109] и олово [110] у уљу. Трагови бакра у сировим уљима одређивани су након дефинисања оптималних услова

одређивања, а добијени резултати су показали високу вредност повратног теста (98–101 %), уз коефицијент варијације од око 6 %. У циљу оптимизације услова ПСА за одтређивање олова [110] у припремљеним узорцима уља испитан је и дефинисан утицај већег броја фактора анализе. У раду је примењена модификација ПСА са кисеоником као оксидансом и дифузионим преносом масе током аналитичког корака. Садржај олова у испитиваним узорцима одређиван је методом стандардног додатка. Количине које су одређиване кретале су се у интервалу од 0,020–0,035 mg/kg. Добијени резултати су имали вредност повратног теста од 97–99 %, уз коефицијент варијације од око 7 %. ПСА са кисеоником као оксидансом успешно је примењивана за одређивање трагова олова у брашну уз предходно дефинисан поступак припреме узорака брашна и оптимизације услова ПСА [111]. Метода је примењивана на већем броју узорака различитих произвођача, а исправност методе је проверена повратним тестом, уз репродуктивност одређивања од око 7,7 % изражено као коефицијент варијације. Садржај кадмијума, олова и бакра у цветовима камилице одређиван је применом ПСА са кисеоником као оксидансом, након дигестије узорака са смешом нитратне и перхлорне киселине [112]. Цинк, кадмијум и олово у узорцима раствореног меда одређивани су директно из узорака применом ПСА са проточном ћелијом [113]. *Lara La Pera* и сарадници су применили деривативну ПСА за одређивање кадмијума, бакра, олова и цинка у есенцијалним уљима цитруса: лимун, мандарина, слатка поморанца и у етеричним уљима бергамонт поморанце [114]. Значајни су још радови *Jagnera* и сарадника из области медицине [115,116], у урину и другим биолошким материјалима [117–119]. На основу изложеног прегледа примене ПСА за одређивање трагова тешких метала, јасно је да се ради о осетљивој и једноставној техници, и када се ради о различитим узорцима биолошког материјала, што због комплексности матрикса није увек једноставно.

Потенциометријска стрипинг анализа припада групи електроаналитичких техника [74,81]. Базира се на примени физичко–хемијских закона и изводи се сукцесивно у два корака, I: у првом кораку долази до прикупљања, концентрисања (редукције) испитиваног материјала на површини радне електроде (која је стационарна). Овај корак се изводи уз контролисане хидродинамичке услове и током тачно одређеног времена, II: други корак се одвија тек након мировања раствора (потребног за обезбеђивање

дифузионог преноса масе) и представља процес растварања, оксидације (скидања) издвојеног анализата. На слици 2.26 приказана је шема процеса ПСА, који се одвијају на танкослојној живиној електроди [77]. Растварање издвојеног анализата може бити последица: промене потенцијала радне електроде (анодна или катодна стрипинг волтаметрија) и дејства неког оксидационог средства (кисеоника) (потенциометријска стрипинг анализа). Сигнал одзива је у облику функционалне зависности струје од потенцијала (анодна или катодна стрипинг волтаметрија), или потенцијала од времена (потенциометријска стрипинг анализа), и садржи у себи податке о квалитету и квантитатету одређиване супстанце [77].



Слика 2.26 Шематски приказ процеса потенциометријске стрипинг анализе, [77]

### 2.4.2.1 Процес концентрисања (редукције)

Овај процес се одвија као електролиза испитиваног раствора при константном потенцијалу радне електроде, изводи се у условима мешања раствора током којег се на (у) радној електроди концентрише (редукује–депонује) испитивани материјал у облику филма. У аналитичкој пракси овај поступак се најчешће изводи при константном негативном потенцијалу. По емпиријском правилу потенцијал је 300–400 mV негативнији од поларографског полуталасног потенцијала одређиваног метала [71], довољно негативан да дође до појаве граничне вредности дифузионе струје за одређени метални јон. При истовременом одређивању већег броја метала потенцијал се одабира тако да буде негативнији од потенцијала разлагања елемента са најнижим поларографским полуталасним потенцијалом. Гранични негативни потенцијал који се може применити одређен је врстом електродног материјала и киселости испитиваног раствора у односу на засићену каломелову электроду (ЗКЕ). Са смањењем вредности рН гранични негативни потенцијал се смањује због редукције водоникових јона који се на површини радне електроде издвајају у виду мехурића гаса смањујући површину електроде, неконтролисано је мењају, а код танкослојних електрода и разарају. У оваквим случајевима су аналитички подаци нерепродуктивни, или се немогу добити [120]. Подешавањем киселости раствора и одабирањем потенцијала изводи се селективно одређивање метала што је од нарочитог значаја за оне елементе који граде интерметална једињења на електроди (цинк и бакар).

Концентрисање (редукција) се може приказати као кулонометријски процес (процес електролизе) при константном потенцијалу радне електроде, *Linganeovom* функцијом [122].

$$i_t = i_0 \cdot e^{-kt} \quad 1.1.$$

где је:  $i_t$  вредност струје у времену  $t$ ;  $i_0$  почетна вредност струје;  $k$  константа брзине електролизе. Константа брзине зависи од следећих фактора:

$$k = \frac{A}{V} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot D \quad 1.2.$$

где је:  $A$  површина радне електроде ( $\text{cm}^2$ );  $V$  запремина раствора ( $\text{cm}^3$ );  $D$  дифузиони коефицијенат анализата ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );  $\delta$  дебљина дифузионог слоја ( $\text{cm}$ ).

Са повећањем константе брзине смањује се потребно време за концентрисање одређене количине испитиване супстанце из раствора. За одређене експерименталне услове рада, величине ( $A$ ,  $V$ ,  $D$ ) су константе, тако да се константа брзине може повећати једино смањењем дебљине дифузионог слоја, што се до одређене границе може постићи повећањем брзине мешања раствора. Велике брзине мешања доводе до турбуленције и издвајања мехурића ваздуха који се задржавају на површини електроде ометајући процес редукције. Струја у било ком тренутку концентрисања је пропорционална концентрацији елемента у раствору, а однос  $i_t/i_0$  представља степен ефикасности концентрисања. У било ком моменту концентрисања струја се може приказати следећим изразом [122].

$$i_t = n \cdot F \cdot \frac{dN}{dT} \quad 1.3.$$

где је:  $n$  број размењених електрона,  $F$  Фарадејева константа,  $dN/dt$  број молова који реагују на електроди у јединици времена. Према I *Fickovom* закону дифузије број молова који реагују на електроди у јединици времена је:

$$\frac{dN}{dT} = D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad 1.4.$$

где је:  $dc/dx$  концентрациони градијент на површини електроде,  $D$  дифузиони коефицијенат,  $A$  површина електроде. Заменом израза 1.4. у једначини 1.3. добија се израз за струју у било ком моменту редукције.

$$i_t = n \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad 1.5.$$

Како је концентрациони градијент у функцији концентрације супстанце у раствору, током концентрисања ће доћи до његовог смањења, а самим тим и до смањења струје  $i_t$ . У условима доброг мешања раствора, дифузија се одвија кроз релативно танак дифузиони слој у којем је концентрација супстанце приближно линерна функција растојања од електроде, (важи апроксимација):

$$\frac{dc}{dx} = \frac{C-C_0}{\delta} \quad 1.6.$$

где је:  $C$  концентрација супстанце у раствору,  $C_0$  концентрација оксидованог облика супстанце на електроди ( $x=0$ ),  $\delta$  дебљина дифузионог слоја.

Из наведених услова, следи да је:

$$i_t \cong n \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{C-C_0}{\delta} \quad 1.7.$$

Ако су остали услови константни, током електродне реакције  $C_0$  се смањује, а разлика  $C-C_0$  се повећава са порастом електродног потенцијала. То је разлог нагом порасту струје када потенцијал електроде достигне вредност потенцијала разлагања. Са порастом потенцијала све већа количина супстанце реагује на електроди, тако да концентрација  $C_0$  тежи некој минималној вредности, а струја има тенденцију пораста до граничне, мање или више константне вредности. Електродни потенцијал се неће битно повећати у односу на потенцијал разлагања пре него што концентрација  $C_0$  достигне минималну вредност, тако да се она може занемарити. Под тим условом израз за струју  $i_t$  се може написати као:

$$i_t = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot A \cdot C}{\delta} \quad 1.8.$$

одакле се може уочити директна пропорционалност струје и концентрације супстанце у раствору. У условима уравнотежене дифузије, током одређеног времена, број молова супстанце који реагује на електроди је једнак броју молова супстанце који дифундују из раствора у дифузиони слој. Може се написати да је:

$$n = C \cdot V \quad 1.9.$$

где је:  $n$  број молова супстанце,  $V$  укупна запремина раствора,  $C$  концентрација супстанце у раствору. На основу наведеног једначина 1.3. постаје:

$$i_t = n \cdot F \cdot V \cdot \frac{dC}{dt} \quad 1.10.$$

Изједначењем добијене релације са изразом 1.8. добија се

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{D \cdot A \cdot C}{V \cdot \delta} \quad 1.11.$$

Знак минус у изразу указује на смањене концентрације, а интегралом од нултог времена па до времена  $t$ , израз 1.11. постаје:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -\frac{D \cdot A \cdot t}{V \cdot \delta} \quad 1.12.$$

односно:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\frac{D \cdot A \cdot t}{V \cdot \delta}} \quad 1.12a.$$

где је:  $C_0$  почетна концентрација при нултом времену.

С обзиром на директну зависност струје и концентрације супстанце, онда је:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-\frac{D \cdot A \cdot t}{V \cdot \delta}} \quad 1.13.$$

односно:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-kt} \quad 1.14.$$

што одговара основној *Linganeovoj* функцији приказаној изразом 1.1.

Оптимизација односа запремине раствора, као и односа површине и запремине електроде је врло значајна за осетљивост одређивања. Однос површине и запремине радне електроде треба да је што већи [120,122]. С обзиром да се ПСА изводи као релативна метода (метода стандардног додатка), веома је битно да се услови концентрисања у оквиру једне серије одређивања одржавају непромењеним. Свакако да су најбитнији време концентрисања, начин и брзина мешања, рН и температура. Утицај температуре на константу брзине пределектролизе је двојак. Повишењем температуре смањује се вискозитет раствора, што доводи до смањења дебљине дифузионог слоја и повећања константе концентрисања. Пораст температуре утиче и на повећање дифузионог коефицијента (2 % по °C), што убрзава процес концентрисања, који је најефикаснији на температури од 22±2 °C [120,122].

Повећањем брзине мешања раствора, до границе турбуленције, значајно се може повећати ефикасност концентрисања јер се смањује дебљина дифузионог слоја. Потенцијал радне електроде треба да је 300–400 mV негативнији од потенцијала

растварања испитиваног елемента, односно ако их има више, од потенцијала растварања елемента са најнижим редокс потенцијалом. Услов за хомогенизацију амалгама и дифузиони пренос масе ствара се након редукције металних јона са прекидом мешања раствора при чему радна електрода и даље остаје на задатом потенцијалу (15–30 s). Са прекидом контроле потенцијала долази до оксидације прикупљене количине метала кисеоником из раствора. Метали се оксидују по растућим редокс потенцијалима и враћају у раствор. Зависност потенцијала оксидације (растварања) од времена оксидације је аналитички сигнал који се прати. Величина тог сигнала зависи од концентрације метала у електроди. Потенцијал радне електроде практично се не мења док се сва количина прикупљеног елемента не оксидује. По оксидацији једног елемента потенцијал радне електроде расте до карактеристичног потенцијала при којем се одвија оксидација наредног елемента [77,120]. Укупан садржај метала ( $C_u$ ,  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ), потенциометријском стрипинг анализом се одређује на основу следеће једначине:

$$C_u = \frac{V_s \cdot C_s \cdot \tau_1 \cdot (V_u + V_e)}{V_u \cdot \tau_2 \cdot (V_u + V_e + S_v) - V_u \cdot \tau_1 \cdot (V_u + V_e)}$$

где је:  $C_u$  садржај елемента у узорку ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ ),  $C_s$  садржај елемента у стандардном раствору ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ ),  $\tau_1$  време оксидације метала пре додавања стандарда (s) или дужина платоа пре додавања стандарда,  $\tau_2$  време оксидације метала после додавања стандарда (s),  $V_u$  запремина узорка ( $\text{cm}^3$ ),  $V_e$  запремина електролита ( $\text{cm}^3$ ),  $V_s$  запремина додатог стандарда ( $\text{cm}^3$ ),  $S_v$  збир свих додатих запремина стандардних раствора ( $\text{cm}^3$ ) [123]. А примена методе захтева високу чистоћу растварача, посуђа, хемикалија, стандарда [124].

#### 2.4.2.2 Процес растварања (оксидације)

Процес растварања односно оксидације издвојеног материјала карактерише сигнал зависности потенцијала радне електроде од времена ПСА, који даје одговарајуће квалитативне и квантитативне карактеристике испитиваног система. За процес растварања је веома важан однос тог сигнала ткз. аналитичког, и сигнала сметњи јер од тог односа зависи граница осетљивости методе. Капацитетна (кондензаторска) струја, чији је узрок настајања електрични двослој на површини радне електроде, представља

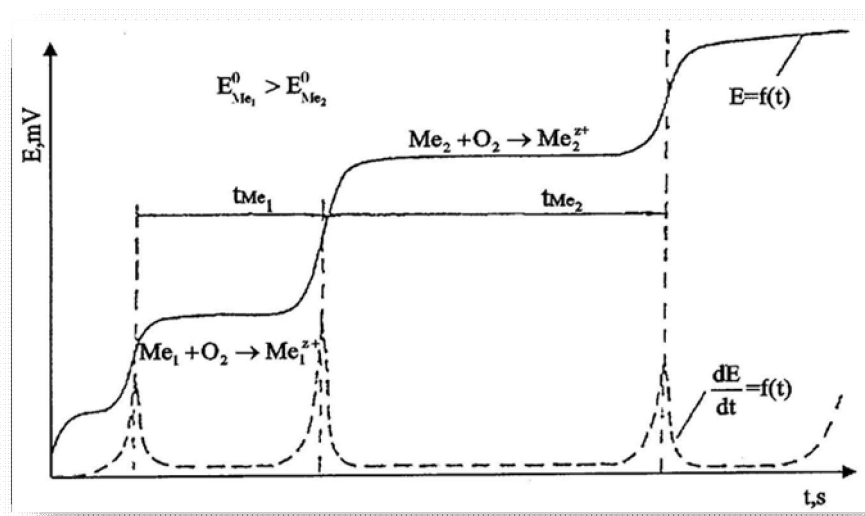


неизбежан извор сигнала сметњи [125,126]. Фаза концентрисања и примена танкослојне живине радне електроде у ПСА, знатно утиче на смањење капацитетне струје према изразу [127].

$$-i_c = A \cdot C_d \cdot \frac{dE}{dt}$$

где је:  $A$  површина радне електроде,  $C_d$  диференцијални капацитет двослоја.

Растварање издвојеног материјала на електроди одвија се дејством неког оксидационог средства. Као оксидационо средство за одређивање метала мање племенитих од живе користи се растворени кисеоник, док се за одређивање живе, сребра, злата и других племенитих метала користи раствор перманганата или бихромата. У случају да се као оксиданс не користи кисеоник потребно је да се испитивани раствор деаерира што повећава осетљивост методе за један ред величине ( $1 \mu\text{g dm}^{-3}$ ), у односу на технику где се кисеоник користи као оксиданс, што нема великог значаја јер деаерација знатно продужује и компликује анализу. Оксидација–растварање депонованог материјала у оквиру ПСА се најчешће изводи помоћу кисеоника [120] након фазе умирења (неопходне ради стварања услова дифузије и хомогенизације амалгама). Приликом растварања материјала са електроде региструје се крива зависности промене потенцијала од времена (слика 2.27) [77] при услову да је струја константна или да не протиче кроз систем. Растојање између два суседна пика ове криве одговара времену оксидације одређиваног метала. Време потребно да се материјал прикупљен на електроди оксидује зависи од његове количине у медијуму електроде, односно од почетне концентрације у раствору. Између времена оксидације и количине депонованих метала постоји линеарна зависнос типа  $y=kx+n$ , па се (примера ради) потребно време за оксидацију олова излученог из протетичких материјала рачуна као:  $t_{\text{ок}}=0,4597+0,0272 \cdot c_{\text{Pb}}$  за садржаје од  $3-20 \mu\text{g dm}^{-3}$ , а време оксидације кадмијума као:  $t_{\text{ок}}=0,2168+0,0329 \cdot c_{\text{Cd}}$ , за садржаје од  $0,5-5 \mu\text{g dm}^{-3}$  [102].



Слика 2.27 Зависност потенцијала оксидације од времена оксидације метала, [77]

При оксидацији издвојеног материјала радна електрода, након фазе мировања, се не налази под напоном који је био задат при редукцији па услед оксидационог дејства кисеоника њен потенцијал расте и тенденцију пораста има све док се не изједначи са потенцијалом разлагања најнегативнијег издвојеног метала. Након постизања те вредности потенцијал остаје непромењен све док кисеоник у потпуности не оксидује метал са најмањим редокс, односно поларографским полуталасним потенцијалом. Затим долази до наглог пораста потенцијала све док се не постигне потенцијал разлагања наредног (позитивнијег) метала. Оног момента када се са електроде издвоји најпозитивнији метал потенцијал радне електроде расте до неке граничне вредности, која је у функцији рН раствора, а затим остаје непромењен (око +0,1 V, ЗКЕ), што представља индикацију завршетка процеса оксидације.

### 2.4.2.3 Радна електрода у потенциометријској стрипинг анализи

Радна електрода има двојаку функцију у оквиру ПСА, у процесу редукције представља подлогу за издвајање, а у процесу оксидације служи за мерење излазног сигнала. Особине везане за површину и облик радне електроде морају бити константене па се за ПСА најчешће користе стационарне електроде (живине или чврсте). Наднапон издвајања водоника на живи је веома висок, тако да живине електроде пружају велике могућности избора негативних потенцијала. Највећа осетљивост се постиже применом танкослојне

живине електроде због великог односа њене површине и запремине (дебљина живиног филма се креће и до 10 nm) [128]. Мала дебљина живиног слоја доприноси брзој хомогенизацији редукованих метала, а убрзање процеса растварања и раздвајања омогућава позадинска дифузија која настаје захваљујући близини инертног носача. Слој живе на инертном носачу наноси се електролитичким путем, редукцијом живе (II) јона у киселој средини ( $\text{pH} < 2$ ) на два начина [77,120,123]:

- I) Наношењем живе из посебно припремљеног раствора њене соли (нитрата, хлорида) при потенцијалу од  $-0,2 \text{ V}$  (ZKE).
- II) Додавањем раствора живе директно у испитивани узорак, при чему се издвајање филма одвија на потенцијалу који ће се применити за редукцију у самом поступку одређивања.

Да би се обезбедила већа хомогеност слоја живе, препоручује се наношење у неколико циклуса (редукција–оксидација) [123]. Други поступак је једноставнији, не захтева измену раствора, прање и сушење електрода. Недостатак му је што се приликом наношења живе не издвоји целокупна количина живиних јона, тај остатак у наредним процесима редукције узрокује промену дебљине живиног филма што изазива скраћење стрипинг платоа. Код оба начина формирања слоја живе је битно да се припремљена електрода не оставља дуже време у раствору живиних јона, ако није под напоном и ако су присутни хлоридни јони. Разлог томе је стварање каломела на површини електроде и постепеног растварања живиног филма [123]. За формирање танкослојне живине електроде раније се као инертни носач користила платина, сребро и графит [129], а у задње време се најчешће употребљава стакласти угљеник [130,131].

Танкослојне живине електроде могу имати нерепродуктивност и нестабилност површине као последица неуједначености живиног филма и тешкоћа у очувању његове активне површине. Ови недостаци су најмање изражени код електрода које као инертни носач имају стакласти угљеник. Електроде од стакластог угљеника се данас највише користе у стрипинг анализи, нарочито као инертни носач танкослојних живиних електрода. Не захтевају никакав предтретман осим повременог полирања пастом алуминијум оксида. Стакласти угљеник спада у групу полимерних угљеника који се добијају пиролизом органских полимера (фенолне смоле, целулоза, поливинилхлорид). Веома је компактан,

изузетно тврд (4–5 по Mohs–u) и има делимичну структуру дијаманта [131]. Површина попречног пресека му је глатка и сјајна, налик на стакло. Поступак добијања стакластог угљеника је веома сложен и дуготрајан технолошки процес, а може да буде различит у зависности од примењене атмосфере, притиска и режима пораста температуре. Основни кораци у процесу добијања стакластог угљеника су [131]: предгревање фенолне смоле у струји азота, при температури од 300–330 °C; ситњење добијеног производ; формирање жељеног облика на собној температури и притиску од око 350 МПа; синтеровање компактног материјала до температуре предгревања у струји азота и под притиском од око  $10^5$  Pa; пиролиза синтерованог производа у струји азота и при брзини загревања од  $1\text{--}5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  до 800 °C и  $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  до једне недеље. Тврдоћа стакластог угљеника битно зависи од термичког третмана током пиролизе и достиже свој максимум при температури од 1500 °C [130]. Порозност му је и до два реда величине мања од порозности различитих врста графита. Стакласти угљеник остаје не промењен чак и до температуре од 4000 °C (неоксидациона средина), а његова густина је мања од густине осталих ватросталних материјала ( $1,5\text{ g cm}^{-3}$ ) [130]. Хемијски је веома инертан, има веома малу пропустљивост за течност и гасове и сасвим задовољавајућу електричну проводљивост. Електрична проводљивост стакластог угљеника зависи од температурног третмана током пиролизе. Највећа је код узорака који су формиран на 1500 °C и углавном остаје непромењена и на вишим температурама обраде [130].

#### 2.4.2.4 Предности и сметње потенциометријске стрипинг анализе

Предности потенциометријске стрипинг анализе су [77,120]:

- ✚ Тачно мерење времена, потенцијала, напона.
- ✚ Механизам преноса масе за време редукције метала је исти са оним који се одвија у процесу оксидације, чиме се елиминишу (поништавају) утицаји супстанци које ометају транспорт масе (протеини). Исти механизам преноса масе у оба процеса ПСА омогућује и делимичну компензацију промене површине радне електроде на вредност добијених сигнала пре и после додавања стандардног додатка.
- ✚ ПСА има примену у анализи узорака са различитим концентрацијама метала. Ако се у процесу оксидације растварају два елемента од којих је један са нижим редокс потенцијалом и знатно већом концентрацијом, приликом растварања

елемента мање концентрације неће доћи до смањења осетљивости његовог одређивања. Разлог томе је што се потенцијал радне електроде неће повећати све док се концентрованији амалгам потпуно не раствори, узимајући у обзир услове експеримената, јер времена оксидације краћа од 1 секунде не могу да се региструју помоћу писача, а при временима дужим од 60 секунди пренос масе се не одвија само дифузијом

- ✚ ПСА има примену и у анализи органских раствора захваљујући томе што у процесу растварања не долази до протицања струје [84].
- ✚ ПСА се може изводити у присуству итерферирајућих растворених реверсних редокс парова [86].
- ✚ У већини случајева ПСА се изводи као техника у којој се кисеоник користи као оксидационо средство, тако да деаерација узорака није потребна.
- ✚ Ниска цена инструментације у поређењу са другим електроаналитичким техникама.

Најчешће сметње које се јављају у стрипинг анализи могу се сврстати у три групе:

- I. Сметње услед интерференције интерметалних једињења
- II. Сметње услед преклапања сигнала одзива
- III. Сметње изазване присуством неких супстанци у раствору

I. Интерметална једињења настају на електродама током процеса редукције због велике промене у концентрацији метала током депозиције и стварања амалгама. Једно од најчешћих интерметалних једињења је једињење цинка и бакра које може да се гради и у односу 1:1 [121]. II. Сметње услед преклапања сигнала су последице истог или сличног потенцијала разлагања метала који се одређују и ретко се јављају код ПСА. Појава ових сметњи је чешћа код анодне стрипинг волтаметрије. III. Веће концентрације водених раствора протеина могу утицати на механизам преноса масе. Једини начин да се елиминишу ове сметње је примена поступка влажног или сувог спаљивања [132,133].

Приликом примене ПСА због истоветног преноса масе у фази редукције и оксидације, за уклањање сметњи је довољан додаток алкохолног раствора *Tritona X-100* или се дејство примеса најчешће уклања ниским рН вредностима узорака (0–2) [116].

## 3 ЕСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

### 3.1 ПОСТАВКА ЕКСПЕРИМЕНТА

#### Хемикалије и реагенси

Сви раствори коришћени за извођење експерименталног дела овог рада су припремани од хемикалија велике чистоће (*suprapur*) произвођача Merck, D-6100 Darmstadt, Germany. Раствори су чувани у полиетиленским боцама. За припремање свих раствора, испирање чаша и електрода, и осталог лабораторијског посуђа, коришћена је дејонизована вода. Основни стандардни раствори припремани су од стандарда олова, кадмијума, цинка и живе ( $1,000 \text{ g dm}^{-3}$ ). Радни стандардни раствори припремани су од основних стандардних раствора концентрације: стандард Pb,  $R_1=90000 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ , стандард Zn,  $R_1=75000 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ , стандард Cd,  $R_1=65000 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ . Поред стандардних, коришћени су и раствори: калијум хлорида ( $\text{KCl}$ ,  $R_{\text{KCl}}=3,50 \text{ mol dm}^{-3}$ ), хлоридне киселине ( $\text{HCl}$ , 30 %), нитратне киселине ( $\text{HNO}_3$ , 65 %), ацетона ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 99,5 %).

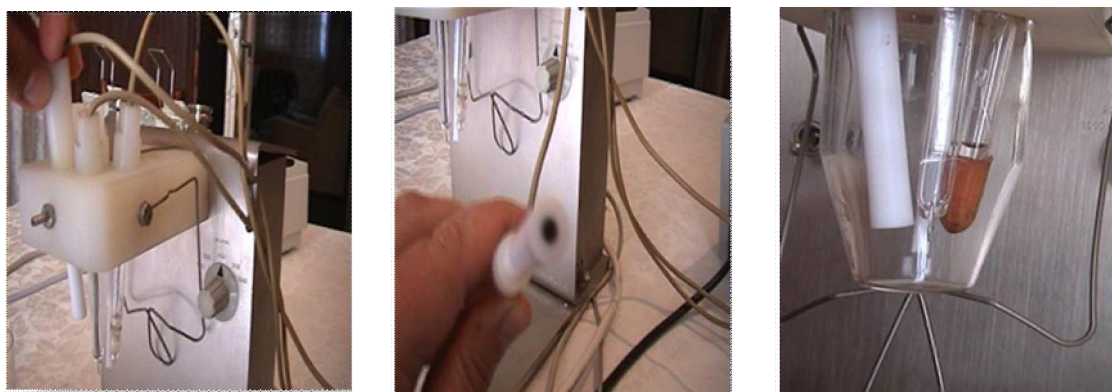
#### Апаратура, инструменти и прибор

Испитивања у оквиру овог рада изведена су на уређају за потенциометријску стрипинг анализу, Стрипинг анализатору М1 (слика 3.1), конструисаном на одељењу за инструменталне методе Технолошког факултета у Новом Саду, у сарадњи са предузећем за пројектовање и производњу електронске опреме „Symmetry“, Лесковац.



Слика 3.1 Стрипинг анализатор М1

Систем за потенциометријску стрипинг анализу састоји се из: микрорачунара, дела за напајање, писача и основног (процесног) дела (слика 3.2). Основни део представља троелектродни системом кога чине: радна, референтна и помоћна електрода. Карактеристика основног дела је да кроз референтну электроду не протиче струја,  $i \approx 0$ . Карактерише га велика стабилност функција, непромењених током интензивне експлоатације и за њега је повезан писач. Део за напајање обезбеђује улазне напоне и омогућује репродуктивно саопштавање и контролу брзине мешања у процесном делу. Овај систем поседује могућност саопштавања потенцијала за редукцију у интервалу од  $+2 \text{ V}$  до  $-2 \text{ V}$ , као и могућност снимања потенциометријске криве за појединачна или истовремена одређивања.



Слика 3.2 Апаратура за потенциометријску стрипинг анализу:  
електроде и мешалица

**Радна електрода** је од стакластог угљеника постављеног у цилиндру од тefлона ( $d=8 \text{ mm}$ ). Равна кружна површина стакластог угљеника ( $d=3 \text{ mm}$ ) представља активну површину електроде, али се она као таква користи једино при одређивању живе и неких племенитих метала. У осталим одређивањима она представља инертни носач за неку од танкослојних електрода (живе, злата), које се формирају електролитичким путем.

**Помоћна електрода** је од платине, облика жице ( $d=0,7 \text{ mm}$ ), чистоће 99,99 %, затопљена у стакленој цеви ( $d=7 \text{ mm}$ ).

**Референтна електрода** је сребро–среброхлоридна електрода ( $3,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ag/AgCl}$ ). Жица од сребра ( $d=0,5 \text{ mm}$ ), чистоће 99,99 %, затопљена у стакленој цеви ( $d=7 \text{ mm}$ ). У горњем

делу цеви је отвор за пуњење електролитом ( $3,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ ) заштићен силиконским прстеном. Да би се обезбедио исправан рад референтне електроде потребно је да:

- ниво електролита буде изнад нивоа испитиваног раствора,
- електрода буде изван раствора када се не изводи анализа,
- електрода буде заштићена гуменом капом и празном процесном чашом.

Мешање раствора се остварује штапним тефлонским мешачем у опсегу од  $1000$  до  $6000 \text{ min}^{-1}$ . За додавање стандарда коришћене су микро-пипете са променљивом запремином, од  $0,10 (\pm 0,05)$  до  $200 (\pm 1) \mu\text{l}$ , произвођача Viihit, Helsinki, Finska (слика 3.3).



Слика 3.3 Микропипете са променљивом запремином



### 3.2 УСЛОВИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКОГ СТРИПИНГ ОДРЕЂИВАЊА ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА

Услови потенциометријског стрипинг одређивање олова, кадмијума и цинка утврђени су током предходног испитивања [134]. Утврђени су услови формирања радне електроде и оптимални радни параметри: време редукције испитиваних метала, брзина мешања раствора, рН, потенцијали редукције.

#### Поступак формирања радне електроде

Радна електрода је најосетљивији и најбитнији део система за потенциометријску стрипинг анализу. Као радна електрода је коришћена стационарна, диск електрода од стакластог угљеника на чијој је површини наносен слој елементарне живе. Пре наношења слоја живе површина стакластог угљеника је припремана полирањем. Интензитет полирања зависио је од дужине стајања електроде између две употребе. Полирање је извођено помоћу водене суспензије алуминијум оксида на филцаној тканини, при чему је суспензија постепено разблаживана. Након тога, површина стакластог угљеника је добро испирана бидестилованом водом, а у случају дужег полирања коришћено је ултразвучно купатило. Добро исполирана површина стакластог угљеника рефлектује светлост попут огледала и врло је хидрофобна. Наношење живе врши се електролитичким путем из раствора живе(II) јона при константној струји од  $-49,9 \mu\text{A}$  и времену електролизе од 240 s [120,123]. Раствор живе(II) јона је припреман од стандардног раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  у  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  раствору  $\text{HNO}_3$ ,  $R_0=1000 \text{ mg dm}^{-3}$ , тако што је додавано  $2 \text{ cm}^3$  стандардног раствора у посуду за анализу и још  $20 \text{ cm}^3$  дејонизоване воде.

Формирање електроде од танког слоја живе вршено је из киселих раствора, рН 1,60. За подешавање вредности рН коришћена је концентрована хлоридна киселина ( $50 \mu\text{l}$ ). Укупна количина јона живе из раствора се не редукује на стакластом угљенику, искоришћење је око 10 % [135]. Формирана радна електрода је коришћена за више анализа у оквиру једног узорка, а за анализу сваког наредног узорка радна електрода је формирана поново на већ описан начин. За поновно формирање електроде довољно је филтер

папиром, навлаженим дејонизованом водом, скинути слој живе са њене површине, испрати ацетоном и неколико пута дејонизованом водом [136].

Са површине слоја издвојене живе се не уклања кап воде која се на њој задржава због заштите од могуће контаминације и евентуалног механичког оштећења. Радна електрода се не оставља дуже у узорку без саопштеног потенцијала због могуће оксидације формираног слоја живе, а ни у раствору живе који се користи за њено формирање због могућег формирања каломела. При наношењу слоја живе раствор је мешан брзином од  $4000 \text{ min}^{-1}$ . Мешање растора се врши због ефикаснијег преноса масе. При формирању слоја живе и при извођењу анализа, електроде су биле уроњене у раствор тако да је ниво електролита у референтној електроди био изнад нивоа раствора.

#### Радни параметри и поступци за одређивање метала

Радни параметри и поступци за одређивања метала утврђени су прелиминарним испитивањима коришћењем модел раствора [134]. Модел раствори су припремани директно у чаши за електролитичка мерења, запремине  $50 \text{ cm}^3$ , додавањем  $20 \text{ cm}^3$  дејонизоване воде и радних стандардних раствора запремине од 0,5 до  $200 \mu\text{l}$ . Стандарди су додавани помоћу микропипета са променљивом запремином: од  $0,10 \pm 0,05 \mu\text{l}$  и од  $200 \pm 1 \mu\text{l}$ .

#### Радни параметри за одређивање олова

Одређивање непознатог садржаја олова из раствора вршено је електролитички као редукционо–оксидациони процес. Разлика потенцијала између радне и референтне електроде при редукцији олова била је  $-0,994 \text{ V}$ , а процес редукције се одвијао из јако киселих раствора ( $\text{pH}=1,6$ ). После редукције и фазе мировања целокупна количина редукованог олова, оксидацијом помоћу кисеоника, се враћа у раствор при потенцијалу оксидације од  $-0,150 \text{ V}$  [77,120]. Остали параметри за одређивање олова у границама аналитичке тачности били су: време електролизе  $300 \text{ s}$ , време паузе (време умирења раствора)  $15 \text{ s}$ , брзина мешања раствора, у трајању од  $5 \text{ s}$ ,  $4000 \text{ min}^{-1}$  [134]. Укупан садржај олова у раствору одређиван је методом стандардног додатка [77,120,131].

### Радни параметри за одређивање кадмијума

Садржај кадмијума одређиван је електролитички из раствора за рН од 1,6 [134]. Кадмијум је издвајан на радној електроди при разлици потенцијала између радне и референтне електроде од  $-1,106\text{ V}$ . Вредност од  $0,100\text{ V}$  представља завршни потенцијал електролизе кадмијума [120,134], при којој се вршило оксидовање предходно редукованог кадмијума. Испитивања су показала да је за процес редукције и оксидације кадмијума потребно и довољно време од 300 s. За потпуну хомогенизацију кадмијума у амалгаму требало је 15 s (фаза мировања) након чега се кадмијум враћа у раствор. За што бољи пренос масе, раствор је мешан брзином од  $4000\text{ min}^{-1}$ , која се показала оптималном [120,134]. Укупан садржај кадмијума одређиван је методом стандардног додатка.

### Радни параметри за одређивање цинка

Одређивање цинка, као и олова и кадмијума, вршено је на танкослојној живиној електроди електролитичким поступком при потенцијалу од  $-1,035\text{ V}$ , и завршном потенцијалу од  $-0,490\text{ V}$ , времену електролизе 300 s, времену мешања 5 s, времену паузе 15 s и брзини мешања раствора од  $4000\text{ min}^{-1}$  [134]. Укупан садржај цинка одређиван је методом стандардног додатка стандарда, а најтачније вредности за испитиване услове су добијане из раствора за рН 2,3.

### 3.3 ПРИПРЕМА УЗОРАКА

Део неке материје или популације који се узима у циљу добијања довољно добре процене параметара који карактеришу посматрани систем представља узорак. Планом узорковања дефинишу се: поступак прикупљања узорака, техника узорковања, конзервирања; чувања и техника анализе узорака. **Реалан узорак** представља део: воде, земљишта, ваздуха, биљног материјала, хране, пића, биолошког материјала, производа индустрије (слика 3.4).



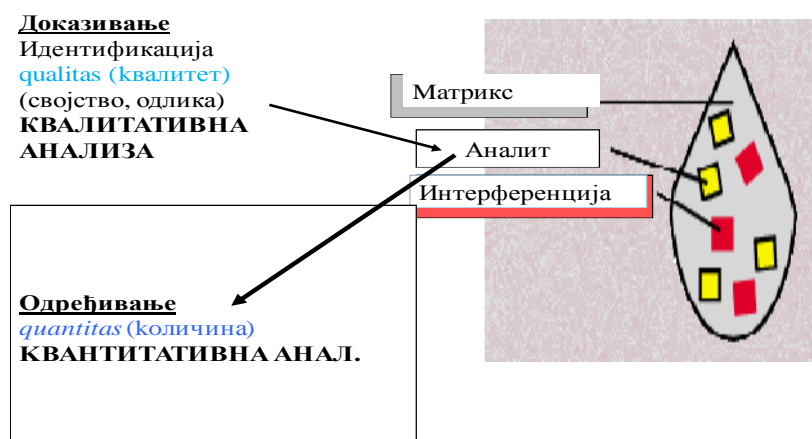
Слика 3.4 Примери реалних узорака

Анализа реалних узорака састоји се од неколико корака: анализе реалних узорака у смислу извора контаминације; узорковања узорака уз предходно дефинисање потребне–неопходне опреме, начина руковања и начина конзервирања амбалаже; чувања и транспорта узорака; припреме узорака и анализе припремљених узорака (табела 3.1).

Табела 3.1 Ток анализе реалних узорака

Анализа реалних узорака	Извор контаминације
Узорковање	Опрема, руковање и конзервирање амбалаже-контејнера
Транспорт и чување узорака	Конзервисање узорака и паковање у одговарајућу амбалажу. Транспорт узорака и заштита од контаминације у присуству других узорака
Припрема узорака	Руковање узорцима, хомогенизација, превођење у облик раствора, разблаживање, лабораторијски судови и избор инструментације
Анализа узорака	Увођење у инструмент (анализа ниских концентрација), реагенси

Растварањем (деградацијом) узорка (матрикса) долази до ослобађања метала (аналита). Суштинска разлика између матрикса и анализита приказана је на слици 3.5.



Слика 3.5. Суштинска разлика између матрикса и анализита

Да би се метал (аналит) доказао у неком узорку (матриксу) пре свега врши се припрема узорака. Припрема узорака се врши на неколико начина: влажном дигестијом, сувим спаљивањем, микроталасном дигестијом, екстракцијом, преконцентрацијом, специјацијом (слика 3.6). Узорци анализирани током овог рада припремани су применом следећих поступака: влажном дигестијом, сувим спаљивањем и микроталасном дигестијом што ће бити касније приказано.

Припрема узорака екстракцијом представља издвајање анализита из матрикса помоћу растварача погодног за коришћену аналитичку методу. Специјација представља процес одвајања анализита или групе анализита од других хемијских врста које могу ометати анализу,

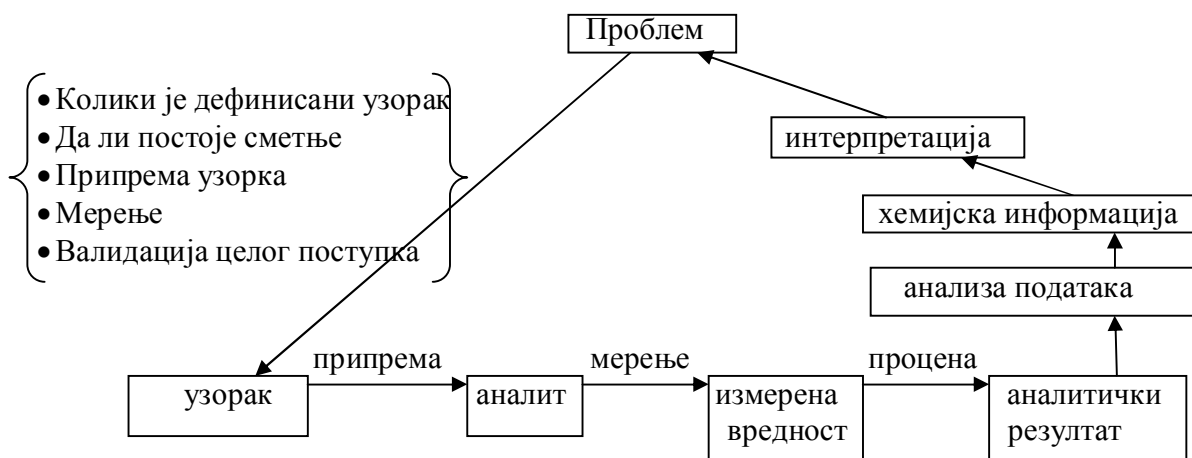
док се процес концентрисања (преконцентрације) анализата користи за случајеве када су анализи у матриксу присутни у траговима, а у циљу довођења анализата у концентрациони опсег погодан за мерење изабраном аналитичком методом. За изабрану аналитичку методу концентрације радних стандардних раствора се припремају унутар радног опсега инструмента.



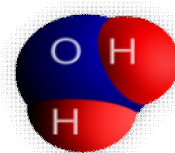
Слика 3.6. Шематски приказ начина ослобађања метала из узорака

У основи сваке хемијске анализе, било којег реалног узорка је: мерење, анализирање и процена измерене вредности, прорачун и добијање аналитичких резултата, анализа добијених података (хемијска информација) и интерпретација добијених резултата (слика 3.7). Предмет експерименталног дела овог рада су узорци различитих сфера екосистема северног дела Косова и Метохије и то:

- воде (површинске и подземне);
- земљишта (рудне депоније, алувијално и непољопривредно земљиште);
- ваздух (у урбаним срединама);
- биљке (биљке акумулатори и биљке које се користе у исхрани).



Слика 3.7. Шематски приказ тока анализе реалних узорака



### 3.3.1 Припрема узорака воде

#### Површинске воде (речне)

У оквиру површинских вода посматрани су узорци воде реке Ибар. Узимање узорака је извођено, помоћу прописане опреме, пре и после сваке депоније низводно дуж тока реке. Узорци су узимани помоћу Бејлер узоркивача (од нерђајућег челика и тефлона) (слика 3.8). Узимање узорака је извођено: са мостова по средини тока са дубине од 30–50 cm, и са обала на растојању од 2–5 m, око 15 cm испод површине тока. Сакупљена вода је филтрирана и пуњена у чисте боце од полиетилена.



Слика 3.8. Узоркивач за воде

Садржај олова, кадмијума и цинка у узорцима речне воде је одређиван применом потенциометријске стрипинг анализе и атомске апсорпционе спектрометрије.

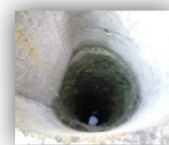
За атомску апсорпциону спектрометрију узорци воде су припремани преношењем, у одмерни суд од  $100 \text{ cm}^3$ , дела профилираног узорка у који је додавано  $5 \text{ cm}^3$  2 % раствора хлоридне киселине. Раствор је директно, усисаван у ваздух–ацетиленском пламену атомског апсорбера и на монитору очитаване вредности садржаја микроелемената. Коначна мерења изведена су помоћу атомског апсорбера *Perkin–Elmer 370 A*. Атомизација узорка вршена је у ваздух–ацетиленском пламену на температури око  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  [137]. Апсорбујућа монохроматска светлост добијана је помоћу шупљих катодних лампи испитиваних метала.

Припрема узорака за потенциометријску стрипинг анализу вршена је упаравањем дела профилираног узорка воде након додавања концентроване нитратне киселине ( $5 \text{ cm}^3$ ). Процес је понављан више пута у циљу превођења метала у јонско стање. Након разарања и упаравања, суви остатак је растваран са разблаженом хлоридном киселином ( $5 \text{ cm}^3$ ). Додавањем дејонизоване воде преко левка са филтер папиром узорак је преношен у одмерни суд од  $100 \text{ cm}^3$  [138]. У тако припремљеном узорку ( $20 \text{ cm}^3$ ), након подешавања услова, одређивани су олово, кадмијум и цинк.

Кисео или базни карактер воде одређиван је директним мерењем рН. Укупне таложне материје одређиване су гравиметријски испаравањем дела узорка у посуди (претходно ижареној и измереној), а затим је остатак сушен у сушници на  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  до константне масе. Разлика масе посуде пре и после испаравања представља укупне таложне материје.

Садржај гвожђа у води одређиван је колориметријски са тиоцијанатом. Облик  $\text{Fe(II)}$  јона је оксидован са азотном киселином у облик  $\text{Fe(III)}$  уз загревање на температури кључања. оја настаје додавањем калијум тиоцијаната. Концентрација укупног гвожђа одређивана је као  $\text{Fe(III)}$  тиоцијанат на основу црвене боје





### Подземне–бунарске воде

За подземне воде узимани су узорци из пет зиданих бунара (фебруара, априла, августа и октобра) помоћу Бејлер узоркивача (слика 3.8), или помоћу пумпи (где их је било). Вода је испумпавана око 15 минута, тако да не дође до замућења. По захватању воде, мерена је температура и рН. Узорак за анализу припреман је тако што је део узорка воде упараван након додавања концентроване нитратне киселине ( $5 \text{ cm}^3$ ). Суви остатак је растваран са хлоридном киселином и у одмерном суду од  $100 \text{ cm}^3$  припреман за анализу. [140,141]. Део припремљеног узорка ( $20 \text{ cm}^3$ ) преношен је у посуди за електролитичка одређивања, након подешавања услова, одређивани су садржаји олова, кадмијума и цинка.



### Подземне–изворске воде

Узорковање изворске воде вршено је стављањем боце под млаз, при чему је након пуњења боце вода истицала из исте још 10 минута. Припрема узорака изворске воде за анализу вршена је на исти начин као и припрема бунарске воде (поступак предходно описан).



## 3.3.2 Припрема узорака земљишта

Први и најважнији корак у анализи земљишта је узимање узорака [67]. У том циљу дефинисано је место узорковања ограничено природом супстанце која се анализира, као и њеном вертикалном и хоризонталном дистрибуцијом. Узимање узорака је вршено по систему правилне мреже употребом ручне сонде за узорковање земљишта (слика 3.9). Дубина узимања узорака зависила је од употребе земљишта, као и утицаја који се врше на то земљиште. Углавном су узимани узорци са дубине од 0–30 cm. Узорци су мешани, уклањано је камење и биљни остаци. Овако припремљени узорци су остављани у PVC кесе, означавани и транспортовани у лабораторију. Након сушења на промаји, или у сушници на температури од  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , уситњавани су сејањем кроз сита величине 2 mm и

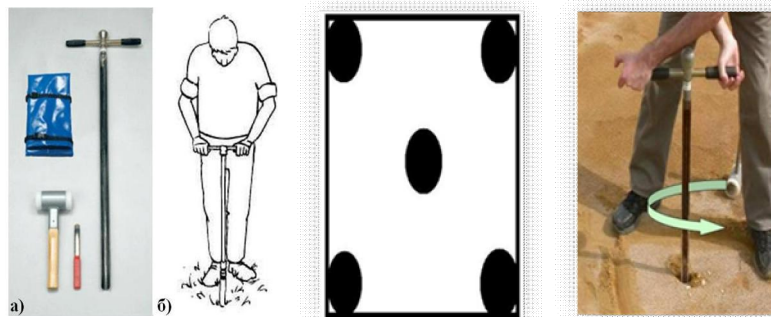
одлагани у папирне кесе. Од тако припремљених узорака земљишта мерено је по 2 g. Након сушења (105°C) до константне масе, вршена је хомогенизација и просејавање кроз сита до гранулације мање од 125  $\mu\text{m}$ . Грам тако добијеног праха превођен је у раствор дигестијом са концентрованом нитратном и хлоридном киселином након чега је вршено упаравање. Заостала маса је растварана са 2 %-тним раствором хлоридне киселине и у одмерним судовима од 100  $\text{cm}^3$  припремана за анализу [142-144]. Одређивање рН земљишта вршено је из раствора који је добијен растварањем 4 g суве земље у 10  $\text{cm}^3$  раствора  $\text{KCl}$  (1  $\text{mol dm}^{-3}$ ). Раствор је снажно мућкан један минут, а мерење је вршено у бистром делу раствора након десетак минута, колико је обично потребно да се раствор избистри.

Влажност земљишта је одређивана из односа масе влажне и суве материје, а проценат влажности је утврђиван према следећем изразу:

$$W = (W_v - W_s) 100 (\%)$$

где је:  $W_v$ —влажна материја

$W_s$ —сува материја



Слика 3.9 Прибор, начин и шема узорковања земљишта

### 3.3.3 Припрема узорака седимента из ваздуха



Узорци седимента из ваздуха су узимани са пет локација директно из боца за седиментацију постављених на одговарајућим мерним местима. Боце за седиментацију се састоје од металног сталка, пластичне боце, запремине од 2 до 5  $\text{dm}^3$  и левка са отвором

пречника 20 cm (слика 3.10). Постављане су на висини од 150–190 cm изнад тла и на растојању 15 m од објекта. Пре постављања боца за седиментацију у исте је додавано по 10 cm<sup>3</sup> раствора бакар сулфата концентрације 0,02 mol dm<sup>-3</sup> [145].

Честице из ваздуха се таложиле у боцама за седиментацију услед гравитације, а таложење поред масе, величине и облика, зависи од метеролошких услова. Узимање узорака (садржаја из боца за седиментацију) је вршено након одређеног времена. Пре узимања узорака левкови на боцама су испирани са дестилованом водом у циљу сакупљања евентуално преосталих честица. За сваки узорак постојали су подаци о времену узорковања (дужини експозиције) и количини дестиловане воде коришћене за спирање наталожених честица са левка.

Припрема узорака за анализу је вршена: упаравањем 100 cm<sup>3</sup> профилираног узорка седимента до сува, затим превођењем сувог остатка у облик раствора дигестијом применом нитратне и хлоридне киселине, након чега је поново вршено упаравање. Заостала маса је растварана са 2 %-тним раствором хлоридне киселине и у одмерним судовима од 100 cm<sup>3</sup> припремана за анализу.



Слика 3.10 Гравитациони седиментатори

### 3.3.4 Припрема узорака биљног материјала



#### Биљке акумулатори (*Armeria maritima*–холандска трава)

*Armeria maritima* је биљка ниског раста, бусенасте розете и листовима налик влатима траве. Цвета од маја до јула, цветови су у главичастим цвастима, на стабљикама висине

10–так см. Најбоље успева на осунчаним положајима, на пропусном, средње богатом земљишту. Релативно брзо се шири, па се користи као покривач тла.

Примена *Armerije maritime*, као акумулатора за тешке метале, испитивана је праћењем раста ове биљке у посебним условима. Засада је вршена у одређеним посудама, у две серије, а свака серија је имала пет проба. Све посуде биле су исте запремине и могле су да прихвате 2 kg земље. Првих четири посуде сваке серије биле су напуњене "земљом за цвеће". У првој посуди обе серије није додавано ништа, у другој је додато 10 mg, у трећој 20 mg а у четвртој 30 mg олова. Пета посуда обе серије напуњена је узоркованом земљом са депоније чија количина депонованог материјала у свом саставу има више од 1 % олова.

У свим посудама истовремено је засађено семе биљке *Armerije maritime*. У првој серији није праћена вредност рН. Биљке су се развијале при условима земљишта (у погледу киселости) док су услови у другој серији мењани додавањем у земљиште, пре засаде, хлоридне киселине редом од 1, 2, 3, 4 и 5 cm<sup>3</sup> концентрованог раствора. Наведене засаде су излагане истим животним условима (сунчевој светлости, периодичном поливању са 100 cm<sup>3</sup> дејонизоване воде). Развој ових биљака је праћен од почетка априла па до краја јуна, након чега је извршено сакупљање и припрема за анализу [67].

Прање биљног материјала је вршено прво чесменском, дестилованом а затим дејонизованом водом. Након просушивања материјала (на промајном месту од пар дана) уситњен материјал је сушен на 105 °С до сталне масе, а потом жарен преко ноћи на 500 °С. У даљем поступку грам пепела је квантитативно пренесен у ерленмајер, растворен са 5 cm<sup>3</sup> концентроване нитратне киселине. Добијени раствор је испараван на пешчаном купатилу (на умереној температури) скоро до сува, а испаравање је поновљено и након додавања неколико капи концентроване хлоридне киселине. Заостала бела маса је растварана са хлоридном киселином (5 cm<sup>3</sup>, 2 %-тног раствора), и у одмерном суду од 100 cm<sup>3</sup> припреман за анализу [146,147].



### Биљке акумулатори (бела врба)

Биљка бела врба припада роду *Salix*. Постоје око 350 различитих животних форми, најчешће је у питању дрво. Кора стабла је сива и испуцала. Гране су танке и доста савитљиве. Лист је углавном узак и зашиљен на врху, тамно зелене боје на лицу и нешто светлије на наличју. Расте обично на влажној подлози (реке, мочваре). Одликује се великим потенцијалом у погледу брзине раста и продукције биомасе.

Резнице самоникле беле врбе су узете на почетку вегетације у селу Планиници, Општина Лепосавић, јужна експозиција Копаоника. Резнице су биле дуге око 20 cm, са најмање три здрава пупољка. Приликом прављења резница водило се рачуна да све буду приближно исте дебљине и дужине, имајући у виду значај њихових димензија на растење биљака [29]. Резнице су дезинфиковане потапањем у 2 % раствор бакар(II) сулфата и гајене методом водених култура, постављањем у посуде са водом (запремине 5 dm<sup>3</sup>) по 10 резница. У серији од пет проба, у четири је био хранљиви раствор за цвеће припремљен са дејонизованом водом. У првој посуди нису додавани метали а у следеће три после прве недеље су додавани у порцијама по 5 mg сваке недеље, у једну олово, у другу кадмијум и у трећу цинк (укупно по 20 mg). У поселедњој посуди, хранљиви раствор је био просечни узорак воде реке Ибар. Појединачни узорци воде су узимани из речног тока на делу од Косовске Митровице до Лепосавића. Садржај метала у просечном узорку воде, предходно одређен методом потенциометријске стрипинг анализе, био је: 44,83 µg dm<sup>-3</sup> олова; 29,21 µg dm<sup>-3</sup> кадмијума и 434,00 µg dm<sup>-3</sup> цинка.

Резнице су засађене у све посуде истовремено и изложене истим животним условима. Развој биљака је праћен од почетка маја до половине јуна. Након тога су биљке узорковане и извршена је припрема биљног материјала за анализу [67]. Биљни материјал је припреман на већ описан начин. Из тако припремљених раствора су одређивани садржаји олова, кадмијума и цинка. Слепа проба није рађена јер је процењено да евентуално присуство тешких метала у коришћеним хемикалијама неби битно утицали на резултате одређивања [148].

**Биљке које се користе у исхрани животиња  
(био маса природних травњака)**



Биљни материјал је прикупљан са природних травњака јужне експозиције планине Копанник, надморске висине од 512, 466 и 1040–1100 m, на местима: северна Косовска Митровица, Лепосавић и подкопаоничка села: Бело Брдо, Планиница, Марушиће. Травњаци са којих су узорци узимани се искоришћавају на традиционални начин, прво путем откоса а након тога испашом. Узимање узорака је обављано из покошене биомасе (са стогова сена) у месецу септембру. Узимање појединачних узорака вршено је по принципу концентричних кругова идући одоздо на горе [67]. Од појединачних узорака прављен је просечан узорак масе око 2,5 kg. Од просечних узорака суседних села поново је направљен просечан узорак као репрезент биомасе за надморску висину око 1100 m. На надморској висини од 466 m узорци су прикупљани на: 500, 750, 1000, 1500 и 3000 m од депоније Бостаниште. Узорковање биомасе (надморска висина 512 m) у селу Житковац (северна Косовска Митровица) вршено је у непосредној близини пасивне Трпчине депоније. Дуж магистралног пута Лешак–Косовска Митровица, узорци су сакупљани на растојању од 1–2 m од магистрале, зависно од приступачности терена. Након узорковања вршена је припрема биљног материјала на претходно описан начин [149].



### Биљке које се користе у исхрани човека (спанаћ)

Спанаћ, намирница изузетно богата хранљивим састојцима, доступан је током већег дела године. Узиман је из директне понуде са пијаце, а гајан је у околним селима Косовске Митровице, на приватним пољопривредним атарима Прилужја, Племетине, Бабиног Моста, Вучитрнске Бањске и Бањске Слатине, тачније у селима Вучитрнске општине која се налази на путу Приштина–Косовска Митровица. Узорци су узимани седмодневно у току једног месеца од истих произвођача. Прање, сушење и припрема овог биљног материјала вршено је на већ описан начин [150].

## 4 РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1 ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА ЗА ИСТОВРЕМЕНО ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКОМ СТРИПИНГ АНАЛИЗОМ

Истовременом одређивању олова, кадмијума и цинка потенциометријском стрипинг анализом у води, земљишту, ваздуху и биљкама предходило је испитивање оптималних услова одређивања. Ранијим испитивањима је утврђено да су за одређивање олова, кадмијума и цинка појединачно, осим рН и потенцијала редукције сви остали услови били идентични [134].

Основни циљ ових истраживања био је утврђивање потенцијала редукције и оптималне вредности рН при којој би се са аналитичком тачношћу и репродуктивношћу истовремено одређивали садржаји сва три метала. У том циљу су извршена испитивања утицаја и брзине мешања, а сва испитивања су рађена из модел раствора. Радна електрода за истовремена одређивања је формирана на исти начин као и за појединачна одређивања.

Модел раствори су припремани у посудама за електролитичка одређивања додавањем истих запремина радних стандардних раствора олова, кадмијума и цинка у 20 cm<sup>3</sup> дејонизоване воде.

Експериментално добијени резултати су статистички обрађивани *q*-тестом. За сва одређивања одабрано је пет резултата за које је рачуната: средња вредност,  $\bar{x}$  ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ ); вредност стандардног одступања, *S* ( $\mu\text{g}$ ); коефицијент варијације, *Kv* (%); процентна грешка, *Er* (%); константа потенциометријске стрипинг анализе *K* ( $\text{s dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ), (односно времена оксидације и концентрације јона метала).

#### 4.1.1 Утицај рН раствора

Испитивање утицаја рН на истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка вршено је из раствора за вредности од 1,3 до 4,0. Вредности рН су подешаване додавањем

различитих запремина концентроване хлоридне киселине. Испитивања су вршена у модел растворима, у којима је садржај елемената био за: олово  $224,30 \mu\text{g dm}^{-3}$ , кадмијум  $162,01 \mu\text{g dm}^{-3}$  и цинк  $375,00 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Издвајање елемената је вршено за време од 300 s и брзини мешања раствора од  $4000 \text{ o min}^{-1}$ . Резултати ових испитивања приказани су у табелама 4.1–4.3.

Табела 4.1 Утицај рН на истовремено одеђивање олова применом потенциометријске стрипинг анализе

<sup>*)</sup> V (μl)		рН	$X_{\text{Pb}} (\mu\text{g dm}^{-3})$		S (μg)	K <sub>v</sub> (%)	E <sub>r</sub> (%)	K 10 <sup>-3</sup> (s dm <sup>3</sup> μg <sup>-1</sup> )
V <sub>s</sub>	HCl		X <sub>s</sub>	$\bar{X}$				
50	100	1,3	224,30	213,77	18,20	8,36	-2,91	26,90
	50	1,6		229,66	17,71	7,71	2,39	28,90
	20	2,0		218,54	18,61	8,51	-2,57	27,50
	10	2,3		196,29	20,72	10,56	-12,49	24,70
	5	2,7		166,09	23,64	14,23	-25,95	20,90
	1	3,5		144,32	26,84	18,60	-40,92	18,16
	0,4	3,8		123,97	32,81	26,47	-44,73	15,60
	0,2	4,0		104,10	39,07	37,53	-53,59	13,10

\*V<sub>s</sub>–запремина стандардног додатка, X–садржај олова, X<sub>s</sub>–садржај у модел раствору,  $\bar{X}$  –средња вредност одређиваних садржаја, S–стандардно одступање, K<sub>v</sub>–коэффициент варијације, E<sub>r</sub>–процентна грешка, K–константа потенциометријске стрипинг анализе

Табела 4.2 Утицај рН на истовремено одеђивање кадмијума применом потенциометријске стрипинг анализе

<sup>*)</sup> V (μl)		рН	$X_{\text{Cd}} (\mu\text{g dm}^{-3})$		S (μg)	K <sub>v</sub> (%)	E <sub>r</sub> (%)	K 10 <sup>-3</sup> (s dm <sup>3</sup> μg <sup>-1</sup> )
V <sub>s</sub>	HCl		X <sub>s</sub>	$\bar{X}$				
50	100	1,3	162,01	159,81	13,55	8,48	-1,36	23,93
	50	1,6		163,64	12,32	7,53	1,01	28,30
	20	2,0		165,95	12,49	7,53	2,43	26,68
	10	2,3		157,96	13,12	8,31	2,50	27,30
	5	2,7		147,49	14,97	10,15	-8,96	25,49
	1	3,5		133,43	15,53	11,64	-17,64	23,06
	0,4	3,8		117,46	17,65	15,03	-27,50	20,30
	0,2	4,0		104,91	19,76	18,84	-35,24	18,13

\*V<sub>s</sub>–запремина стандардног додатка, X–садржај кадмијума, X<sub>s</sub>–садржај у модел раствору,  $\bar{X}$  –средња вредност одређиваних садржаја, S–стандардно одступање, K<sub>v</sub>–коэффициент варијације, E<sub>r</sub>–процентна грешка, K–константа потенциометријске стрипинг анализе



Табела 4.3 Утицај вредности рН на истовремено одеђивање цинка применом потенциометријске стрипинг анализе

<sup>s</sup> V (μl)		рН	X <sub>Zn</sub> (μg dm <sup>-3</sup> )		S (μg)	K <sub>v</sub> (%)	E <sub>r</sub> (%)	K 10 <sup>-3</sup> (s dm <sup>3</sup> μg <sup>-1</sup> )
V <sub>s</sub>	HCl		X <sub>s</sub>	$\bar{X}$				
100	100	1,3		219,02	50,11	22,88	-41,59	16,68
	50	1,6		324,99	33,77	10,39	-13,34	24,75
	20	2,0		383,54	28,74	7,49	2,28	29,08
	10	2,3	375,00	381,85	27,89	7,30	1,83	29,97
	5	2,7		368,55	27,54	7,09	-1,72	29,59
	1	3,5		366,96	26,56	7,09	-2,14	28,54
	0,4	3,8		353,23	25,03	7,09	-5,81	26,90
	0,2	4,0		328,28	23,26	7,09	-12,46	25,00

\*V<sub>s</sub>—запремина стандардног раствора, X—садржај цинка, X<sub>s</sub>—садржај у модел раствору,  $\bar{X}$ —средња вредност одређиваних садржаја, S—стандардно одступање, K<sub>v</sub>—кофицијент варијације, E<sub>r</sub>—процентна грешка, K—константа потенциометријске стрипинг анализе

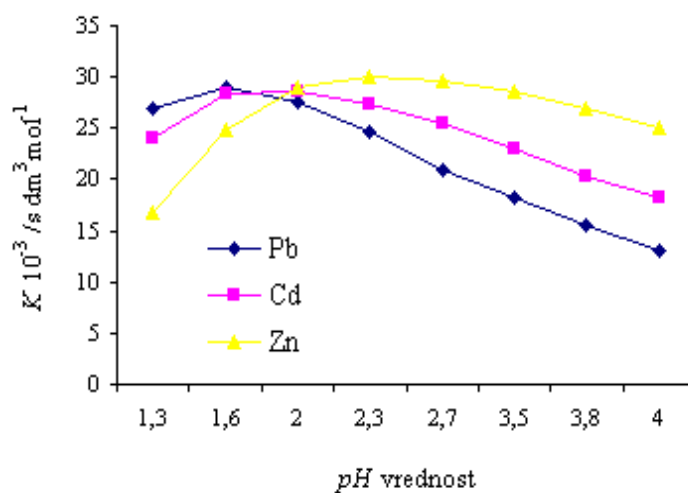
Појединачно одређивање олова, кадмијума и цинка из припремљених раствора вршено је при потенцијалима од: -0,994 V за олово; -1,106 V за кадмијум и -1,035 V за цинк [134]. За дефинисање услова појединачног одређивања посебно је испитан утицај: потенцијала редукције (издвајања), времена формирања радне електроде, рН, брзине мешања раствора, времена издвајања метала, док је за истовремено одређивање испитан утицај: потенцијала редукције, рН вредности (једини услови који нису били исти код одређивања метала појединачно) и брзине мешања.

Утицај рН на појединачна одређивања олова, кадмијума и цинка испитан је за следеће вредности: 1,3; 1,6; 2,0; 2,3; 2,7; 3,5; 3,8; 4,0; 4,5. Утврђено је да су добијени резултати за: 224,30 μg dm<sup>-3</sup> олова, 162,01 μg dm<sup>-3</sup> кадмијума и 375,00 μg dm<sup>-3</sup> цинка били у граници тачности од ±2 % када су одређивања вршена из раствора у којима је вредност рН била: 1,3; 1,6 и 2,0. Константа потенциометријске стрипинг анализе имала је највеће вредности каду су одређивања вршена из раствора у којима је вредност рН била: за олово 1,6, за кадмијум 1,6 и 2,0 и за цинк 2,1; 2,3; 2,7; 3,5.

Истовремено одређивање елемената проучавано је у растворима у којима је садржај био као и за појединачна одређивања (224,30 μg dm<sup>-3</sup> олова, 162,01 μg dm<sup>-3</sup> кадмијума и 370,00 μg dm<sup>-3</sup> цинка). Истовремено одређивање садржаја олова, кадмијума и цинка вршено је при потенцијалу који је 300 mV негативнији од елемента са најнегативнијим потенцијалом

издвајања и за 376 mV негативнији од потенцијала издвајања олова и кадмијума (-1,400 V). Испитивања су показала да се најбољи резултати добијају када се одређивања врше из раствора у којима је вредност рН 2,1 (слика 4.1).

На основу резултата приказаних у табели 4.1–4.3, и графичке зависности константе потенциометријске стрипинг анализе и рН, слика 4.1, закључено је да се олово, кадмијум и цинк могу одређивати истовремено. За наведене услове најтачнији резултати су добијени за цинк (-1,89 %), а затим за кадмијум (-1,91 %). Резултати добијени за олово, одређивано истовремено, нису били у границама тачности од  $\pm 2$  %. Садржај од  $224,30 \mu\text{g dm}^{-3}$  је одређиван са грешком од -2,58 %. Остали услови за истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка били су идентични условима при којима су одређивања вршена појединачно.



Слика 4.1 Зависност константе потенциометријске стрипинг анализе олова, кадмијума и цинка од рН, када су одређивања вршена истовремено

При истовременом одређивању олова, кадмијума и цинка постоји могућност формирања интерметалног једињења између цинка и бакара (обзиром на могућност присуства бакара у анализираним узорцима). Интерметално једињење у процесу оксидације доводи до смањења сигнала за цинк и повећања за бакар. Интензитет смањења сигнала зависи од односа концентрација бакара и цинка, при чему са повећањем тог односа долази до све већег смањења сигнала. Ако је садржај бакара сувише велик у односу на садржај цинка, сигнал карактеристичан за цинк може изостати. Повећани сигнал за бакар се објашњава тиме да настало интерметално једињење и бакар имају веома блиске потенцијале

разлагања тако да дају заједнички сигнал. Приликом одређивања бакра утицај овог интерметалног једињења се може избећи селективним избором потенцијала редукције.

Сметње при одређивању цинка могу правити и садржаји бакра мањи од  $10 \text{ mg dm}^{-3}$  са грешком и до 30 % [121]. Утврђено је да се додатком галијума (око  $40 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ ) у врло широком интервалу концентрација цинка и бакра, спречава стварање њиховог комплекса јер настаје стабилнији комплекс галијума и бакра. Интерметално једињење галијума и бакра се раствара на потенцијалу који близак потенцијалу разлагања галијума ( $-0,975 \text{ V}$ ) и доводи до смањења сигнала за бакар. Приликом уклањања интерференције цинка и бакра додатком галијума, веома је битна вредност рН испитиваног раствора јер значајно утиче на ефикасност редукције галијума на живи. Оптимална вредност рН се креће до 5, а на рН већим од 6,1 не долази до редукције галијума у метални облик. Цинк може да гради интерметално једињење и са никлом које међутим нема толиког значаја, а евентуалне сметње се такође могу уклонити додатком галијума [121].

#### 4.1.2 Утицај брзине мешања раствора

Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка испитан је за: 2000, 4000, 6000  $\text{min}^{-1}$ . Испитивања су вршена за различите садржаје олова, кадмијума и цинка, из модел раствора припреманих од по 2, 10 и 50  $\mu\text{l}$  радних стандардних раствора и 20  $\text{cm}^3$  дејонизоване воде. Резултати испитивања утицаја брзине мешања раствора на истовремено одређивање садржаја олова, кадмијума и цинка приказани су у табелама од 4.4–4.12.

На основу добијених резултата изведена је зависност садржаја од релативне брзине мешања (однос брзине мешања и максималне брзине мешања,  $V V_{\text{max}}^{-1}$ , %), као и од константе ПСА. Током испитивања овог утицаја остали услови рада били су: време издвајања 300 s, рН 2,1; време паузе 15 s и време мешања 5 s.

#### Утицај брзине мешања раствора на одређивање олова

Резултати истовременог одређивања садржаја олова у зависности од брзине мешања раствора приказани су у табелама 4.4–4.6. Испитивања су вршена из раствора у којима је садржај олова био  $44,96 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ . Резултати овог испитивања приказани су у табели 4.4.

Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање олова испитан је и за садржаје од 8,95 и 224,30  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Резултати овог испитивања приказани су у табели 4.5.

На основу наведених испитивања изведена је зависност одређиваних садржаја олова од релативне брзине мешања као и од константе потенциометријске стрипинг анализе. Резултати ове зависности приказани су у табели 4.6.

Табела 4.4 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање олова применом потенциометријске стрипинг анализе

*)брзина мешања ( $\text{min}^{-1}$ )	$X_{\text{Pb}} (\mu\text{g dm}^{-3})$		$S (\mu\text{g})$	$K_v (\%)$	$E_r (\%)$
	$X_i$	$\bar{X}$			
2000	37,23	34,02	5,85	17,20	-24,33
	27,40				
	40,10				
	28,10				
	37,27				
4000	48,50	43,84	5,17	11,79	-2,49
	47,26				
	37,57				
	38,65				
	47,22				
6000	45,69	40,45	5,97	14,76	-10,03
	33,08				
	47,39				
	38,71				
	37,38				

\*) $X$ —садржај олова,  $\bar{X}$ —средња вредност одређиваних садржаја,  $X_i$ —измерени садржај,  $S$ —стандардно одступање,  $K_v$ —кофицијент варијације,  $E_r$ —процентна грешка

Табела 4.5 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање олова, испитан за различите садржаје, применом потенциометријске стрипинг анализе

*)брзина мешања ( $\text{min}^{-1}$ )	$V_s (\mu\text{l})$	$X_{\text{Pb}} (\mu\text{g dm}^{-3})$		$S (\mu\text{g})$	$K_v (\%)$	$E_r (\%)$
		$X_s$	$\bar{X}$			
2000	2	8,95	8,35	1,43	22,81	-29,94
4000			6,27	1,25	14,97	-6,70
6000			7,45	1,47	19,73	-16,76
2000	10	44,96	34,02	5,85	17,20	-24,33
4000			43,84	5,17	11,79	-2,49
6000			40,45	5,97	14,76	-10,03
2000	50	224,30	168,62	32,16	19,05	-24,82
4000			218,34	18,61	8,51	-2,57
6000			199,71	34,25	17,15	-10,96

\*) $X$ —садржај олова,  $\bar{X}$ —средња вредност одређиваних садржаја,  $X_i$ —измерени садржај,  $V_s$ —запремина стандардног раствора,  $S$ —стандардно одступање,  $K_v$ —кофицијент варијације,  $E_r$ —процентна грешка

Табела 4.6 Зависност садржаја олова, одређиваног истовремено, од релативне брзине мешања раствора

*)брзина мешања (min <sup>-1</sup> )	X <sub>Pb</sub> (µgdm <sup>-3</sup> )		V V <sub>max</sub> <sup>-1</sup> (%)	K 10 <sup>-3</sup> (s dm <sup>3</sup> µg <sup>-1</sup> )
	X <sub>s</sub>	$\bar{X}$		
2000		34,02	33,33	29,83
4000	44,96	43,84	66,60	38,62
6000		40,45	100,00	35,32
2000		168,62	33,33	21,24
4000	224,30	218,34	66,60	27,50
6000		199,71	100,00	25,15

\*)X–садржај олова,  $\bar{X}$  –средња вредност одређиваних садржаја, X<sub>s</sub>–садржај у модел раствору, V V<sub>max</sub><sup>-1</sup>–релативна брзина мешања, K–константа потенциометријске стрипинг анализе

### Утицај брзине мешања раствора на одређивање кадмијума

Резултати истовременог одређивања садржаја кадмијума у зависности од брзине мешања раствора приказани су у табелама 4.7–4.9. Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање кадмијума испитан је за садржај од 32,47 µg dm<sup>-3</sup>. Резултати испитивања приказани су у табели 4.7.

Табела 4.7 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање кадмијума применом потенциометријске стрипинг анализе

*)брзина мешања (min <sup>-1</sup> )	X <sub>Cd</sub> (µg dm <sup>-3</sup> )		S (µg)	K <sub>v</sub> (%)	E <sub>r</sub> (%)
	X <sub>i</sub>	$\bar{X}$			
2000	28,66	25,89	2,89	11,16	-20,26
	26,05				
	21,33				
	28,04				
	25,41				
4000	34,78	33,25	2,55	7,67	-2,40
	31,29				
	29,77				
	34,94				
	35,47				
6000	34,14	30,68	2,94	9,58	-5,51
	32,49				
	27,44				
	27,84				
	31,49				

\*)X–садржај кадмијума,  $\bar{X}$  –средња вредност одређиваних садржаја, X<sub>i</sub>–измерени садржај, S–стандардно одступање, K<sub>v</sub>–кофицијенат варијације, E<sub>r</sub>–процентна грешка

Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање кадмијума испитан је и за садржаје од 6,49 и 162,01 µg dm<sup>-3</sup>. Резултати овог испитивања приказани су у табели 4.8.

Табела 4.8 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање кадмијума, испитан за различите садржаје, применом потенциометријске стрипинг анализе

*) брзина мешања (min <sup>-1</sup> )	V <sub>s</sub> (μl)	X <sub>Cd</sub> (μg dm <sup>-3</sup> )		S (μg)	K <sub>v</sub> (%)	E <sub>r</sub> (%)
		X <sub>s</sub>	$\bar{X}$			
2000	2	6,49	5,10	1,67	32,75	-21,42
4000			6,93	1,51	21,79	6,63
6000			6,02	1,72	28,57	-7,24
2000	10	32,47	25,89	2,89	11,16	-20,26
4000			33,25	2,55	7,67	-2,40
6000			36,68	2,94	9,58	-5,51
2000	50	162,01	128,14	14,57	11,37	-20,91
4000			165,95	12,49	7,53	2,44
6000			151,65	15,53	10,24	-6,39

\*) X–садржај кадмијума,  $\bar{X}$  –средња вредност одређиваних садржаја, X<sub>r</sub>–измерени садржај, V<sub>s</sub>–запремина стандардног раствора, S–стандардно одступање, K<sub>v</sub>–кофицијент варијације, E<sub>r</sub>–процентна грешка

У табели 4.9 приказана је зависност измерених садржаја кадмијума од релативне брзине мешања раствора као и од константе потенциометријске стрипинг анализе.

Табела 4.9 Зависност садржаја кадмијума, одређиваног истовремено, од релативне брзине мешања раствора

*) брзина мешања (min <sup>-1</sup> )	X <sub>Cd</sub> (μl)		V V <sub>max</sub> <sup>-1</sup> (%)	K 10 <sup>-3</sup> (s dm <sup>3</sup> μg <sup>-1</sup> )
	X <sub>s</sub>	$\bar{X}$		
2000	162,00	128,14	33,33	20,61
4000		165,95	66,60	26,68
6000		151,65	100,00	24,40

\*) X–садржај кадмијума,  $\bar{X}$  –средња вредност одређиваних садржаја, X<sub>s</sub>–садржај у модел раствору, V V<sub>max</sub><sup>-1</sup>–релативна брзина мешања, K–константа потенциометријске стрипинг анализе

### Утицај брзине мешања раствора на одређивање цинка

Резултати истовременог одређивања садржаја цинка у зависности од брзине мешања раствора приказани су у табелама 4.10–4.12.

Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање цинка испитан је за садржај од 37,50 μg dm<sup>-3</sup>. Резултати овог испитивања приказани су у табели 4.10.

Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање цинка испитан је и за садржаје од 7,50 и 187,50 μg dm<sup>-3</sup>. Резултати овог испитивања приказани су у табели 4.11.

Табела 4.10 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање цинка применом потенциометријске стрипинг анализе

*)брзина мешања (min <sup>-1</sup> )	X <sub>Zn</sub> (μg dm <sup>-3</sup> )		S (μg)	K <sub>v</sub> (%)	E <sub>r</sub> (%)
	X <sub>i</sub>	$\bar{X}$			
2000	31,09	29,78	3,56	11,95	-20,59
	32,72				
	25,42				
	26,56				
	33,11				
4000	40,53	38,24	3,44	8,99	1,97
	40,81				
	34,50				
	34,45				
	40,91				
6000	38,24	36,14	3,67	10,15	-3,63
	39,74				
	38,26				
	33,12				
	31,35				

\*)X–садржај цинка,  $\bar{X}$  –средња вредност одређиваних садржаја, X<sub>i</sub>–измерени садржај, S–стандардно одступање, K<sub>v</sub>–кофицијент варијације, E<sub>r</sub>–процентна грешка

Табела 4.11 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање цинка, испитан за различите садржаје, применом потенциометријске стрипинг анализе

*)брзина мешања (min <sup>-1</sup> )	V <sub>s</sub> (μl)	X <sub>Zn</sub> (μg dm <sup>-3</sup> )		S (μg)	K <sub>v</sub> (%)	E <sub>r</sub> (%)
		X <sub>s</sub>	$\bar{X}$			
2000	2	7,50	5,77	1,09	18,89	-23,06
4000			7,98	0,98	12,28	6,40
6000			7,00	1,12	16,00	-6,67
2000	10	37,50	29,78	3,56	11,95	-20,59
4000			38,24	3,44	8,99	1,97
6000			36,14	3,67	10,15	-3,63
2000	50	187,50	148,27	19,71	13,29	-20,92
4000			191,19	16,27	8,51	1,97
6000			179,99	20,38	11,32	-4,01

\*)X–садржај цинка,  $\bar{X}$  –средња вредност одређиваних садржаја, X<sub>i</sub>–измерени садржај, V<sub>s</sub>–запремина стандардног раствора, S–стандардно одступање, K<sub>v</sub>–кофицијент варијације, E<sub>r</sub>–процентна грешка

У табели 4.12 приказана је зависност одређиваних садржаја цинка од релативне брзине мешања раствора као и од константе потенциометријске стрипинг анализе.

Табела 4.12 Зависност садржаја цинка, одређиваног истовремено, од релативне брзине мешања раствора

*) брзина мешања ( $\text{min}^{-1}$ )	$X_{\text{Zn}} (\mu\text{g dm}^{-3})$		$V V_{\text{max}}^{-1} (\%)$	$K 10^{-3}$ ( $\text{s dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$ )
	$X_s$	$\bar{X}$		
2000	37,00	29,78	33,33	20,05
4000		38,24	66,66	25,93
6000		36,14	100,00	23,71
2000	187,50	148,27	33,33	20,59
4000		191,19	66,66	26,08
6000		179,99	100,00	24,02
2000	375,00	295,00	33,33	22,45
4000		381,85	66,66	29,08
6000		349,27	100,00	26,59

\*)  $X$  – садржај цинка,  $\bar{X}$  – средња вредност одређиваних садржаја,  $X_s$  – садржај у модел раствору,  $V V_{\text{max}}^{-1}$  – релативна брзина мешања,  $K$  – константа потенциометријске стрипинг анализе

Резултати добијени испитивањем утицаја брзине мешања раствора на истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка показују разлику у одређиваним садржајима када се узму у обзир мешања раствора различитим брзинама. Најтачнији резултати су добијени када је раствор мешан брзином од  $4000 \text{ min}^{-1}$  што се може објаснити оптималном дебљином дифузионог слоја. Ефикасност издвајања се повећава са повећањем брзине мешања раствора до границе турбуленције ( $4000 \text{ min}^{-1}$ ), а са даљим повећањем брзине ефикасност опада.

Резултати утицаја брзине мешања раствора на истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка, приказани су као доказ небитног утицаја овог фактора када су у питању појединачна и истовремена одређивања олова, кадмијума и цинка.

Предходним испитивањима [134], издвајање метала испитивано је за време од: 180, 240, 300, 360, 420 s. Резултати одређивања су показали да је најмање потребно време за издвајање метала 240 s а да се најбољи резултати постижу за време издвајања од 300 s. Садржаји издвојени за то време су од стварних одступали за: 1,05 % код олова, 1,90 % код кадмијума и 1,94 % код цинка. Утицај дебљине слоја живе на ефикасност одређивања олова, кадмијума и цинка испитиван је као време формирања радне електроде. Наношење слоја живе (формирање радне електроде) вршено је за време од: 120, 180, 240, 300 и 360 s. Најрепродуктивнији резултати одређивања добијени су када је електрода формирана за



240 s. Слој живе издвојен за то време омогућавао је брзу хомогенизацију издвојених метала у електроди, лакши и бржи процес растварања и далеко боље раздвајање.

За одређивање граница детекције припремани су раствори од 20 cm<sup>3</sup> дејонизоване воде и различитих запремина радних стандарда: 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 20; 30; 40; 50; 100; 200; 300; 400; 500; 600 μl. Најмањи садржаји испитиваних метала одређивани потенциометријском стрипинг анализом, који су од стварних вредности одступали за 1,12; 1,91 и 1,81 %, су: 22,48 μg dm<sup>-3</sup> олова, 16,23 μg dm<sup>-3</sup> кадмијума и 18,75 μg dm<sup>-3</sup> цинка. У складу са стандардним одступањима и репродуктивностима ови садржаји се сматрају доњом границом одређивања.

Како се утицај брзине показао небитним, за истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка, то се утицај осталих фактора током овог експеримента није испитивао.

## 4.2 УПОРЕДНИ ПРИКАЗ РЕЗУЛТАТА ПРЕЛИМИНАРНИХ ИСПИТИВАЊА ЗА ПОЈЕДИНАЧНА И ИСТОВРЕМЕНА ОДРЕЂИВАЊА

Предходним истраживањима [134], утврђени су услови примене потенциометријске стрипинг анализе за појединачна одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка. У наставку истраживања, испитана је могућност одређивања олова, кадмијума и цинка истовремено. Упоредни приказ резултата испитивања за појединачна одређивања и одређивања олова, кадмијума и цинка истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе у модел растворима дат је у табели 4.13.

На основу приказаних резултата приметно је да постоји разлика у одређиваним садржајима када се узму у обзир њихова појединачна и одређивања истовремено.

Садржај олова од  $44,96 \mu\text{g dm}^{-3}$  појединачно, применом потенциометријске стрипинг анализе, је одређиван са грешком од 1,02 %, док је исти садржај одређиван истовремено био са грешком од -2,49 %. Појединачно, садржај олова од 22–2190  $\mu\text{g dm}^{-3}$  одређиван је са аналитичком тачношћу од  $\pm 2$  %. Код истовременог одређивања, за садржаје од 44–440  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , одступања су и до -3 %. За мање садржаје грешка одређивања се креће и до -7 %, док су већи садржаји одређивани са грешком до -4 %.

Са аналитичком тачношћу од  $\pm 2$  % одређиван је кадмијум, појединачно потенциометријском стрипинг анализом, за садржаје од 16,23–960,12  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Ти исти садржаји, када су одређивани истовремено са оловом и цинком, одређивани су у границама тачности од  $\pm 3$  %.

Приказани резултати показују да се цинк за дате услове рада одређује у границама тачности од  $\pm 2$  % без обзира да ли се одређивање врши појединачно или истовремено.

Табела 4.13 Упоредни приказ резултата добијених одређивањем олова, кадмијума и цинка у модел растворима, појединачно и истовремено, применом потенциометријске стрипинг анализе

	Садржај метала			K <sub>v</sub> (%)		S (μg)		E <sub>r</sub> (%)	
	X <sub>s</sub>	p	i	p	i	p	i	p	i
Pb	4,45	4,70	4,15	12,34	14,94	0,58	0,62	5,62	-6,74
	22,48	24,98	21,90	11,34	12,02	2,52	2,58	1,12	-2,54
	44,96	45,42	43,84	11,34	11,78	5,15	5,27	1,02	-2,49
	224,30	226,61	218,54	8,01	8,51	18,15	18,61	1,03	-2,58
	447,50	452,20	434,30	7,28	7,80	32,92	33,89	1,05	-2,95
	890,76	880,58	862,79	7,26	7,64	63,93	65,93	-1,14	-3,14
	1319,16	1298,56	1271,67	7,55	7,98	98,04	101,57	-1,60	-3,60
	1763,84	1731,29	1696,10	7,74	8,20	134,00	139,14	-1,84	-3,84
	2194,05	215,56	2106,73	7,87	8,35	169,24	175,96	-1,98	-3,98
Cd	3,25	3,45	3,47	13,74	14,49	0,47	0,50	6,15	6,77
	16,23	16,54	16,63	9,45	9,61	1,60	1,60	1,91	2,45
	32,47	33,09	33,25	7,54	7,67	2,49	2,55	1,90	2,41
	162,01	165,09	165,95	7,39	7,53	12,20	12,49	1,90	2,43
	323,22	329,31	330,99	7,43	7,56	24,45	25,03	1,88	2,40
	643,25	634,15	628,55	7,19	7,42	45,59	46,63	-1,41	-2,28
	960,12	941,53	936,41	7,30	7,52	68,73	70,43	-1,93	-2,47
	1273,89	1243,23	1234,78	8,51	8,83	105,79	109,04	-2,40	-3,07
	1584,59	1536,45	1522,98	8,64	9,34	136,90	142,21	-3,04	-3,88
Zn	3,75	3,97	3,99	11,59	12,28	0,46	0,49	5,86	6,40
	18,75	19,09	19,11	10,42	10,62	1,99	2,03	1,81	1,92
	37,50	38,21	38,24	10,36	10,56	3,96	4,04	1,89	1,97
	187,50	191,15	191,19	8,35	8,51	15,96	16,27	1,95	1,97
	375,00	379,77	381,85	7,43	7,53	28,22	28,74	1,27	1,83
	750,00	737,74	736,74	7,79	7,94	57,47	58,48	-1,63	-1,77
	1125,00	1106,43	1104,32	7,30	7,45	80,77	82,25	-1,65	-1,84
	1500,00	1458,66	1455,16	7,68	7,93	111,70	115,04	-2,76	-2,99

p–појединачна одређивања, i–истовремена одређивања, V<sub>s</sub>–запремина стандардног раствора, S–стандардно одступање, K<sub>v</sub>–коэффициент варијације, E<sub>r</sub>–процентна грешка

### 4.3 ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА У ВОДИ

Река Ибар настаје од пет извора и врела на северној страни планине Хајле. Одакле се протеже клисурастом долином ка истоку до Косовске Митровице, а затим на север до Краљева, и источно од њега улива се у Западну Мораву.

Велики утицај на деградацију водене флоре ове реке има комбинат Трепча који у свом саставу има читав комплекс технолошких система и депонија [151,152]. На простору од Косовске Митровице па све до Лепосавоћа, дуж тока реке, налазе се седам индустријских депонија које потичу од експлоатације и флотацијске прераде минералних сировина, металуршке прераде концентрата, хемијске индустрије, индустријске прераде и енергетских постројења Трепче [153]. Депоније рудног отпада комбината на ободима тока Ибра почеле су да се формирају још од 1930–те године. Прво је отворена депонија Горње Поље, непосредно са њеним затварањем 1964. год. отвара се депонија Житковац, а онда и Горњи Крњин (оне су већ пасивне). Депоније Жарков поток, депонија шахтних пећи, шљаке и пепела, као и депонија Бостаниште са активирањем рудника наставиће да се експлоатишу. Ове депоније дуж тока реке заузимају површину од око 160 ха са приближном количином депонованог отпада од 42.500.000 t, табела 4.14.

Рудне депоније су хетерогеног хемијског састава посебно у погледу садржаја тешких метала и представљају велики еколошки баласт. Значајан проценат састава депонија чине Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, As, Sb, Fe, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>, ZnO, MgO [154–156].

Табела 4.14 Индустријске депоније комбината Трепча

	<i>P</i> (ha)	<i>m</i> (t)	Pb (%)	Zn (%)	$\tau_a$	$\tau_e$
<i>B</i> <sub>1</sub>	22	11.970.000	0,2–0,4	0,3–0,4	активна	1974–
<i>B</i> <sub>2</sub>	50	15.000.000	≥1	≥1	пасивна	1930–1963
<i>B</i> <sub>3</sub>	6	2.500.000	око 1,6	око 15	/	/
<i>B</i> <sub>4</sub>	10-15	10.000	0,3–0,5	0,2–0,7	/	/
<i>B</i> <sub>5</sub>	26	7.050.000	0,2–0,7	0,3–0,5	пасивна	1964–1973
<i>B</i> <sub>6</sub>	7	2.600.000	0,36	0,33	пасивна	1972–1979
<i>B</i> <sub>7</sub>	30	3.340.000	0,3–0,4	0,3–0,5	активна	1982–

*B*<sub>1</sub>–Жарков поток, *B*<sub>2</sub>–Горње поље, *B*<sub>3</sub>–Депонија шахтних пећи, *B*<sub>4</sub>–Депонија шљаке и пепела, *B*<sub>5</sub>–Житковац, *B*<sub>6</sub>–Горњи Крњин, *B*<sub>7</sub>–Бостаниште, *P*–површина депонија, *m*–маса депонованог материјала,  $\tau_a$ –време активности,  $\tau_e$ –време експлоатације

Своје дејство, како на речну тако и подземне воде, депоније испољавају преко комплексно процедурних вода. Индустрijски отпад се налази у непосредној близини реке и услед ерозије, дејства водотока и атмосферских падавина тешки метали доспевају у воде Ибра, а инфилтрацијом и у подземне воде алувијалне равни [42,141].

Алувијална земљишта представљају једну веома сложену формацију састављену од наноса насталих при различитим условима. Убрајају се у најплоднија и најбогатија земљишта подземним водама [42]. Део подземних вода настаје инфилтрацијом атмосферских падавина са површине копна. Подземне воде су неправилно концентрисане у земљишту и у сталној су интеракцији са земљиштем, речном и атмосферским водама. На путу кроз земљиште вода раствара различите материје постајући раствор који се мења временски и просторно, и у коме се могу налазити различити хемијски елементи, органске материје и микроорганизми [56]. Подземне воде алувијалних земљишту су плитке, тако да су под утицајем састава речне воде, индустријских активности, индустријских и комуналних вода, отпадних вода и атмосферских падавина (киселих киша) које често изазивају у земљишту инфилтрацију и мобилизацију тешких метала. Процеси у алувијалном земљишту директно утичу на процес сорпције/десорпције тешких метала. Акумулацију тешких метала у подземним водама прате процеси растварања, таложења, физичке, хемијске и биолошке трансформације њихових супстрата [23].

Валоризација хемијског аспекта квалитета ове речне воде вршена је одређивањем већег броја физичко—хемијских параметара и њиховим упоређивањем са прихваћеним максимално дозвољеним концентрацијама (МДК) за те супстанце у води у временском периоду од годину дана.

#### **4.3.1 Одређивање олова, кадмијума и цинка у води реке Ибар**

Мониторинг речне воде је саставни део система заштите животне средине. Из тих разлога је вршено континуално праћење основних физичко—хемијских параметара воде реке Ибар на подручју северног дела Косова и Митохије.

Правилно конципираном мрежом мерних места осигурано је целовито праћене наведених параметара као и детекција дугорочних узрочника и утицаја загађења у периоду од јуна предходне до јуна наредне године. Резултати одређиваних параметара воде реке Ибар приказани су у табели 4.15.

Табела 4.15 Резултати одређиваних параметара у води реке Ибар

		Измерене вредности						МДК (mg dm <sup>-3</sup> )	
		VI/07	VIII/07	X/07	XII/07	II/08	IV/08		VI/08
Дудин крш	pH	6,6	7,3	7,5	7,4	7,4	7,9	7,5	6–9
			mg dm <sup>-3</sup>						
	УТМ	177,74	162,51	305,42	247,66	227,70	194,00	232,19	1580
	РТМ	167,30	159,70	282,10	244,40	195,50	175,10	271,00	1500
	НТМ	10,44	2,81	23,32	3,26	32,20	18,90	15,19	80
	Pb	0,42	0,46	0,42	0,33	0,10	0,40	0,40	0,10
	Zn	0,14	0,12	0,16	0,60	0,90	0,74	0,73	1,00
	Cu	0,23	0,90	0,20	0,08	0,15	0,02	0,03	0,10
	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
	Fe	0,12	0,11	0,47	0,10	0,77	0,75	0,08	0,10
Ca	54,17	43,10	46,48	52,78	52,63	43,08	50,00	/	
Рударе	pH	6,4	7,4	7,6	7,4	7,3	7,7	7,6	6–9
			mg dm <sup>-3</sup>						
	УТМ	216,10	126,44	331,66	277,78	245,66	218,64	273,49	1580
	РТМ	210,50	123,60	298,10	264,80	213,30	193,30	255,60	1500
	НТМ	5,60	2,84	33,56	12,98	32,36	25,34	17,87	80
	Pb	0,45	0,37	0,14	0,27	0,05	0,25	0,35	0,10
	Zn	0,31	0,09	0,24	0,92	1,20	0,50	0,56	1,00
	Cu	0,23	0,39	0,19	0,06	0,12	0,30	0,03	0,10
	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
	Fe	0,44	0,44	0,77	0,98	0,80	0,68	0,90	0,10
Ca	47,92	45,69	49,44	54,17	54,74	41,58	51,80	/	
Грабовац	pH	6,7	7,3	7,5	7,5	7,4	7,6	7,5	6–9
			mg dm <sup>-3</sup>						
	УТМ	180,06	214,38	299,62	159,70	225,02	279,60	316,08	1580
	РТМ	179,50	210,40	259,70	153,10	190,03	255,30	298,70	1500
	НТМ	6,56	3,98	39,32	6,60	34,72	24,30	17,38	80
	Pb	0,32	0,32	0,33	0,27	0,08	0,25	0,35	0,10
	Zn	0,10	0,11	0,21	0,65	1,11	0,74	0,13	1,00
	Cu	0,16	0,25	0,27	0,11	0,15	0,05	0,03	0,10
	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
	Fe	0,18	0,19	0,83	0,13	0,80	1,03	0,43	0,10
Ca	49,58	44,40	47,52	48,61	53,68	45,54	43,64	/	

## Наставак табеле

	pH	6,5	7,4	7,6	7,4	7,3	7,7	7,6	6–9
Лепосавић—пре јаловишта		mg dm <sup>-3</sup>							
	<i>УТМ</i>	102,34	160,24	260,48	190,82	218,72	220,94	240,30	1580
	<i>РТМ</i>	157,80	152,30	222,60	179,30	185,90	195,60	222,30	1500
	<i>НТМ</i>	4,54	7,94	37,88	11,54	32,82	25,34	18,00	80
	Pb/	0,43	0,46	0,19	0,17	0,08	0,25	0,65	0,10
	Zn	0,09	0,07	0,21	0,68	0,98	0,26	0,36	1,00
	Cu	0,30	0,27	0,27	0,07	0,15	0,03	0,03	0,10
	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
	Fe	0,44	0,22	0,63	0,30	0,49	0,56	0,50	0,10
	Ca	49,99	42,67	44,40	48,61	50,95	38,46	48,15	/
Лепосавић—после јаловишта		mg dm <sup>-3</sup>							
	<i>УТМ</i>	177,56	147,70	314,62	212,96	233,24	241,26	277,79	1580
	<i>РТМ</i>	171,90	144,00	250,60	203,30	203,40	225,51	258,50	1500
	<i>НТМ</i>	5,66	3,40	64,02	9,66	29,84	22,76	19,29	80
	Pb/	0,37	0,55	0,17	0,20	0,08	0,30	0,25	0,10
	Zn	0,07	0,06	0,16	0,72	1,00	0,31	0,37	1,00
	Cu	0,15	0,27	0,21	0,07	0,07	0,03	0,04	0,10
	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
	Fe	0,38	0,19	0,62	0,28	0,49	0,50	0,45	0,10
	Ca	45,83	43,54	45,66	51,39	50,84	43,08	50,00	/
Лепосавић флотација		mg dm <sup>-3</sup>							
	<i>УТМ</i>	168,30	329,73	359,42	181,76	190,00	99,60	312,79	1580
	<i>РТМ</i>	164,80	327,00	322,90	179,60	156,30	78,20	285,90	1500
	<i>НТМ</i>	3,50	2,73	36,52	2,16	33,70	21,40	26,89	80
	Pb/	0,84	1,12	0,89	0,43	0,16	0,03	0,55	0,10
	Zn	0,30	0,22	0,50	0,80	0,76	0,33	0,48	1,00
	Cu	0,10	0,25	0,17	0,05	0,06	0,02	0,04	0,10
	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
	Fe	0,12	0,06	0,47	0,03	0,14	0,06	0,30	0,10
	Ca	42,93	47,41	22,61	31,94	31,89	11,11	44,55	/

*УКТ*—укупне таложне материје, *РТМ*—растворљиве таложне материје, *НТМ*—нерастворљиве таложне материје, *МДК*—максимално дозвољене концентрације

Резултати одређивања садржаја тешких метала (Pb, Zn, Cd) у узорцима воде реке Ибар, са шест локација, применом атомске апсорпционе спектрометрије, приказани су у табели 4.16 (узорковано марта) и табели 4.17 (узорковано јуна).

Табела 4.16 Садржаја олова, кадмијума и цинка у води реке Ибар, одређиван атомском апсорпционом спектрометријом (узорковано у марту)

	Измерене вредности (mg dm <sup>-3</sup> )						МДК (mg dm <sup>-3</sup> )
	A <sub>1</sub> *	A <sub>2</sub> *	A <sub>3</sub> *	A <sub>4</sub> *	A <sub>5</sub> *	A <sub>6</sub> *	
Pb	0,33	0,17	0,15	0,17	0,20	0,35	0,100
Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010
Zn	0,45	0,13	0,12	0,24	0,24	0,13	1,000

\*A<sub>1</sub>–Дудин крш, A<sub>2</sub>–Рударе, A<sub>3</sub>–Грабовац, A<sub>4</sub>–Лепосавић пре јаловишта, A<sub>5</sub>–Лепосавић после јаловишта, A<sub>6</sub>–Лепосавић–флотација, МДК–максимално дозвољене концентрације

Табела 4.17 Садржаја олова, кадмијума и цинка у води реке Ибар одређиван атомском апсорпционом спектрометријом (узорковано јуна)

	Измерене вредности (mg dm <sup>-3</sup> )						МДК (mg dm <sup>-3</sup> )
	A <sub>1</sub> *	A <sub>2</sub> *	A <sub>3</sub> *	A <sub>4</sub> *	A <sub>5</sub> *	A <sub>6</sub> *	
Pb	0,40	0,35	0,35	0,65	0,25	0,55	0,100
Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010
Zn	0,73	0,56	0,13	0,36	0,37	0,48	1,000

\*A<sub>1</sub>–Дудин крш, A<sub>2</sub>–Рударе, A<sub>3</sub>–Грабовац, A<sub>4</sub>–Лепосавић пре јаловишта, A<sub>5</sub>–Лепосавић после јаловишта, A<sub>6</sub>–Лепосавић–флотација, МДК–максимално дозвољене концентрације

Одређивање олова, кадмијума и цинка у узорцима речне воде (узорковано јуна) вршено је и појединачно применом потенциометријске стрипинг анализе. Резултати одређивања приказани су у табели 4.18.

Табела 4.18 Садржај олова, кадмијума и цинка у води реке Ибар, одређиван појединачно применом потенциометријске стрипинг анализе (узорковано јуна)

Елемент	Измерене вредности (µg dm <sup>-3</sup> )						МДК (mg dm <sup>-3</sup> )
	A <sub>1</sub> *	A <sub>2</sub> *	A <sub>3</sub> *	A <sub>4</sub> *	A <sub>5</sub> *	A <sub>6</sub> *	
Pb	439,08	377,00	369,73	599,27	281,34	513,00	0,100
Cd	9,41	8,34	4,88	6,43	3,97	7,97	0,010
Zn	690,43	510,94	121,00	336,28	349,15	453,12	1,000

\*A<sub>1</sub>–Дудин крш, A<sub>2</sub>–Рударе, A<sub>3</sub>–Грабовац, A<sub>4</sub>–Лепосавић пре јаловишта, A<sub>5</sub>–Лепосавић после јаловишта, A<sub>6</sub>–Лепосавић–флотација, МДК–максимално дозвољене концентрације

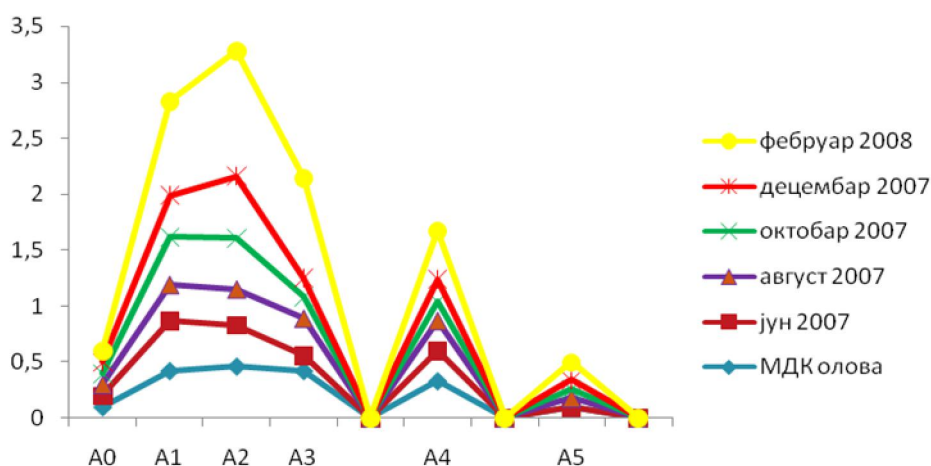
Обзиром да воде јако киселог и јако базног карактера делују штетно на организме у воденим екосистемима, рН вредност указује на растворљивост и биолошку расположивост хемијских конституената (табела 4.15). Како је дозвољена гранична вредност рН за речне воде од 6 до 9, то се за воду реке Ибар може рећи да одговара захтеву. Запажено да је вредност рН ове воде мања од 7 готово на свим местима узорковања (јун 2007. године), што је нешто киселија у односу на следећи период испитивања. Укупне таложне материје, дуж тока реке Ибар од Косовске Митровице до Лепосавића, углавном су чиниле



суспендоване материје (органског и неорганског порекла), док су филтриране остатке највећим делом чиниле растворене неорганске компоненте. На овом делу тока садржај ових материја није прелазио МДК.

У индустријским водама, зависно од саме индустрије, могу се наћи многе загађујуће материје. Највећи део воде у металној индустрији се троши на хлађење и прање. Ове воде, садрже трагове руде, гвожђа, кокса, карбоната, цијанида, фенола, јоне метала олова, цинка, бакра, кадмијума и путем отпадних и процедних вода највећим делом одлазе у воду реке Ибар [41], а затим их водена маса носи са собом и дистрибуира у остале додирне сфере животне средине. У испитиваној речној води садржаји олова, бакра и гвожђа су одступали у односу на дозвољене. Садржај олова, у зависности од мерног места, прелазио је максимално дозвољену концентрацију и више од четири пута, док је садржај гвожђа на појединим местима у односу на дозвољени био и по десет пута већи. Нешто већи садржај бакра од дозвољеног уочен је на мерним местима: Грабовац и Лепосавић а незнатно одступање садржаја цинка од максимално дозвољеног (фебруар 2008. године), уочено је на мерним местима Рударе, Грабовац и Лепосавић после јаловишта [157].

Обзиром на токсична и кумулативна дејства олова, прање садржаја олова у овом делу тока реке Ибар приказано је и графички, слика 4.2.



Слика 4.2 Садржај олова у води дуж тока реке Ибар

$A_0$ –максимално дозвољена концентрација  $A_1$ –Дудин крш,  $A_2$ –Рударе,  $A_3$ –Грабовац,  $A_4$ –Лепосавић пре јаловишта,  $A_5$ –Лепосавић после јаловишта,  $A_6$ –Лепосавић–флотација

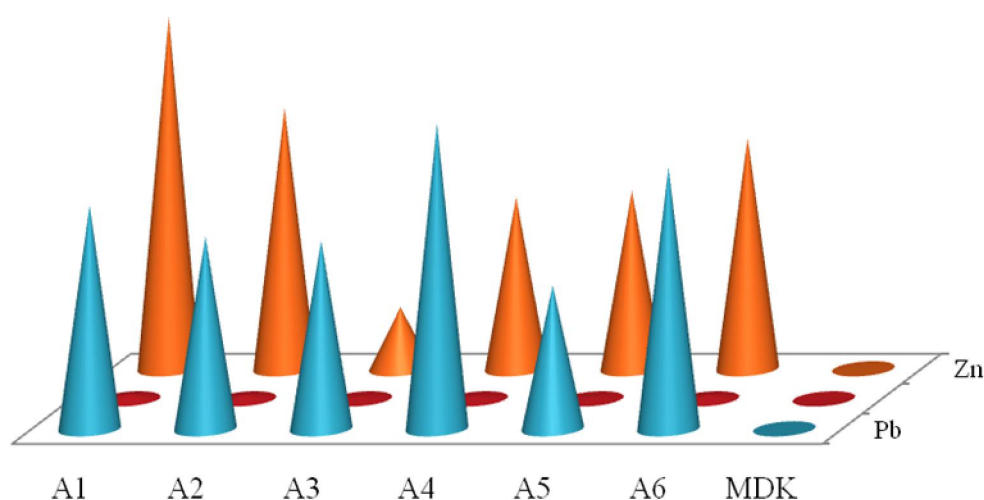
На основу графичког приказа зависности садржаја олова од места узорковања види се да садржај олова прелази вредност од  $100 \mu\text{g dm}^{-3}$  у речној води скоро на свим мерним местима у децембру 2007 и фебруару 2008 године. Највеће осцилације у погледу садржаја олова у води реке Ибар су заправо у последњем кварталу 2007. и почетком 2008. године. Садржај олова у води реке Ибар је био испод максимално дозвољене концентрације у јуну 2007. године на мерним местима Рударе, Грабовац и Лепосавић пре јаловишта. За период од августа до октобра 2007. године може се рећи да је вода реке Ибар, по питању садржаја олова, одговарала критеријуму чисте речне воде.

Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у узорцима воде реке Ибар, узиманих са шест мерних места (узорковано у марту), приказани су у табели 4.16 и табели 4.17 (узорковано у јуну). За период крај зиме и почетак пролећа, садржај олова је прелазио границу максимално дозвољеног садржаја и варирао је у зависности од места узорковања. Садржај олова у води речног тока се кретао од  $0,15 \text{ mg dm}^{-3}$  до  $0,55 \text{ mg dm}^{-3}$ . Најизраженије одступање по питању садржаја олова је на мерном месту  $A_1$  које се географски налази између депонија  $B_1$  и  $B_2$ , односно низводно после депоније  $B_1$  и пре депоније  $B_2$ . Депонија  $B_1$  заузима површину од 22 ha са количином депонованог материјала од око 12.000.000 t и даље је активна. Израженији садржај олова је и на мерном месту  $A_6$ . То је једно од мерних места у Лепосавићу, налази се поред флотације и претпоставља се да је на неким местима цев за одвод јаловине оштећена, при чему се део испуштене јаловине меша са водом из локалног потока и заједно са њом улива у Ибар. На основу приказаних резултата, садржај цинка се кретао од  $0,12 \text{ mg dm}^{-3}$  до  $0,45 \text{ mg dm}^{-3}$  у зависности од места узорковања, док је садржај кадмијума готово на свим местима узорковања био идентичан и нижи од максимално дозвољеног.

Резултати одређивања олова, кадмијума и цинка у узорцима воде реке Ибар (за крај пролећа и почетак лета) приказани су у табели 4.17. Садржај олова у речном току за овај период се кретао од 0,25 до  $0,65 \text{ mg dm}^{-3}$ , што је било још израженије одступање од границе дозвољеног. Повећан је и садржај цинка, и у зависности од места узорковања кретао се од  $0,13\text{-}0,73 \text{ mg dm}^{-3}$ , док промена у садржају кадмијума није било. Како је граница максимално дозвољеног садржаја за цинк знатно већа у односу на остале метале,

тако ни повећане вредности за садржај цинка нису биле алармантне. Пораст сдржаја тешких метала низводно у води реке Ибар, с обзиром да производни погони комбината не раде, може се приписати кишовитом периоду. Веће количине атмосферских падавина довеле су до спирања катјона са депонија и њихову миграцију у речно корито.

Зависност садржаја тешких метала од места узорковања у води реке Ибар представљена је графички, слика 4.3.



Слика 4.3 Графички приказ зависности садржаја олова, кадмијума и цинка од места узорковања дуж тока реке Ибар

*A<sub>1</sub>*–Дудин крш, *A<sub>2</sub>*–Рударе, *A<sub>3</sub>*–Грабовац, *A<sub>4</sub>*–Лепосавић пре јаловишта, *A<sub>5</sub>*–Лепосавић после јаловишта, *A<sub>6</sub>*–Лепосавић–флотација, *МДК*–максимално дозвољена концентрација

На основу графичког приказа и поређења садржаја наведених тешких метала, на локацијама 1,2 и 6 највише има цинка уз знатан садржај олова. На локацијама 4 и 6 доминира олово. Ово указује на чињеницу да су главни загађивачи воде Ибра из групације тешких метала олово и цинк [158].

Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка добијени применом потенциометријске стрипинг анализе показали су добро слагање са резултима добијеним атомском апсорпционом спектрометријом. Садржаји кадмијума мањи од  $10 \mu\text{g dm}^{-3}$  су прецизно одређивани применом потенциометријске стрипинг анализе.

### 4.3.2 Одређивање олова, кадмијума и цинка у подземним водама

#### Одређивање олова, кадмијума и цинка у водама бунара

Одређивање садржаја олова, кадмијума и цинка у подземним водама обухватило је воде пет бунара, зиданих од камена, који се налазе на пет различитих места и то:

**Б1–село Рударе**, бунар стар тридесет година, дубине 8 m, висине воденог стуба 3 m, на раздаљини 50 m од реке, покривен црепом. Вода се узима помоћу ђерма, користи се само за наводњавање башти.

**Б2–село Грабовац**, бунар стар тридесет година, дубине 11 m, висине воденог стуба 9 m. Вода се узима кофом или црпи пумпом, користи се за наводњавање башти. У сушном периоду вода се повлачи. Покривен је дрвеним поклопцем. Налази се поред магистралног пута, а од реке је удаљен око 100 m.

**Б3–село Житковац**, бунар дубине 10 m, висине воденог стуба 5–6 m и старости око четрдесет година. Покривен је црепом, вода се узима кофом и користи за прање и наводњавање. Удаљен је 50 m од места одлагања флотацијског отпада у Житковацу и 200 m од Ибра.

**Б4–село Србовац**, бунар дубине 7 m и висине воденог стуба 3–4 m. При изливању реке Ибар, у пролећном периоду, често бива поплавлjen док се у сушном периоду вода повлачи. Вода се из бунара узима кофом и користи се за поливање башти. Од Ибра је удаљен око 20 m и покривен је дрвеним поклопцем.

**Б5–село Горњи Крњин**, бунар стар 10 година, вода бунара користи се за прање и поливање, а узима се помоћу хидрофора или кофе. У сушним периодима ниво воде у бунару се смањује а бунар је од Ибра удаљен око 100 m, покривен је дрвеним поклопцем, (слици 4.4).



Слика 4.4 Подземна–бунарска вода

Садржај олова, кадмијума и цинка у води бунара одређиван је потенциометријском стрипинг анализом. Резултати појединачних одређивања приказани су у табели 4.19–4.21.

Табела 4.19 Резултати одређивања садржаја олова у води бунара

Локација бунара	Садржај олова у зависности од периода узорковања ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )				МДК ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )
	фебруар	април	август	октобар	
Б1	7,30	9,05	5,73	6,35	10
Б2	7,19	9,94	5,01	7,01	
Б3	6,56	9,96	6,15	6,22	
Б4	6,40	7,35	4,23	4,93	
Б5	7,45	7,95	5,54	6,19	

Б1–Рударе, Б2–Грабовац, Б3–Житковац, Б4–Србовац, Б5–Горњи Крњин, МДК–максимално дозвољене концентрације

Табела 4.20 Резултати одређивања садржаја кадмијума у води бунара

Локација бунара	Садржај олова у зависности од периода узорковања ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )				МДК ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )
	фебруар	април	август	октобар	
Б1	1,93	2,30	1,40	1,88	3
Б2	2,09	2,80	1,18	1,69	
Б3	1,93	1,97	1,24	1,90	
Б4	1,92	1,54	0,92	1,40	
Б5	2,08	1,62	1,03	1,11	

Б1–Рударе, Б2–Грабовац, Б3–Житковац, Б4–Србовац, Б5–Горњи Крњин, МДК–максимално дозвољене концентрације

Табела 4.21 Резултати одређивања садржаја цинка у води бунара

Локација бунара	Садржај олова у зависности од периода узорковања ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )				МДК ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )
	фебруар	април	август	октобар	
Б1	127,32	150,91	50,93	120,16	3000
Б2	169,13	200,34	52,45	148,17	
Б3	151,32	217,63	67,89	153,21	
Б4	134,17	169,19	47,64	139,35	
Б5	142,44	191,27	45,70	99,80	

Б1–Рударе, Б2–Грабовац, Б3–Житковац, Б4–Србовац, Б5–Горњи Крњин, МДК–максимално дозвољене концентрације

Након узорковања у водама бунара је мерено рН. Измерене вредности приказане су у табели 4.22.

Табела 4.22 Вредности рН у водама бунара

Локација бунара	рН				МДК
	фебруар	април	август	октобар	
Б1	6,80	6,40	7,30	6,76	6,50–8,50
Б2	6,30	6,20	7,18	7,21	
Б3	6,40	6,30	7,40	6,90	
Б4	6,90	6,59	7,50	6,60	
Б5	6,50	6,30	7,20	6,80	

Б1–Рударе, Б2–Грабовац, Б3–Житковац, Б4–Србовац, Б5–Горњи Крњин, МДК–максимално дозвољене концентрације

Одређивање садржаја олова, кадмијума и цинка у водама бунара вршено је и истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе. Резултати тог одређивања као и упоредни приказ резултата појединачних и истовремених одређивања приказани су у табели 4.23.

Табела 4.23 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у води бунара, појединачно и истовремено, применом потенциометријске стрипинг анализе

		Садржај ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )		MDK ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )
		појединачно	истовремено	
Pb	B1	9,05	8,57	10
	B2	9,94	9,41	
	B3	9,96	9,43	
	B4	7,35	6,96	
	B5	7,95	7,53	
Cd	B1	2,30	2,47	3
	B2	2,80	3,01	
	B3	1,97	2,12	
	B4	1,54	1,66	
	B5	1,62	1,74	
Zn	B1	150,91	153,88	3000
	B2	200,34	204,28	
	B3	217,63	221,91	
	B4	169,19	172,52	
	B5	191,27	195,03	

B1–Рударе, B2–Грабовац, B3–Житковац, B4–Србовац, B5–Горњи Крњин, MDK–максимално дозвољене концентрације

Добијени садржаји при истовременим одређивањима у модел растворима су били са грешком: за олово 4–6 %, за кадмијум 6–7 % и за цинк 1–2 %. Стандардна одступања била су: код олова 0,30–0,58  $\mu\text{g}$ , код кадмијума 0,03–0,47  $\mu\text{g}$  и код цинка 0,23–0,46  $\mu\text{g}$ .

На основу приказаних резултата закључено је да су садржаји одређиваних метала, у води свих посматраних бунара, били испод границе максимално дозвољених. Анализирајући резултате по периодима узорковања, садржај метала у води свих бунара, током зимског периода је био изнад полувредности максимално дозвољених. Садржај одређиваних метала је био нешто већи у априлу месецу. То се може повезати са временским приликама (отапање снега, падање киша) и појавом инфилтрације тешких метала са површине земљишта до подземних вода. Осим тога, за исти период, вредности рН су се кретале од 6,20–6,59 (табела 4.22). Како је максимално дозвољена вредност рН у водама 6,50–8,50, можемо рећи да ове вода показује благо кисео карактер и добра су средина за кретање одређиваних метала, па самим тим и већи садржај [159].

Током узимања узорака воде бунара вршено је мерење и температуре воде. Закључено је да температура подземних вода зависи од просечне годишње вредности температуре ваздуха за одређену област и претежно је константна, са веома малим варијацијама на већим дубинама. На дубинама око 7 m, варијација температуре воде бунара износила је 0,5 °C [140].

### Одређивање олова, кадмијума и цинка у изворским водама

Изворске воде су испитиване на местима у подножју Копаоника, општина Лепосавић на територији северног дела Косова и Метохије. Више од 40 % површине општине Лепосавић чине села. Водоснабдевање становништва на овим просторима је индивидуалне природе, што значи да се становништво ових села напаја из непосредних, природних изворишта воде. Број таквих изворишта није мали а просечни дневни капацитет једног извора су све опште потребе за око десетак становника укључујући и напајање стоке и поливање башти.

Ове воде се често само подвргавају процесу „предходне” припреме, најчешће током каптажирања, након чега се директно користе за пиће, припрему хране и др. Врло ретко ове воде подлежу хемијско-биолошкој контроли и никаквој припреми и преради.

Изворишта и облик каптажирања изворских вода приказани су на слици 4.5.



Слика 4.5 Подземна–изворска вода

Резултати одређивања садржаја олова у узорцима изворских вода, са временским размаком узорковања око месец дана, дати су у табели 4.24.

Становништво северног дела Косова и Метохије је суочено са озбиљним проблемом водоснабдевања из градске водоводне мреже. У таквој ситуацији становништво се

снабдева водом из околних природних изворишта која ретко подлежу хемијско-биолошкој контроли. С обзором да је контрола квалитета воде у директној вези са еколошким захтевима и здрављем људи, приступљено је анализи, праћењу и контроли садржаја тешких метала (Pb, Cd, Zn) у наведеним водама.

Табела 4.24 Резултати одређивања садржаја олова у узорцима изворских вода

	Концентрација олова, $\bar{X}$ ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )		
	новембар	децембар	фебруар
Планиница	29,54	30,84	29,24
Градиште	41,28	40,53	40,97
Базиће	26,13	27,05	25,74
Марушиће	24,00	24,37	24,67
Бело Брдо	53,91	54,43	53,21
Миолиће	51,14	51,78	52,14
Витановиће	47,63	48,19	46,52
*MDK за олово ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )	50		

\*[55]

Резултати овог испитивања приказани су у табели 4.25. Ради поређења, вршена су испитивања у дејонизованој, бидестилованој, као и у води градског водовода.

Табела 4.25 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у водама природних извора на територији општине Звечан

	Концентрација, $\bar{X}$ ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )		
	олово	кадмијум	цинк
Дејонизована вода	0,00	0,00	0,00
Бидестилована вода	3,41	2,87	4,11
Дестилована вода	4,62	2,94	4,89
Чесменска вода	9,13	3,54	11,95
Изворска вода Рударе	20,17	4,11	18,49
Изворска вода Звечан	19,05	4,31	17,28

Резултати праћења садржаја олова, кадмијума и цинка у изворској води Звечан (у последњој недељи октобра), приказани су у табели 4.26.

Резултати одређивања садржаја олова у узорцима изворских вода подкопаоничких села (табела 4.24) указују да се тамошња изворска вода, у односу на садржај олова, може користити за пиће. На граници максимално дозвољене концентрације олово се налази у извору Бело Брдо (недалеко од јамског отвора) и у селу Миолиће. Појачано присуство



олова у изворским водама на наведеним мерним местима делимично се може објаснити близином рудника и рудничких активности као и појачаном фреквенцијом саобраћаја и начина транспорта руде. Изворска вода у селима која су географски ван утицаја загађивача показала је садржај олова нижи од максимално дозвољене концентрације [160].

Табела 4.26 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у изворској води Звечан

Време узорковања	Концентрација, $\bar{X}$ ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )		
	олово	кадмијум	цинк
Октобар	19,23	4,74	17,77
	18,17	4,53	18,18
	19,33	4,07	18,93
	17,71	4,89	16,64
	20,69	4,25	19,83

На основу приказаних експерименталних резултата (табела 4.25), садржај олова, кадмијума и цинка у изворским водама, северног дела Косова и Метохије не прелазе МДК у пијаћој води. Стога, ове изворске воде у погледу садржаја ова три тешка метала задовољавају критеријум воде за пиће и могу се користити као вода за пиће без предходне припреме и обраде [138].

#### 4.4 ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА У ЗЕМЉИШТУ

Степен загађености земљишта у једном региону зависи од развијености индустрије и саобраћаја, од степена урбанизације односно од све већег нагомилавања индустријских и комуналних отпада, нарочито оног који се биолошки тешко и споро разграђује. Експлоатација различитих рудних налазишта угрожава земљиште на два основна начина: јаловином која се одлаже у околини рудника често на продуктивном земљишту и токсичним материјама које загађују земљиште и воду.

Индустријски комплекс Рударско–металуршко–хемијског комбината (РМХК) Трепча (слика 4.6) северни део Косова и Метохије оптерећује са седам својих депонија и без обзира што је овај комплекс још 2000. год. престао са радом он представља потенцијалну опасност по животну средину Косовске Митровице, Звечана и околине. Како је у Звечану лоцирана Металургија олова са Топионицом и Рафинеријом у којима се од концентрата олова производило како сирово тако и рафинисано олово, извршено је испитивање садржаја олова у: земљишту индустријског круга, земљишту са чије је површине уклоњена депонија (депонија Гатер), непољопривредном земљишту и земљишту делова градске зоне.



Слика 4.6 Индустијски круг Рударско–металуршко–хемијског комбината Трепча

Одређивање садржаја олова у индустријском земљишту вршено је атомском апсорпционом спектрометријом, а резултати овог испитивања приказани су у табели 4.27–4.30. Садржај олова, кадмијума и цинка у земљишту одређиван је појединачно и истовремено, применом потенциометријске стрипинг анализе. Резултати тог одређивања приказани су у табелама 4.31 и 4.32.

Табела 4.27 Резултати одређиваних параметара у узорцима земљишта индустријског круга Трепча

Мерења	Узорак	pH	Влажност, W (%)	Температура, t (°C)
I	I	7,6	12,14	25,5
	II	3,4	10,26	25,6
	III	8,1	9,57	25,0
II	I	7,1	13,65	23,1
	II	2,6	10,79	22,7
	III	7,6	7,44	22,4
III	I	7,5	3,92	22,6
	II	3,2	2,71	22,7
	III	7,9	4,32	22,6
VI	I	7,0	6,73	24,3
	II	3,2	6,84	24,4
	III	7,9	2,48	24,6
Садржај олова у узорку I				19,10
Садржај олова у узорку II				3,40
Садржај олова у узорку III				134,08
				$\bar{X}_{Pb}$ (mg/kg)

I–узорак са зелене површине, II–узорак са места где је некада радила стара флотација, III–узорак у близини рафинерије

Табела 4.28 Резултати одређиваних параметара у узорцима заосталог очврслог материјала са депоније Гатер

	Узорак 1	Узорак 2	Узорак 3
Влага (%)	9,15	12,40	10,33
pH	10,4	11,3	11,4
Pb (mg/kg)	15,30	52,30	22,00

Табела 4.29 Резултати одређиваних параметара непољопривредног земљишта

	pH	Pb (mg/kg)
Насеље–Мали Звечан	5,2–6,3	28,80
Балон сала–Звечан	3,9–4,7	40,59
Балон сала–Косовска Митровица	6,9–7,3	20,63
Обданиште–Косовска Митровица	5,8–6,4	15,23
Официрске зграде–Косовска Митровица	7,6–8,2	11,67

Како је код узорака индустријског земљишта, атомском апсорпционом спектрометријом, утврђено да садржај олова прелази горњу границу детекције потенциометријске стрипинг анализе, приступило се разблаживању ових узорак. Садржај олова, применом потенциометријске стрипинг анализе, одређиван је из разблажених узорака.

Табела 4.30 Резултати одређивања садржаја олова у земљишту применом потенциометријске стрипинг анализе

Насеље–Мали Звечан	29,04	I	191,12
Балон сала–Косовска Митровица	21,39	II	41,24
Обданиште–Косовска Митровица	16,94	III	1296,34
Официрске зграде–Косовска Митровица	12,64	Балон сала–Звечан	41,05
$\bar{X}_{Pb}$	$\mu g/g$		

$\bar{X}_{Pb}$  – средња вредност одређиваних садржаја олова, Узорак I–хумусна површина, узорак II–песковити насип на делу где је некада радила стара флотација, узорак III–у близини рафинерије

Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка, појединачно применом потенциометријске стрипинг анализе, у узорцима земљишта приказани су у табели 4.31 (узорковано фебруара 2010. год.). Квалитет земљишта северног дела Косова и Метохије у погледу садржаја олова, кадмијума и цинка, одређиван истовремено потенциометријском стрипинг анализом, приказан је у табели 4.32.

Табела 4.31 Резултати појединачног одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у земљишту применом потенциометријске стрипинг анализе

$\bar{X}$ ( $\mu g/g$ )	Мерно место							МДК ( $\mu g/g$ )
	R	G	Ž	S	K	Db	Dž	
Pb	179,45	225,40	117,05	134,90	390,70	2490,20	1030,94	100
Zn	310,08	598,00	264,00	870,20	301,00	1100,40	780,10	300
Cd	4,00	8,30	38,10	4,20	26,00	33,90	13,90	3

$\bar{X}$  – средња вредност измерених садржаја, број мерења=5, R–Рударе, G–Грабовац, Ž–Житковац, S–Србовац, K–Горњи Крњин, Db–депонија Бостаниште, Dž–депонија Житковац, МДК–максимално дозвољене концентрације

Табела 4.32 Резултати истовременог одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у земљишту применом потенциометријске стрипинг анализе

$\bar{X}$ ( $\mu g/g$ )	Мерно место							МДК ( $\mu g/g$ )
	R	G	Ž	S	K	Db	Dž	
Pb	169,48	212,88	110,53	127,41	370,46	2363,47	999,72	100
Zn	300,40	579,34	254,05	867,89	291,60	1097,71	778,19	300
Cd	3,85	7,98	36,72	4,04	25,03	32,63	13,43	3

$\bar{X}$  – средња вредност измерених садржаја, број мерења=5, R–Рударе, G–Грабовац, Ž–Житковац, S–Србовац, K–Горњи Крњин, Db–депонија Бостаниште, Dž–депонија Житковац, МДК–максимално дозвољене концентрације

Земља представља капиларно порозни колоидни систем чије су поре испуњене ваздухом при чему вода са честицама земље може бити везана физичко–механички, физичко–хемијски или хемијски. Тако да се земља може разматрати као чврсти микропорозни електролит велике нехомогености и мале макронехомогености при потпуном одсуству механичког мешања и померања њене чврсте фазе.

Узимање узорака земљишта у индустријском кругу вршена су у временском распону од неколико недеља. У том периоду спољашње температуре су биле знатно повишене, киша која је периодично падала није деловала дубље обзиром на високе спољашње температуре као и температуре земљишта која се кретала од 22,4–25,6 °С.

У табели 4.27 приказани су резултати мерења вредности рН, влажности, температуре као и садржаја олова на три мерна места у земљишту индустријског круга. Избор мерних места извршен је према врсти тла, мерно место: I. карактерише зелена (хумусна) површина, II. место где је некада радила стара флотација, III. место у близини рафинерије. На основу приказаних резултата, узорци земљишта из индустријског круга имају кисео карактер и одређени проценат влаге. Најнижа вредност рН је на мерном месту где је претходно деценијама радила стара флотација

Влажност за прва два мерења, у узорцима са мерних места I и II, се кретала од 10–13 %, а у узорцима са мерног места III влажност је била нижа од 10 %. Друга два мерења су показала ниже вредности за влажност узорака на свим мерним местима, што је сходно температури и атмосферским приликама било и очекивано.

Садржај олова у узорцима на сва три мерна места у индустријском кругу је био висок, највећи је на мерном месту у близини рафинерије. Закључено је да висок садржај олова у индустријском кругу не зависи од рН и влажности земљишта већ од структуре земљишта и самог технолошког процеса прераде олова који за собом повлачи велику количину отпадног материјала, што оптерећује сам индустријски круг Трепче и читаву околину.

Резултати одређивања садржаја олова у узорцима преосталог материјала на депонији "Гатер" (депоновани материјал са тог простора је у међувремену уклоњен) приказани су у табела 4.28. Добијене вредности показују да преостала маса ове депоније има базан карактер (рН је у интервалу од 10,4–11,4), док је садржај олова од 3–10 пута већи од дозвољене границе за не штетан отпад (<5 mg/kg). Еколошки аспекти не допуштају одлагање гомила отпада са којих су узети горе урађени узорци.

Наведени параметри мерени су и у узорцима непољопривредног земљишта, односно земљишта под различитим видовима заштите из делова градског насеља, а резултати основних хемијских својстава земљишта (рН и садржај олова) приказани су у табели 4.29. На основу приказаних резултата, киселост непољопривредног земљишта креће се од 3,9 до 8,2 рН јединица, односно од јако киселе до алкалне средине. Реакција земљишта директно утиче на мобилност хранљивих елемената односно условљава њихову приступачност за биљке, као и мобилност токсичних елемената. Изразито кисела реакција земљишта (рН 3,9–4,7) је на мерном месту Балон сала–Звечан, док је у насељу Мали Звечан вредност рН земљишта 4,3–5,2. Праћени садржај олова у наведеном земљишту не прелази границу максимално дозвољеног наведену према Правилнику о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту [162].

Добијени резултати одређивања олова, кадмијума и цинка, појединачно и истовремено, применом потенциометријске стрипинг анализе показују да је на свим мерним местима садржај прелазио границе максимално дозвољених (табела 4.31 и 4.32). У околном земљишту активне депоније садржај је знатно већи у односу на садржај у непосредној близини пасивне депоније. На депонији Бостаниште садржај олова је био и до двадест пута већи.

На непољопривредном земљишту, садржај олова од 12,64–41,05  $\mu\text{g/g}$ , одређиван је са грешком од 1,02–1,12 %. Грешка одређивања олова за вредности нађене у узорцима индустријског круга и депонија су биле различите. Применом потенциометријске стрипинг анализе, садржај олова у земљишту од 100–400  $\mu\text{g/g}$  одређиван је са тачношћу

од  $-2,57\%$  па до  $-2,95\%$ , а садржаји од  $1000\ \mu\text{g/g}$  и већи одређивани су са грешком од  $-3,60\%$  па до  $4,00\%$ .

Садржај кадмијума на свим мерним местима је био већи од границе дозвољеног, и кретао се од  $4\text{--}40\ \mu\text{g/g}$ . Резултати истовременог одређивања, за мање садржаје кадмијума, су били са грешком од  $7\%$ , док су већи садржаји одређивани тачније са грешком од  $2,40\text{--}2,50\%$ .

Цинк је у индустријском земљишту нађен у количинама од  $300\text{--}900\ \mu\text{g/g}$ , а у узорцима са депоније његов садржај је прелазео и  $1000\ \mu\text{g/g}$ . Сви одређивани садржаји цинка били су у оквиру граница тачности од  $\pm 2\%$ .

#### 4.5 ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА У ВАЗДУХУ

Без обзира на географску ширину и степен развоја, практично у свим крајевима света, ваздух је загађен бројним загађујућим материјама [163].

Процена, са аспекта хемијског квалитета ваздуха на северном делу Косова и Метохије, вршена је одређивањем садржаја олова, кадмијума и цинка у седиментима из ваздуха. Резултати одређивања садржаја тешких метала атомском апсорпционом спектрометријом у узорцима таложних материја из ваздуха приказани су у табели 4.33.

Табела 4.33 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у седиментима ваздуха

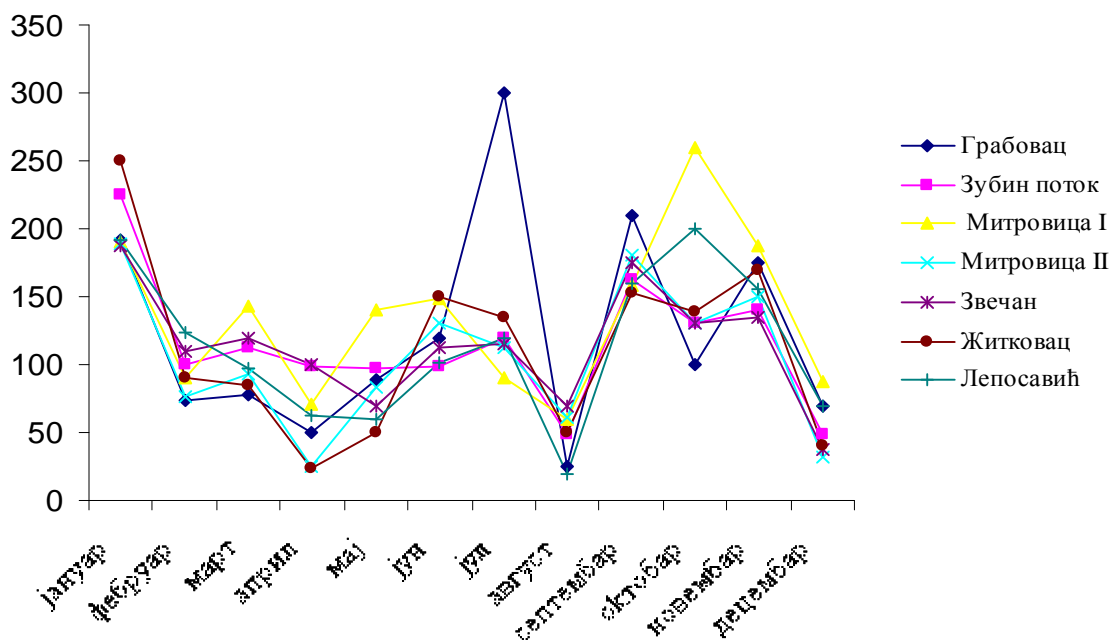
		Измерене годишње вредности, $\mu\text{g dm}^{-3}/\text{dan}$		
		Минималне	Средње	Максималне
А	Pb	1,60	31,40	107,27
	Cd	0,49	0,73	1,22
	Zn	25,94	206,20	647,15
Б	Pb	4,65	36,40	155,78
	Cd	0,20	0,53	0,89
	Zn	44,14	87,40	131,09
З	Pb	0,44	92,00	329,37
	Cd	1,29	3,93	6,13
	Zn	4,26	97,50	307,79
Ж	Pb	5,30	76,17	306,92
	Cd	1,69	4,87	8,35
	Zn	31,81	68,60	120,77
Г	Pb	3,03	30,00	115,74
	Cd	0,47	1,70	2,27
	Zn	2,34	58,20	119,62

А–Косовска Митровица–обданиште, Б–Косовска Митровица–електродистрибуција, З–Звечан–обданиште, Ж–Жеровница–ромски камп, Г–Грабовац–бензинска пумпа

Граничне вредности имисије су:  $250 \mu\text{g dm}^{-3}/\text{дан}$  за олово,  $5 \mu\text{g dm}^{-3}/\text{дан}$  за кадмијум и  $400 \mu\text{g dm}^{-3}/\text{дан}$  за цинк [62]. На основу приказаних резултата, максимални измерени садржаји олова су прелазили граничну вредност имисије на местима Звечан–обданиште и Жеровница–ромски камп. На истим мерним местима су и максимално измерени садржаји кадмијума ( $6,13\text{--}8,35 \mu\text{g dm}^{-3}/\text{дану}$ ). Средње годишње вредности садржаја тешких метала нису прелазе граничну вредност, осим вредности за кадмијум на мерном месту



Житковац–ромски камп. Зависност садржаја укупних таложних материја од места узорковања приказана је графички на слици 4.7.



Слика 4.7 Месечне вредности укупних таложних материја из ваздуха

На основу приказане графичке зависности, укупни садржај таложних материја у току године дана била је највећа у месецу јулу на мерном месту Грабовац–бензинска пумпа. На свим мерним местима скоро да је највише таложења било од септембра до новембра месеца што се може објаснити појачаним интензитетом падавина. Висока вредност таложења је и у јануару док је најмање таложење аероседимената било у августу.

У узорку седимента ваздуха са највећим садржајем таложних материја, одређиван је садржај олова, кадмијума и цинка, појединачно и истовремено, применом потенциометријске стрипинг анализе. Резултати овог одређивања приказани су у табели 4.34.

На основу приказаних резултата, садржаји метала одређивани истовремено су одступали у односу на садржаје одређиване појединачно.

Табела 4.34 Резултати појединачног и истовременог одређивања олова, кадмијума и цинка у седиментима ваздуха применом потенциометријске стрипинг анализе

	Измерене вредности, $\mu\text{g dm}^{-3}/\text{dan}$	
	А	В
Pb	324,62	320,91
Cd	8,14	8,30
Zn	622,38	634,39

А–вредности одређиване појединачно, В–вредности одређиване истовремено

Главни извори загађивача ваздуха у северном делу Косовске Метровице су продукти: индивидуалних котларница, саобраћаја, депонија, сагоревања у домаћинствима, топланама, смеће као и низак степен јавне хигијене.

На основу добијених резултата може се констатовати да је ваздух у северном делу Косовске Метровице у погледу садржаја олова, кадмијума и цинка местимично загађен. Укупан садржај таложних материја из ваздуху током године није константан. Постојање таложних материја у ваздуху у великој мери зависи од годишњих доба и падавина тако да је природа, што се тиче овог проблема, довољна сама себи за опоравак.

#### 4.6 ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА У БИЉКАМА

На основу интензитета накупљања тешких метала биљке се деле у три групе: акумулаторе, индикаторе и оне код којих је накупљање занемарљиво [65]. У акумулаторе, убрајају се оне биљке које у надземним деловима могу да накупе значајне количине тешких метала. Биљке индикатори се користе за индикацији микроелемената у земљишту јер усвајање и транспорт ових елемената у надземне органе одражава њихов садржај у спољашњој средини. Трећу групу чине биљке у којима је концентрација тешких метала у надземном делу углавном константна и не зависи од концентрације метала у земљишту.

Када у биљкама садржај метала пређе критичну вредност механизам регулације усвајања јона се оштећује, а накупљање тешких метала у биљкама постаје неконтролисано и веома интензивно. Карактеристично за биљке акумулаторе је да у одређеним условима могу имати знатно већи садржај неких микроелемената. Усвајање елемената у биљкама је регулисано низом фактора који зависе од саме биљке и од услова животне средине. Главни фактор који контролише садржај елемената у биљкама јесте генетски потенцијал за исхрану, који се испољава у неједнакој осетљивости: према недостатку или вишку неког елемента, различитом садржају, расподели и способности за акумулирање појединих елемената [65].

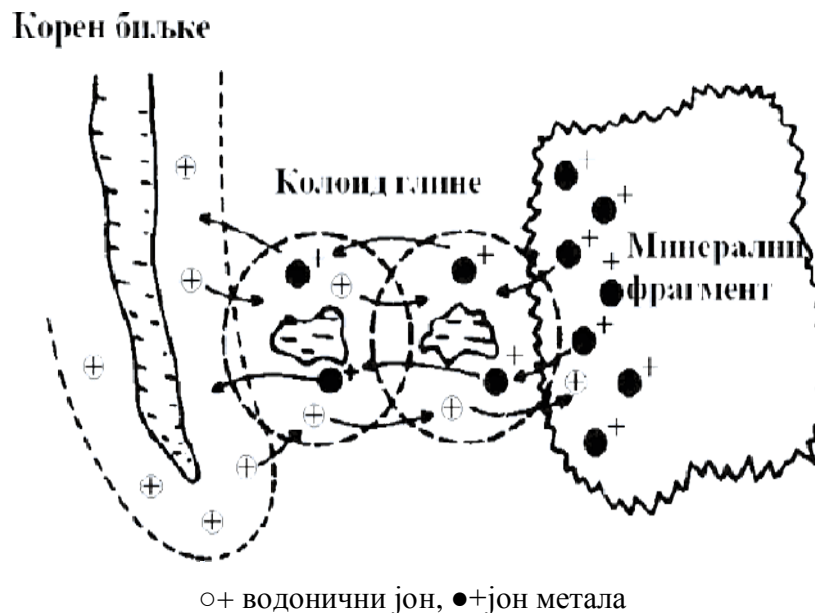
Биљке са високим потенцијалом за усвајање могу садржати и до 60 пута више микроелемената од биљака са ниским потенцијалом. Специфичност врсте и генотипова у односу на минералну исхрану проистиче из њихове прилагођености одређеним еколошким условима, специфичности метаболизма, морфолошке и анатомске грађе.

Способност биљке да искористи земљиште, односно да усвоји микроелементе зависи од морфологије корена, што не подразумева само величину, него и број и дужину коренових длачица, које површину корена могу повећати и до 10 пута. Корен има три важне функције: везивање биљке за подлогу, усвајање и транспорт материје и воде, синтезу фитохормона и других органских једињења. Поред улоге у усвајању елемената из земљишта корен је и својеврсни филтер.

Есенцијални елементи врло лако пролазе коренску баријеру, лако пролазе у надземне делове биљака и мобилни су кроз њих, док се токсични елементи задржавају, у колико нису присутни у превеликим концентрацијама. Познато је да епидермис корена представља баријеру за усвајање олова, а да су бакар и хром слабо мобилни у надземне делове биљке. Мангана има најмање у корену јер је овај елемент саставни део хлорофила и по својој физиолошкој улози је најпотребнији у листовима [64,65].

Цинк карактерише велика мобилност кроз биљку и слабо задржавање у корену. Кадмијум је у физиолошком смислу непотребан биљци, али врло лако се креће ка надземним деловима.

Исхрана биљака, у погледу усвајања метала, шематски је приказана на слици 4.8.



Слика 4.8 Шематски приказ усвајања метала од стране корена биљке

Одређивање олова, кадмијума и цинка, применом потенциометријске стрипинг анализе, вршено је у: биљкама акумулаторима и биљкама које се користе у исхрани.

Примена биљака акумулатора за уклањање тешких метала испитана је мерењем садржаја олова, кадмијума и цинка пре и након процеса сорпције од стране *Armerije maritime* (из земљишта) и беле врбе (из воде).

Утицај тешких метала на живе организме (људе и животиње) испитана је мерењем садржаја олова, кадмијума и цинка у спанаћу, гајеном на територији Косова и Метохије и у биомаси природних травњака.

#### 4.6.1 Одређивање олова, кадмијума и цинка у биљкама акумулаторима

##### *Armerija maritima*

Резултати одређивања садржаја олова у *Armeriji maritimi* након процеса накупљање из земљишта приказани су у табели 4.35.

Табела 4.35 Резултати одређивања садржаја олова у *Armeriji maritimi*

*проба	неутрална средина		кисела средина	
	СМ (g)	накупљено олово (%)	СМ (g)	накупљено олово (%)
I	3,4	<0,10	3,1	<0,10
II	2,9	1,37	2,9	1,40
III	3,7	1,79	3,2	1,67
IV	3,3	1,51	3,4	1,80
V	3,1	0,99≈1	3,0	1,79

\*I–проба без олова, II–проба са 10 mg олова, III–проба са 20 mg олова, IV–проба са 30 mg олова, V–проба са узорком јаловине, СМ–сува материја

За уклањање загађујућих супстанци из животне средине и њихово превођење у нешкодљиве облике данас се све чешће користе више зелене биљке–биљке акумулатори. Захваљујући својим апсорпцијским способностима ове биљке могу да смање а дужом употребом и потпуно уклоне, деградирају, метаболишу или имобилишу широк спектар контаминената. Користе се за деконтаминацију загађених вода, земљишта, јаловина, ваздуха [164,165]. Бројни су примери коришћења ових биљака за сакупљање олова из земљишта (*bela lobada*, *trputac*, *brassica junaca*), из отпадних вода (језерска шашина). Велику улогу у акумулирању штетних материја из ваздуха, вода и земљишта имају шуме.

У овом раду је коришћена *armerija maritima* за уклањање олова из површинског дела индустријских депонија [166–168].

*Armeria maritima* има способност да се нормално развија и расте на земљиштима која су природним или антропогеним путем обогаћена тешким металима. Успева на надморској висини од 500–2000 m. Расте полако и на сунчаној страни, а подједнако добро се развија и

у саксијским условима. Читаве године је зелена, достиже величину: корени систем од 10–15 cm а надземни део од 20–30 cm, слика 4.9.

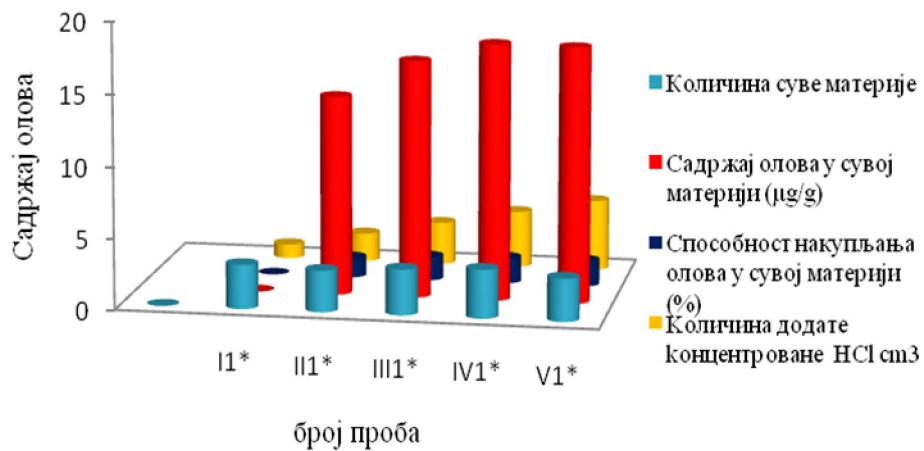


Слика 4.9 *Armeria maritima*

На основу приказаних резултата закључено је да *Armeria maritima* има способност накупљања–елиминације олова из земљишта. Из пробе, која је садржала 20 mg олова, процесом накупљања је уклоњено 1,8 %, а из пробе са узорком јаловине око 1 %. Мања способност накупљања наведеног микро елемента је при већем садржају олова што се може објаснити засићењем епидермиса корена. Судећи по изгледу биљака (слика 4.9), не могу се уочити разлике.

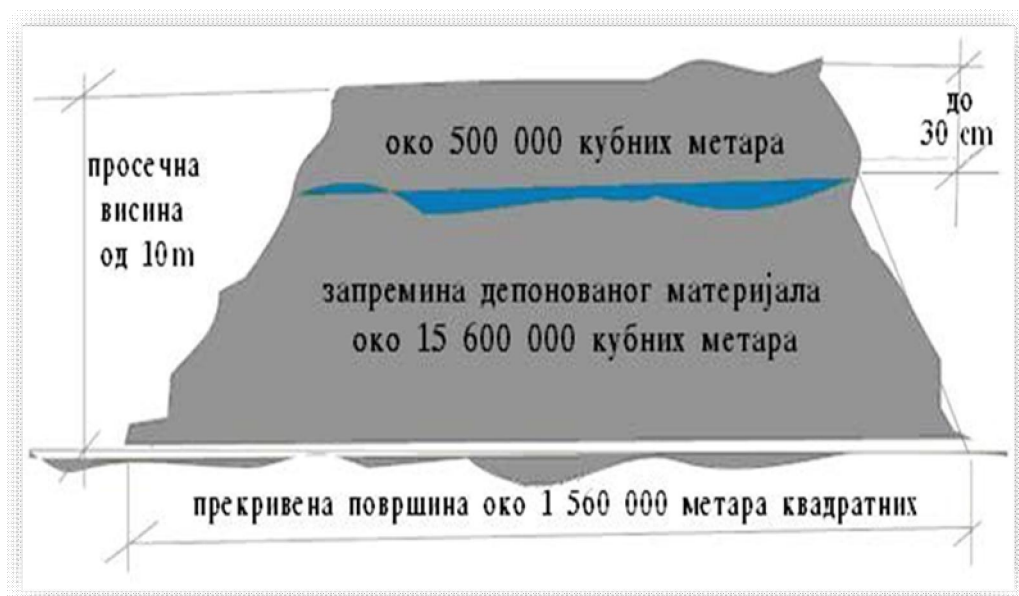
На основу резултата приказаних у тебели 4.35, количина суве биљне масе је незнатно мања, а садржај олова у сувој маси у односу на количину исте већи. То указује на могућност веће покретљивости јона олова у киселој средини па и већу адсорпцију од стране ове биљке.

Зависност садржаја олова у *Armeriji maritimi* од услова и места раста приказана је графички (слика 4.10).



Слика 4.10 Графички приказ зависности садржаја олова у *Armeriji maritimi* од услова раста

Депоније комбината Трпача заузимају површину од око 156 ha са количином депонованог материјала од 42.500.000 t, и количином олова око 1 %, што значи да се у целокупној овој маси налази око 425.000 t олова. Акумулација овог метала могућа је у горњем слоју депоније, са дубине од 15–25 cm, а то запремински одговара вредности од 500.000 m<sup>3</sup>, слика 4.11.



Слика 4.11 Шематски приказ профила депоније

Наведена запремина депонованог материјала садржи око 13.000 kg олова. Како 1 kg суве материје ове биљне врсте апсорбује 18 mg олова то је за очишћење ове површине потребно преко 50.000 kg суве материје биљке *Armerija maritima*. Што се може постићи засађивањем и уклањањем ове културе за пар година [147].

Олово се из уклоњене биљне културе може ослободити екстракцијом или уништити спаљивањем биљног материјала на депонијама за опасни отпад. У колико би се ова биљна врста користила у комбинацији са неком другом биљном врстом нпр. *Brassica juncea*, која на основу досадашњих истраживања, има способност накупљања и до 3 % олова, очишћење наведене површине би трајало пуно краће.

### Бела врба (*Salix*)

У данашње време посебан значај се даје загађењу речних екосистема тешким металима [32,33]. За уклањање тешких метала и њихово превођење у нешкодљиве облике све чешће се користе дугогодишње дрвенасте биљке.

Познато је да биљке имају способност да усвајају различите минералне материје, поред оних које су потребне за њихово несметано одвијање животних процеса (Zn, Mn, Co, Ni, Cu, Fe) и оне које испољавају штетно дејство (Cd, Pb, Cr). Усвајање се у највећој мери одвија преко корена, а постоје подаци и о фолијарном усвајању [65]. Захваљујући способностима усвајања, неке биљке могу да смање, а дужом употребом и потпуно уклоне, метаболишу или имобилишу широк спектар контаминената [147, 164,165].

Анализирајући стање воде реке Ибар и њен положај на северном делу Косова и Метохије наметнула се потреба за налажење начина чишћења овог воденог слива посебно од тешких метала. У новије време се чине напори за стварањем генотипова топола подесних за фиторемедијацију речних екосистема од тешких метала [29]. Овим радом акценат је дат на употребу дрвенасте биљне врсте врбе

Резултати одређивања олова, кадмијума и цинка у узорцима врбе гајеним у растворима приказани су у табели 4.36, а у узорцима речне воде у табели 4.37.



Табела 4.36 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка, накупљених из раствора, у узорцима врбе

*пробе	$m_a$ (g)	$m_b$ (g)	$m_s$ (g)	$\bar{X}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_a$ (%)	$\delta$ (%)
I	4,13	5,47	4,21	<1,00	<1,0	32,4
II	4,46	5,60	3,43	18,74	1,6	25,6
III	4,98	6,34	3,83	20,09	1,9	27,3
IV	5,10	6,67	3,92	22,89	2,2	30,7

I–проба без додавања тешких метала, II–проба са Pb, III–проба са Cd, IV–проба са Zn,  $m_a$ –маса биљака пре обраде,  $m_b$ –маса биљака после обраде,  $m_s$ –маса сувог узорка,  $\bar{X}$ –средња вредност садржаја метала у сувој маси узорка,  $K_a$ –коэффицијент биоаккумуляције,  $\delta$ –принос биомасе

Табела 4.37 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка, накупљених из речне воде, у узорцима врбе

	$\bar{x}_1$ ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )	$m_a$ (g)	$m_b$ (g)	$m_s$ (g)	$\bar{X}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_a$ (%)	$\delta$ (%)
Pb	44,83				19,01	30,3	
Cd	29,21	4,64	5,92	3,57	21,85	53,4	27,5
Zn	43,00				23,96	3,9	

$\bar{x}_1$ –средња вредност садржаја метала у речној води, број мерења=3,  $m_a$ –маса биљака пре обраде,  $m_b$ –маса биљака после обраде,  $m_s$ –маса сувог узорка,  $\bar{X}$ –средња вредност садржаја метала у сувој маси узорка,  $K_a$ –коэффицијент биоаккумуляције,  $\delta$ –принос биомасе

На раст биљака највећим делом утичу елементи које биљке усвајају из земљишта [169]. Како биљке немају развијен механизам препознавања оне, поред усвајања неопходних елемената, значајно накупљају и оне чији метаболички ефекат у биљкама није утврђен. Интензитет накупљања у највећој мери зависи од врсте елемената, његовог учешћа у биохемијским реакцијама, садржаја у спољашњој средини и др. Накупљање тешких метала углавном се врши помоћу корена. Установљено је да епидермис корена представља баријеру за усвајање олова док цинк и кадмијум карактерише велика мобилност кроз биљку и слабо задржавање у корену [28,65]. Већи број биљака се одликују способношћу за накупљањем једног или више тешких метала. *Armerija maritima* може да накупи више од 1 % олова [170]. Биљке из врсте *Thalpesi* накупљају више од 1 % олова и 3 % цинка у сувој материји. Траве активног раста могу да апсорбују од 0,3–15  $\mu\text{g}$  олова/g суве материје [32]. У новије време створени су генотипови гајених биљака подесних за уклањање тешких метала из загађених станишта [170]. Стварањем хибрида топола створени су хиперакумулатори за тешке метале. Клон тополе М–1 највећу количину кадмијума може да акумулира у корену 36–93 %, у стаблу 2–39 %, у младим листовима 2–21 %, а у старим

листовима 1,5–23 %. Клон тополе Б–81 се карактерише добрим приносом биомасе и онда када акумулација кадмијума у стаблу прелази 100  $\mu\text{g/g}$  суве материје [170].

Испитивањем већег броја врста врба из рода *Salix*, утврђено је да је концентровање метала највеће у раној вегетативној фази раста, док је у листовима највеће на крају вегетативне сезоне. Садржај кадмијума у врби (*Salix alba*) може да се креће у распону 2–62  $\mu\text{g/g}$  суве материје стабла и 3,0–160  $\mu\text{g/g}$  суве материје листова и избојака. Утврђено је да клонови ових врба имају способност акумулације кадмијума и до 651  $\mu\text{g/g}$  суве материје [171].

У оквиру испитивања приказаних у овом раду узорци врбе гајени воденим културама, у растворима тешких метала, за период од 45 дана, накупили су: 18,74  $\mu\text{g/g}$  суве материје олова, 20,09  $\mu\text{g/g}$  суве материје кадмијума и 22,89  $\mu\text{g/g}$  суве материје цинка. Узорци врба из речне воде накупили су 19,01  $\mu\text{g/g}$  суве материје олова, 21,85  $\mu\text{g/g}$  суве материје кадмијума и 23,96  $\mu\text{g/g}$  суве материје цинка. На основу приказаних резултата накупљања тешких метала из испитиваних раствора и воде реке Ибра видимо да су вредности за олово, кадмијум и цинк приближно исте. То указује на чињеницу да је биљка дрвенаста врба погодна за уклањање тешких метала из умерено загађених речних вода.

Утицај тешких метала на узорке врбе огледао се у смањењу пораста биомасе. Пораст биомасе у хранљивом раствору без садржаја метала је био 32,4 %, а у растворима олова 25,6 %, кадмијума 27,3 % и цинка 30,7 %.

У условима повећане концентрације олова у раствору смањује се асимилација неопходних елемената а последица тога је мањи пораст биомасе. Олово веома слабо реагује са преносиоцима есенцијалних јона у биљкама и задржава се у највећој мери у корену. Последица његовог већег присуства у корену је отежано даље усвајање есенцијалних елемената потребних за раст биљке. Резултати овог рада потврђују да је најмањи пораст биомасе код узорака врбе који су били изложени у раствору олова и у води реке Ибар. У узорку воде Ибра, у којем је нађено 44,83  $\mu\text{g dm}^{-3}$  олова, пораст биомасе је 27,5 %.

Када је у питању цинк треба рећи да он спада у групу елемената неопходних за развој биљака, лако пролази кроз корен и има велики афинитет према преносиоцима. То потврђује и чињеница да је пораст биомасе узорка врбе био највећи у раствору који је садржао само цинк (30,7 %). Слично се показао и кадмијум, који лако доспева у биљке без обзира што његови метаболички ефекти нису сасвим познати. На крају можемо рећи да на смањење биомасе узорка врбе у испитиваним растворима значајну улогу има присуство олова.

Коефицијент биоакумулације (однос концентрације загађујућих материја у биљци и почетне концентрације тих истих материја у хранљивој средини), као израз способности биљке да накупља метале, у растворима тешких метала износио је: 1,6 % у раствору олова, 1,9 % у раствору кадмијума и 2,2 % у раствору цинка. Биљке су биле изложене знатним садржајима тешких метала у испитиваном периоду. Без обзира што су се ти садржаји имали додавањем у порцијама (због смањења ефекта "стреса,") добијени резултати показују ниске вредности коефицијената акумулације. Треба нагласити да је и при знатним садржајима евидентно накупљање тешких метала од стране биљке врбе.

#### **4.6.2 Одређивање олова, кадмијума и цинка у биљкама које се користе у исхрани**

##### **Спанаћ**

Спанаћ је намирница изузетно богата хранљивим састојцима и доступан је током већег дела године. Садржај олова у спанаћу гајеног у околним селима Косовске Митровице, на приватним пољопривредним атарима Прилужја, Племетине, Бабиног моста, Вучитрнске Бањске и Бањске Слатине, тачније селима Вучитрнске општине која се налази на путу Приштина–Косовска Митровица, не прелази границу токсичности.

Обзиром на широку употребу спанаћа у исхрани, извршена је анализа једног микроелемента у узорцима спанаћа који је директно у понуди. Резултати испитивања садржаја олова у узорцима директне понуде спанаћа, са пијаце, који су по исказима произвођача са пет различитих локација приказани су у табели 4.38.

Табела 4.38 Резултати одређивања садржаја олова у узорцима спанаћа\*

	Садржај олова ( $\mu\text{g/g CM}$ )			
	I недеља	II недеља	III недеља	IV недеља
A <sub>1</sub>	14,87	14,34	14,56	15,38
A <sub>2</sub>	11,77	12,54	12,19	12,46
A <sub>3</sub>	15,02	15,43	15,26	15,72
A <sub>4</sub>	18,69	18,88	19,06	19,46
A <sub>5</sub>	16,89	17,79	18,33	17,64
Критични садржаји олова у спанаћу ( $\mu\text{g/g CM}$ )				10
Токсични садржаји олова у спанаћу ( $\mu\text{g/g CM}$ )				20

A<sub>1</sub>–Прилужје, A<sub>2</sub>–Племетина, A<sub>3</sub>–Бабин мост, A<sub>4</sub>–Вучитрнска Бањска, A<sub>5</sub>–Бањска Слатина, CM–сува материја

\*Узимано за анализу фебруара месеца

Садржај олова је највећи у листовима спанаћа гајеног у Вучитрнској Бањској. Нешто мањи је у Бањској Слатини, док се за спанаћ из Племетине може рећи да је садржај олова у границама нетоксичног, обзиром да се критични садржаји увек дају 10 % ниже у односу на оне које су потребне за најбољи принос [65].

Порекло олова у овој биљној врсти није јасно дефинисано, чиниоци могу бити биотички и абиотички. Ова биљна врста има изузетну потребу за Н, Р, Мп, Си, Мо, мање је осетљива на Zn, али је врло толерантана на Pb. Садржај олова у овој биљци засигурно је усвојен из спољашње средине. Усвајање микроелемената из спољашње средине зависи од садржаја и узајамног дејства јона, земљишта, земљишне суше, осмотског потенцијала земљишног раствора, земљишне микрофлоре, релативне влажности ваздуха, температуре, светлости, агротехничких мера као и недовољне агротехничке свести произвођача. У овом случају немогуће је изоставити и могућност наводњавања плодног земљишта водом из реке Ситнице која дренира читав тај простор отичући поред Обилића, термоелектране, њене депоније пепела и др [21].

Садржај олова нађен у спанаћу је одређиван у границама тачности од 4,45–4,50 %, са коефицијентом варијације од 12 % и стандардном девијацијом од 1,73–2,30  $\mu\text{g}$ , када је одређивање вршено појединачно применом потенциометријске стрипинг анализе.

### Био маса природних травњака

Природни травњаци заузимају значајно место у производњи сточне хране у Србији, поготову на већим надморским висинама. Њихов значај у сточарској производњи је велик, првенствено због недостатка обрадивих површина за гајење ораничног крмног биља. Квалитет биомасе природних травњака је веома важан фактор у развоју сточарске производње [25]. У подножју Копаоника биомаса природних травњака представља скоро једини извор хране за преживаре. Она се одликује присуством великог броја биљних врста и због начина експлоатације и недовољне примене минералних ђубрива даје изузетно ниске приносе.

Раст свих биљних врста и формирање приноса најуже су повезани са усвајањем минералних елемената из земљишта, њиховим премештањем и расподелом у биљци [172]. Интензитет усвајања, посебно транспорт минералних елемената не зависи само од врсте метала, већ и од њиховог учешћа у биохемијским реакцијама, тока усвајања и транспорта [65]. Акумулирање великог броја тешких метала у корену биљака је често интензивније у односу на надземни део.

Тешки метали, утичу на фотосинтетску активност, минералну исхрану, метаболизам протеина и ензимску активност [29], функције мембрана, водени режим и неке друге биохемијске процесе. Усвајање ових елемената се углавном врши помоћу корена који поред улоге у усвајању елемената из земљишта има и улогу својеврсног филтера. Есенцијални елементи врло лако пролазе коренску мембрану, лако пролазе у надземне делове биљака и мобилни су кроз њих, док се токсични елементи задржавају, нарочито ако нису присутни у превеликим концентрацијама [33]. Епидермис корена представља баријеру за усвајање олова. Цинк карактерише велика мобилност кроз биљке и слабо задржавање у корену што је значајно и за кадмијум [28]. Повећана концентрација кадмијума доводи до заустављања или успоравања раста биљака.

Резултати одређивања садржаја тешких метала (олова, кадмијума и цинка) у биомаси природних травњака приказани су табели 4.39–4.40.

Табела 4.39 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у биомаси природних травњака на северном делу Косова и Метохије

Локације	µg/g СМ		
	олово	кадмијум	цинк
На надморској висини већој од 1000 m	2,35	/	55,40
	4,56	/	78,32
	8,95	0,22	93,71
Дуж магистралног пута Лешак–Косовска Митровица	10,32	1,62	130,24
	11,15	3,25	141,01
	12,39	6,49	135,49
У зони пасивне Трепчине депоније	17,48	5,09	206,71
	32,94	10,12	158,55
	27,32	8,45	116,17

СМ–сува материја

Табела 4.40 Резултати одређивања садржаја тешких метала у биомаси природних травњака који се налазе на различитим растојањима од флотацијске депоније–Бостаниште

Садржај метала µg/g СМ		Растојање од флотацијске депоније (m)				
		500	750	1000	1500	3000
Појединачно одређивани	Pb	135,65	101,98	76,48	57,23	21,62
	Cd	3,90	2,11	1,96	1,18	0,74
	Zn	717,01	539,43	227,11	144,86	116,26
Истовремено одређивани	Pb	130,82	98,35	73,75	55,24	20,83
	Cd	3,93	2,12	1,97	1,18	0,74
	Zn	715,98	542,41	226,79	144,89	116,28

СМ–сува материја

На основу приказаних резултата, најмањи садржаји олова, кадмијума и цинка који се могу одредити стрипинг анализом, са тачношћу од  $\pm 2$  % су:  $20 \mu\text{g dm}^{-3}$  олова,  $13 \mu\text{g dm}^{-3}$  кадмијума и  $18 \mu\text{g dm}^{-3}$  цинка. Садржаји олова мањи од  $5 \mu\text{g dm}^{-3}$  појединачно су одређивани са грешком од 5,62 %, а резултати добијени истовременом анализом су одступали за 6,74 %. Садржаји до  $20 \mu\text{g dm}^{-3}$  одступали су 4–5 %, а садржаји од 20–2200  $\mu\text{g dm}^{-3}$  одређивани појединачно су били са грешком од  $\pm 2$  %. Одређивања истовремено су показала већа одступања, односно вредности за одређиване садржаје су биле мање за 2–4 %. Кадмијум, за садржаје мање од  $13 \mu\text{g dm}^{-3}$ , одређиван је појединачно са грешком од 4,31–6,79 %. Садржали кадмијума од  $4,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ , појединачно су одређивани са грешком од 5,62 %, док су вредности добијене истовременим одређивањима одступале за 6,74 %. У границама од  $\pm 2$  % одређивани су садржаји кадмијума од 13–1000  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . За

садржаје од 13–500  $\mu\text{g dm}^{-3}$  резултати истовременог одређивања су одступали за 2,40 %. За веће садржаје добијени резултати су показивали ниже вредности за 3,88 %. Не поклапање резултата појединачног и истовременог одређивања је и код цинка за садржаје мање од 15  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . За садржаје од 18–1200  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , одређиване појединачно или истовремено, добијени резултати су биле у границама од  $\pm 2$  %.

Биљке усвајају тешке метале преко воде, ваздуха а најчешће преко земљишта. Извор ових елемената у земљишту су атмосферски полутанти из моторних возила, сагоревања фосилних горива, минерална и органска ђубрива, пестициди, процеси везани за уклањање урбаних и индустријских отпада, металуршке индустрије, рудници и топионице обојених метала, као и атмосферски талози [33]. Накупљање олова у биљкама поред магистрала зависи од удаљености, степена покривености земљишта биљним покривачем, правца и јачине ветра, фреквенције путничког саобраћаја и времена задржавања возила [173]. Концентрација олова прогресивно опада са удаљеношћу од пута [174]. Фолијална апсорпција тешких метала зависи од врсте биљака, дебљине епидермиса, старости лишћа, количине влаге а пре свега од концентрације у земљишту. *Кадовић и Кнежевић* [32] су утврдили да је концентрација олова у трави активног раста била од 0,3–15  $\mu\text{g/kg}$  суве материје а при крају лета је порасла на 10  $\mu\text{g/kg}$  и чак на 30  $\mu\text{g/kg}$  при крају зиме. Вегетација испитиване биомасе била је завршена са првим откосом (лети) па се и могло очекивати да садржај у истој и буде око 10  $\mu\text{g/kg}$  суве материје. *Кабата–Пендиас и Пендиас* [175], су нашли вредности 0,19–9  $\mu\text{g/kg}$  суве материје у надземним деловима трава на незагађеним земљиштима, док је садржај олова на загађеном земљишту износио 63–232  $\mu\text{g/kg}$ . Исти аутори наводе да се природне концентрације олова у биљкама крећу од 5–10  $\mu\text{g/kg}$  суве материје. Одређивани садржај олова у биомаси природних травњака, на надморској висини већој од 1000 m, креће се од 2–9  $\mu\text{g/kg}$  суве материје (табела 4.40).

На загађеним земљиштима, садржај олова у биомаси поред магистралног пута има вредности од 10–12,4  $\mu\text{g/kg}$  суве материје, а у биомаси непосредно поред пасивне депоније Житковац износио је нешто више од 27  $\mu\text{g/kg}$  суве материје. Много алармантнија ситуација је на потезу пашњака у зони активне депоније (село Крњин) Лепосавић. На

основу приказаних резултата (табела 4.40) закључено је да је биомаса са пашњака који се налазе на растојању и од 3000 m од депоније контаминирана.

На местима ближим депонији садржај олова је већи а у биомаси пашњака, који се налазе на удаљености од депоније 500 m, нађено је скоро пет пута више олова у односу на горњу границу критичног садржаја. Како је усвајање олова најаче у коренском делу биљака [33] могуће је очекивати знатно већи садржај олова у том делу који овог пута није анализиран.

У биљном свету није откривена физиолошка улога кадмијума, стога је мало вероватно да постоје мембрански транспорти специфични за овај јон [176] већ се његово усвајање вероватно одвија помоћу преносиоца који преносе и друге јоне. Из наведених резултата (табела 4.39 и 4.40) може се запазити да кадмијума има скоро у биомаси на свим локацијама које су на надморској висини мањој од 1000 m. Има га и у биомаси поред путева где на неким местима концентрацијски прелази критичан садржај. А у земљиште може доћи и апликацијом градског смећа, компоста и муља. На основу резултата закључујемо да су главни извори кадмијума флотација и топионица метала. На ни једном мерном месту кадмијум није показивао токсичан садржај у биомаси а на граници токсичности се појављује у биомаси непосредно уз пасивну депонију у Житковцу. Критични садржај кадмијума је евидентан и у биомаси на првим потезима пашњака поред активне депоније (Бостаниште) у Лепосавићу.

Загађивање животне средине хемијским елементима је један од најзначајнијих узрока деградације екосистема међу којима олово, кадмијум и цинк, имају посебан еколошки, биолошки и здравствени значај [32].

Цинк је из групе микроелемената који је у ниским концентрацијама есенцијални док је при већим концентрацијама токсичан. Садржај цинка од 150–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  суве материје биомасе представља опсег критичне концентрације. Сваки садржај већи од горње границе за биомасу је токсичан. Овим испитивањем смо установили да је цинк у токсичном садржају присутан у биомаси непосредно поред депонија било оне пасивне или активне. Поред активне депоније токсичан садржај цинка је установљен и у биомаси пашњака који су удаљени више од једног километра.



## 5 ЗАКЉУЧАК

На основу резултата добијених израдом експерименталног дела ове докторске дисертације закључујем следеће:

- Одређивање олова, кадмијума и цинка истовремено потенциометријском стрипинг анализом је могуће. Услови истовременог одређивања су: потенцијал редукције  $-1,400$  V, рН вредности раствора 2,10, брзина мешања раствора  $4000 \text{ min}^{-1}$ , време редукције 300 s, време хомогенизације амалгама 15 s (умирења раствора) и оксидација уз мешање раствора од 5 s (хомогенизација раствора).
- Постоји разлика у резултатима одређивања када се узму у обзир појединачна и истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка потенциометријском стрипинг анализом.
- Садржај олова од  $45 \mu\text{g dm}^{-3}$ , може да се одреди појединачно потенциометријском стрипинг анализом са грешком од 1,02 %, истовремено са грешком одређивања од  $-2,49$  %. У оквиру границе тачности од  $\pm 2$  % појединачно могу да се одреде садржаји олова од 22–2190  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Најмања одступања, када је у питању одређивање олова истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе, се имају за садржаје од 44–440  $\mu\text{g dm}^{-3}$  (до  $-3$  %). За мање садржаје, од наведених, грешка одређивања се креће и до  $-7$  %, док се већи садржаји одређују са већом тачношћу ( $-4$  %).
- Са тачношћу од  $\pm 2$  % може да се одреди кадмијум садржаја од 16–960  $\mu\text{g dm}^{-3}$  појединачно применом потенциометријске стрипинг анализе. Исти садржаји кадмијума истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе може да се одреди у границама тачности од  $\pm 3$  %.

- Постигнути резултати указују да се цинк за дате услове рада одређује у границама тачности од  $\pm 2$  % без обзира да ли се одређивање врши појединачно или истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе.
- За истовремено одређивање садржаја олова, кадмијума и цинка у екосистему (води, земљишту, ваздуху и биљкама), применом потенциометријске стрипинг анализе неопходна је припрема узорака. Погодном припремом узорака (спаљивањем и дигестијом са минералним киселинама) сви узорци су превођени у форму јединственог воденог раствора.
- Квалитет воде реке Ибар у односу на садржај олова, кадмијума и цинка је променљив. Када је у питању садржај олова квалитет воде дуж целог тока не одговара захтевима законске регулативе. Измерени садржаји за кадмијум и цинк се налазе у границама дозвољених. Резултати добијени применом потенциометријске стрипинг анализе се незнатно разликују од резултата добијених атомском апсорпционом спектрометријом (обзиром да се ради о микроколичинама). Садржај кадмијума мањи од  $10 \mu\text{g dm}^{-3}$  прецизно се одређује применом потенциометријске стрипинг анализе.
- Подземне воде (воде бунара) у погледу садржаја олова, кадмијума и цинка задовољавају захтевима. Применом потенциометријске стрипинг анализе за истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка у води је постигнуто: олово је одређено са грешком од 4–6 %, кадмијум од 6–7 % и цинк од 1–2 %. Прецизност добијених резултата (стандардно одступање) за одређиване садржаје је за: олово од 0,30–0,58  $\mu\text{g}$ , кадмијума од 0,03–0,47  $\mu\text{g}$  и за цинка од 0,23–0,46  $\mu\text{g}$ .
- Квалитет подземних (изворских) вода подкопаоничких села у погледу садржаја олова, кадмијума и цинка задовољава захтев воде за пиће. Изворске воде северног дела Косова и Метохије у погледу садржаја олова, кадмијума и цинка задовољавају критеријум и могу да се користе као вода за пиће без предходне припреме и обраде.

- У свим узорцима земљишта у којима је садржај олова, кадмијума и цинка већи од границе детекције потенциометријске стрипинг анализе, за њену примену потребно је вршити разблаживање. Одређивање олова, кадмијума и цинка истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе вршено је из разблажених узорака.
- Применом потенциометријске стрипинг анализе може да се истовремено одреди олово (поред кадмијума и цинка) у земљишту садржаја од 100–400  $\mu\text{g/g}$  са грешком од  $-2,57\%$  до  $-2,95\%$ , а садржаји од 1000  $\mu\text{g/g}$  и већи могу да се одреде са грешком од  $-3,60\%$  до  $4,00\%$ .
- Садржаји кадмијума у земљишту мањи од 5  $\mu\text{g/g}$ , истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе, могу да се одреде са грешком од 7 %. Како садржај кадмијума у земљишту није прелазео вредност од 40  $\mu\text{g/g}$ , сви садржаји од 5–40  $\mu\text{g/g}$  одређивани су са тачношћу од 97,5–97,6 %.
- Цинк је у испитиваном земљишту нађен у количинама од 300–900  $\mu\text{g/g}$ , а на индустријском земљишту и депонијама у количинама и до 1000  $\mu\text{g/g}$ . Сви ови садржаји цинка, одређивани истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе, су у оквиру границе тачности од  $\pm 2\%$ .
- Ваздух северне Косовске Митровице у погледу садржаја олова, кадмијума и цинка је местимично загађен. Укупан садржај таложних материја у ваздуху током године није константан и у великој мери зависи од годишњих доба и падавина тако да је природа, што се тиче овог проблема, довољна сама себи за опоравак. А људски фактор је поштовање границе максималних концентрација и смањење емисије, самим тим и емисије полутаната, у циљу створања квалитетнијег живота и околине. Нађени садржаји олова, кадмијума и цинка у седиментима ваздуха, одређивани појединачно и истовремено применом потенциометријске стрипинг анализе, одступали у границама од  $\pm 2\%$ .

- Способност *armerie maritime* да акумулира олово је скоро 1,8 %, рађено у проби која је у себи садржала око 20 mg олова. Нешто мању способност усвајања према олову *armeria maritima* је показала у пробама са већим садржајем олова, што се делимично може објаснити засићењем епидермиса корена. *Armeria maritima*, из површинског слоја очврслог материјала јаловине може да акумулира око 1 % олова.
- Узорци врбе гајени воденим културама, у растворима тешких метала, за период од 45 дана, накупили су 18,74  $\mu\text{g}$  олова, 20,09  $\mu\text{g}$  кадмијума и 22,89  $\mu\text{g}$  цинка/g суве материје. Узорци врбе из речне воде накупили су 19,01  $\mu\text{g}$  олова, 21,85  $\mu\text{g}$  кадмијума и 23,96  $\mu\text{g}$  цинка/g суве материје. Утицај тешких метала на узорке врбе огледао се у смањењу пораста биомасе. Пораст биомасе у хранљивом раствору без садржаја метала је 32,4 %, у растворима олова 25,6 %, у растворима кадмијума 27,3 % и растворима цинка 30,7 %. Пораст биомасе узорака изложених води реке Ибар је 27,5 %. Коефицијент биоакумулације (однос концентрације загађујућих материја у биљци и почетне концентрације тих истих материја у хранљивој средини), као израз способности накупљања метала, у растворима тешких метала износио је: 1,6 % у раствору олова, 1,9 % у раствору кадмијума и 2,2 % у раствору цинка.
- Садржај олова у листовима спанаћа је у границама дозвољеног обзиром да се критична концентрација увек даје 10 % ниже у односу на оне које су потребне за најбољи принос. Олово у спанаћу одређивано је појединачно, нађени садржаји одређивани су са грешком од 4,45–4,50 %, коефицијентом варијације од 12 % и стандардном девијацијом од 1,73–2,30  $\mu\text{g}$ .
- Најмањи садржаји олова, кадмијума и цинка у биомаси који се могу одредити потенциометријском стрипинг анализом у границама тачности од  $\pm 2$  % су: 20  $\mu\text{g}$  олова, 13  $\mu\text{g}$  кадмијума и 18  $\mu\text{g}$  цинка. Садржаји олова мањи од 5  $\mu\text{g}$  појединачно могу да се одреде са грешком од 5,62 %, а истовремено са грешком од 6,74 %. Садржаји мањи од 20  $\mu\text{g}$  одређују се са мањом тачношћу (са грешком од 4–5 %). Садржаји од 20–2200  $\mu\text{g}$  појединачно се одређују са грешком од  $\pm 2$  %. Истовремена одређивања дају нешто већа одступања, односно вредности које су од стварних мање за 2–4 %. Садржаји кадмијума

мањи од 13  $\mu\text{g}$  могу да се одредеи појединачно са грешком од 4,31–6,79 %. Садржај кадмијума од 4,5  $\mu\text{g}$  појединачно је одређиван са грешком од 5,62 %, док вредности добијене истовременим одређивањем су одступале за 6,74 %. Садржај кадмијума од 13–1000  $\mu\text{g}$  појединачно може да се одреди у границама од  $\pm 2$  %. Када се врши истовремено одређивање, садржај од 13–500  $\mu\text{g}$  се има са грешком од 2,40 %, а већи садржаји са грешком од 3,88 %. Резултати појединачног и истовременог одређивања цинка се не поклапају за садржаје мање од 15  $\mu\text{g}$ . Садржаји цинка од 18–1200  $\mu\text{g}$ , без обзира да ли се одређују појединачно или истовремено, се имају у границама тачности од  $\pm 2$  %.

- Садржај олова у надземним деловима трава активног раста пашњака, на незагађеним земљиштима, је око 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  суве материје. У биомаси природних травњака, на надморској висини већој од 1000 m, садржај олова се кретао од 2–9  $\mu\text{g}/\text{kg}$  суве материје. На загађеним земљиштима, у биомаси поред магистралног пута, садржај олова је имао вредности од 10–12,4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  суве материје, док је поред пасивне депоније Житковац садржај износио 27  $\mu\text{g}/\text{kg}$  суве материје. Биомаса пашњака, који се налазе на растојању 500 m од депоније, је показала присуство олова скоро пет пута више у односу на горњу границу критичне концентрације. И у биомаси пашњака који се налазе на раздаљини од 3000 m у односу на ивицу активне депоније евидентно је присуство олова. Кадмијума има у биомаси на скоро свим мерним местима која су на надморској висини мањој од 1000 m. Има га и у биомаси поред путева где на неким местима концентрацијски прелази критичну границу. Цинка, изнад критичних концентрација од 150–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , има у биомаси пашњака поред депонија било оне пасивне или активне.
- Што се тиче избора аналитичке методе за истовремено одређивање садржаја олова, кадмијума и цинка у узорцима екосистема (води, земљишту, ваздуху и биљкама), потенциометријска стрипинг анализа може да задовољи захтевима у колике се њихови садржаји налазе у границама: за олово од 22–2200  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , за кадмијум од 16–1000  $\mu\text{g dm}^{-3}$  и за цинк од 18–1200  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Садржаји метала у наведеним граничним опсезима

не одређују се са истом тачношћу. Олово и кадмијум одређују се са тачношћу од од  $\pm 2$  % до  $\pm 4$  %, а цинк од  $\pm 2$  %.

- Добијени резултати, током израде ове докторске дисертације, чине оригинални прилог у области аналитички тачних, брзих, једноставних и реалативно јефтиних начина за истовремено одређивање токсичних метала у екосистему. Истраживања су показала да је за истовремено одређивање олова, кадмијума и цинка потенциометријском стрипинг анализом од изузетног значаја дефинисање услова одређивања и то: потенцијал редукције, време редукције, брзине мешања раствора (брзине дифундовања јона у раствору), утицај ометајућих јона, температура, вредност рН.
- Значајан допринос теорији и пракси је и утврђивање методологије узорковања и припреме узорка до форме јединственог и погодног узорка за истовремену потенциометријску стрипинг анализу без обзира на порекло и агрегатно стање испитиваног маатријала.
- Од посебног значаја је и допринос који ова дисертација има за технолошку праксу, нарочито када је у питању мониторинг и заштита човекове средине. Приказани су и резултати елиминације тешких метала применом биљака акумулатора и то: *armerije maritime*—холандске траве, и дрвенасте биљке врбе из рода *Salix*. Тај сегмент отвара значајне могућности у области заштите човекове средине.

## 6 ЛИТЕРАТУРА

1. M. Janković, V. Đorđević, *Primenjena ekologija*, Naučna knjiga, Beograd, 1981.
2. M. Đukanović, *Ekološki izazov*, Grafo-karton, Beograd, 1991.
3. S. Stanković, *Ekologija životinja*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 1979.
4. M. Janković, *Fitoekologija*, Naučna knjiga, Beograd, 1986.
5. R. Lakušić, *Ekologija biljaka*, Svjetlost, Sarajevo, 1980.
6. M. Janković, *Biologija životne sredine*, Naučna knjiga, Beograd, 1979.
7. V. Mišić, *Ekološki faktori i njihov značaj za biljni svet*, Zavod za izdavanje udzbenika, Beograd, 1964.
8. M. Rajković, *Teorijske osnove iz opšte hemije*, Poljoprivredni fakultet, Beograd, 2003.
9. D. Poleti, *Opšta hemija II deo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1992.
10. M. Okazaki, S. Saito, *Water, Air, Soil. Poll.* 43 (1989) 265.
11. D. Nikolić, *Zaštita životne sredine*, Rudarsko-metalurški fakultet, Kosovska Mitrovica, 2001.
12. L. Leita, M. Nobili, G. Pardini, F. Ferari, P. Sequi, *Water, Air, Soil Poll.* 48(3-4) (1989) 423.
13. M. Barać, *Energetska efikasnost u procesima proizvodnje olova*, Monografija, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, 2009.
14. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1973.
15. Lj. Rajković, *Kvalitativna hemijska analiza*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2000.
16. *Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće*, Službeni list SRJ 42 (1998).
17. X. Xian, I.G. Shokohiford, *Water, Air, Soil. Poll.* 45 (1989) 265.
18. E.G. Jean, M.G. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 (1986) 1455.

19. D. Crnković, Analiza uticaja prisutnih teških metala i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na kvalitet zemljišta u Beogradu, Magistarski rad, Beograd, 2005.
20. R. Kovačević, S. Milačić, D. Jovičić, I. Tanasković, Zaštita materijala 46(1) 3–8 (2005) 51.
21. R. Kastori, D. Bogdanović, I. Kágár, N. Milošević, P. Sekulić, M. Pucarević, Uzorkovanje zemljišta i biljaka, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 2006.
22. Lj. Babincev, Lj. Rajaković, 1<sup>st</sup> International Congress, Engineering, Materials and Management in the Processing Industry, Faculty of Technological, Zvornik, 2009, 178.
23. B. Dalmacija, J. Agbaba, Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2008.
24. D. Dragović, A. Mehmedi, D. Čedić, Zaštita i unapređenje čovekove sredine na teritoriji Kosova i Metohije, Zbornik radova, Zvečan, 1983, 185.
25. M. Vapa, Teški metali i zdravlje ljudi i životinja. in: Kastori Rudolf (ed.) Teški metali i pesticidi u zemljištu-teški metali i pesticidi u zemljištima Vojvodine, Poljoprivredni fakultet-Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1993, 73.
26. R. Kastori, Teški metali u životnoj sredini, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997.
27. P. Sekulić, R. Kastori, V. Hadzić, Zaštita zemljišta od degradacije, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 2003.
28. R. Kastori, N. Petrović, I. Arsenijević-Maksimović, Nakupljanje teških metala u biljkama i raspodela teških metala u biljkama, Ekološki pokret, Novi Sad, 2000, 77.
29. N. Nikolić, Uticaj teških metala na morfoanatomske i fiziološke karakteristike klonova topole, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2009.
30. J. Nikolić, R. Kapetanović, Biohemija, Medicinski fakultet u Banjaluci, Banja Luka, 2004.



31. M. Jakovljević, S. Antić-Mladenović, Sadržaj teških metala u zemljištima i njihova koncentracija u biljkama, Zdravstveno bezbedna hrana, Novi Sad, 2000, 71.
32. R. Kadović, M. Knežević, Teški metali u šumskim ekosistemima, Šumarski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2002, 278.
33. D. Bogdanović, M. Ubavić, V. Hadzić, Teški metali u zemljištu. I: Teški metali u životnoj sredini (R. Kastori), Feljton, Novi Sad, 1997, 95.
34. A. Kostić, Inženjering zaštite životne sredine, Hemijski fakultet, Beograd, 2007.
35. B. Dalmacija, Kontrola kvaliteta voda, Prirodno–matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad, 2001.
36. N. Počuča, Ekohidrologija, Građevinska knjiga, Beograd, 2008.
37. M. Pantelić, B. Jordović, G. Braun, D. Brkoviš, Ekologija i zaštita životne sredine, Univerzitet u Kragujevcu, Tehnički fakultet u Čačku, Čačak, 2007.
38. O. Stojanović, N. Stojanović, Đ. Kosanović, Štetne i opasne materije, Rad, Beograd, 1989.
39. M. Šćiban, M. Klašnja, Tehnologija vode i otpadnih voda, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2008.
40. V. Rekalić, Analiza zagađivača vazduha i vode, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1989.
41. J. Barović, Analiza uticaja deponija Trepče na zagađenje Ibra za period 2007–2008 godine na području Kosovska Mitrovica–Leposavić, Diplomski rad, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, 2008.
42. LJ. Dražević, Zagađenje teškim metalima u aluvionu reke Ibar u severnom delu Kosova i Metohije, Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, 2009.

43. S. Anđelković, Ispitivanje potencijalne genotoksičnosti vode rečnog toka Rasine–Allium anafazno–telofazni test, Magistarski rad, Prirodno–matematički fakultet, Kosovska Mitrovica, 2007.
44. M. Jablanović, P. Jakšić, K. Kosanović, Uvod u ekotoksikologiju, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Prištini, Kosovska Mitrovica, 2003.
45. F.N. Kemev, Nalkov priručnik za vode, Savez inženjera i tehničara Srbije, Građevinska knjiga, a.d. Beograd, 2005.
46. Zakon o vodama, Službeni list SRJ 46 (1991) 1827.
47. Pravilnik o opasnim materijama u vodi, Službeni list SFRJ 31 (1982).
48. Zakon o režimu voda, Službeni list SRJ 59 (1998) 43.
49. Pravilnik o jugoslovenskim standardima za kvalitet voda, Službeni list SRJ 45 (1994).
50. Uredba o klasifikaciji vodotoka, Službeni list SFRJ 5 (1968) 61.
51. Uredba o klasifikaciji voda, Službeni list SFRJ 5 (1968) 64.
52. Pravilnik o opsnim materijama koje se ne smeju unositi u vode, Službeni list SFRJ 3 (1966) 61.
53. Uredba o graničnim vrednostima opasnih materija u otpadnim vodama koje se ispuštaju u javnu kanalizaciju, Službeni list RS 28 (2004).
54. Maksimalno dozvoljene koncentracije opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje, Službeni list SRJ 23 (1994) 553.
55. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ 42 (1998) i 44 (1999).
56. M. Jakovljević, M. Pantović, Hemija zemljišta i voda, Naučna knjiga, 1991.
57. D.L. Sparks, Environmental Soil Chemistry, Elsevier Science, Amsterdam, Boston, 2003.
58. Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni list RS 66 (1991) 2730.

59. J. Ayres, R. Maynard, R. Richards, *Air Pollution and Health*, Imperial College Press, London, UK, 2006.
60. T. Godish, *Air Quality*, Lewis Publishers, A CRC Press Company, London, UK, 2004.
61. B. Đurić, LJ. Petrović, *Zagađenje životne sredine i zdravlje čoveka*, Ekotoksikologija, Velarta, Beograd, 1996.
62. Pravilnik o graničnim vrednostima imisije, načinu i rokovima merenja i evidentiranja podataka, Službeni list RS 54 (1992), 30 (1999), 19 (2006).
63. R. Kastori, *Neophodni mikroelementi-fiziološka uloga i značaj u biljnoj proizvodnji*, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
64. R. Kastori, *Uloga elemenata u ishrani biljaka*, Matica srpska, Novi Sad, 1983.
65. R. Kastori, N. Petrović, I. Arsenijević-Maksimović, *Teški metali i biljke*, 197-257. U: R. Kastori, *Teški metali u životnoj sredini*, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997.
66. Pravilnik o metodama organske biljne proizvodnje i o skupljanju šumskih plodova i lekovitog bilja kao proizvoda organske poljoprivrede, Službeni glasnik RS 51 (2001).
67. R. Kastori, D. Bogdanović, I. Kádár, Nada Milošević, P. Sekulić, M. Pucarević, *Uzorkovanje zemljišta i biljaka*, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 2006.
68. S. Đogo, S. Ražić, *Hemijski pregled*, 47(3) (2006) 57
69. J. Mišović, T. Ast, *Instrumentalne metode hemijske analize*, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1983.
70. LJ. Fotić, M. Laušević, D. Skala, M. Bastić, *Instrumentalne metode hemijske analize*, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1990.

71. N. Marjanović, I. Janković, Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1983.
72. R.D. Braun, Introduction to instrumental analysis, Mc Graw–Hill book company, New York–London, 1987.
73. C.N. Reilley, D.T. Sawyer, Experiments for instrumental methods, Mc Graw–Hill, New York, 1987.
74. F. Vydra, K. Štulík, E. Julakova, Electrochemical stripping analysis, Ellis Horwood, Chichester, 1976.
75. B. Vučurović, L. Sajac, S. Stanković, Elektroanalitičke metode–praktikum, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 2001.
76. M. Jovanović, V. Jovanović, Elektroanalitička hemija, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1991.
77. Z. Suturović, Elektrohemijska striping analiza, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2003.
78. B. Welz, Atomic Absorption Spectrofotometry, Sec.ed., VCH, New York, 1985.
79. L.H.J. Lajunen, Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
80. D.A. Skoog, Principles of instrumental analysis, Reinhart and Winston Holt, New York, 1984.
81. D. Jagner, Anal. Chim. Acta 83 (1976) 19.
82. D. Jagner, Anal. Chem. 50 (1978) 1924.
83. D. Jagner, Anal. Chem. 51 (1979) 342.
84. D. Jagner, Anal. Chim. Acta 105 (1979) 33.
85. D. Jagner, K. Arén, Anal. Chim. Acta 100 (1978) 375.
86. L. Kryger, Anal. Chim. Acta 120 (1980) 19.
87. D. Jang, K. Arén, Anal. Chim. Acta 107 (1979) 29.

88. D. Jagner, M. Josefson, S. Westerlund, *Anal. Chim. Acta* 129 (1981) 153.
89. Ch. Laber, L. Lamberts, *Anal. Chim. Acta* 132 (1981) 23.
90. T. Anfält, M. Strandberg, *Anal. Chim. Acta* 103(4) (1978) 379.
91. T.Ch. Chau, D.Y. Li, Y.L. Wu, *Talanta* 29 (1982) 1083.
92. J. Martenson, D. Britz, *Anal. Chim. Acta* 131 (1981) 159.
93. R.D. Riso, P. Le Corre, C.J. Chaumery, *Anal. Chim. Acta* 351(1–3) (1997) 83.
94. C.R.T. Tarley, V.S. Santos, B.E.L. Baêta, A.C. Pereira, L.T. Kubota, *J. Hazard. Mat.* 169(1–3) (2009) 256.
95. S. Stanković, D. Čičkarić, J. Marković, *Desalination* 213(1–3) (2007) 282.
96. N. Eskilsson, D.R. Tutner, *Anal. Chim. Acta* 161 (1984) 293.
97. N. Eskilsson, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta* 138 (1982) 27.
98. E. Wang, W. Sun, Y. Yang, *Anal. Chem.* 56(11) (1984) 1903.
99. B.M. Kaličanin, Z.B. Todorović, N.J. Marjanović, *Res. J. Chem. Environ.* 5 (2001) 7
100. B.M. Kaličanin, N.J. Marjanović, Z.J. Suturović, *APTEFF*, 32 (2001) 61.
101. B. Kaličanin, N. Marjanović, Z. Suturović, *Hemijska industrija* 55(9) (2001) 407.
102. R. Nikolić, B. Kaličanin, G. Nikolić, *J. Serb. Chem. Soc.* 69(7) (2004) 575.
103. B. Kaličanin, R. Nikolić, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta, Leskovac*, 13 (2004) 71.
104. B. Kaličanin, R. Nikolić, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 22 (2008) 93.
105. D. Jagner, S. Westerlund, *Anal. Chim. Acta* 117 (1980) 159.
106. G.N. Chen, S.R. Geoffrey, V.A. Vicente-Bechelt, *Am. J. Enol. Vitic.* 45(3) (1994) 305.
107. Z.J. Suturović, N.J. Marjanović, *Nahrung* 42 (1998) 36.
108. Z.J. Suturović, N.J. Marjanović, N.M. Dostanić, *Nahrung* 41 (1997) 111.
109. Z. Suturović, N. Marjanović, *Uljarstvo* 29 (1992) 3.

- 110.Z.J. Suturović, N.J. Marjanović, Savetovanje o unapređenju uljarstva u Jugoslaviji, D. Milanovac, 1993, 294.
- 111.Z.J. Suturović, N.J. Marjanović, *Žito-hleb* 19 (1992) 215.
- 112.Z.J. Suturović, N.J. Marjanović, B. Pekić, D. Adamović, *APTEFF* 32 (2001) 157.
- 113.E. Muñoz, S. Palmero, *Food Chem.* 94(3) (2006) 478.
- 114.L. La Pera, M. Saitta, G. Di Bella, G. Dugo, *J. Agric. Food. Chem.* 51 (2001) 1125.
- 115.D. Jagner, M. Josefson, S. Westerlund, *Anal. Chim. Acta* 128 (1981) 155.
- 116.D. Jagner, L.G. Danielsson, K. Årén, *Anal. Chim. Acta* 106 (1979) 15.
- 117.L.G. Danielsson, D. Jagner, M. Josefson, S. Westerlund, *Anal. Chim. Acta* 127 (1981) 147.
- 118.S.E. Petrović, Z.J. Suturović, E.S. Lončar, R.V. Malbaša, *Nahrung* 43 (1999) 345.
- 119.E. Muñoz, S. Palmero, *Food Control* 15(8) (2004) 635.
- 120.Z.J. Suturović, Ispitivanje uslova predelektrolize kao prve faze elektrohemijske striping analize, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1985.
- 121.T.R. Copelend, R.A. Osteryoung, R.K. Skogerboe, *Anal. Chem.* 46 (1974) 2093.
- 122.J.J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 1958.
- 123.Sistem za striping analizu, Uputstvo za korisnika, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1990.
- 124.R. Bock, *A Handbook of Decomposition methods in Analytical Chemistry*, International Textbook Company, Edinburgh, 1979.
- 125.I. Heyrovsky, P. Zuman, *Einführung in die praktische polarographie*, Veb Verlag Technik, Berlin, 1959.
- 126.M.S. Jovanović, *Elektroanalitička hemija*, Zavod za udžbenike, Beograd, 1967.
- 127.P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley Interscience, New York, 1954.

- 128.M.J. Pinchin, J. Newham, Anal.Chim. Acta 90 (1977) 91.
- 129.W.R. Matson, D.K. Roe, D.E. Carrit, Anal. Chem. 37 (1965) 1594.
- 130.Z.J. Suturović, Povećanje osetljivosti potenciometrijske striping analize, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1992.
- 131.L.J. Bjelica, Elektrohemijsko ispitivanje različitih elektroda od staklastog ugljenika, Doktorska disertacija, Prirodno–matematički fakultet, Novi Sad, 1979.
- 132.T.T. Gorsuch, The Destruction of Organic Mater, Pergamon Press, Oxford, New York, 1970
- 133.C. Labar, Electrochemica Acta 38(6) (1993) 807.
- 134.Lj. Babincev, Analiza sadržaja teških metala u vodama oko jalovišta rudnika Suva ruda, Magistarski rad, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 2004.
- 135.E.E. Stewort, R.B. Smort, Anal.Chem. 56(7) (1984) 1131.
- 136.Z. Yoshida, S. Kihara, Anal. Chim. Acta 175 (1985) 39.
- 137.Uputstvo za rad atomskih apsorbera Perkin–Elmer 370A i Pue Unicam 192.com.
- 138.Lj. Babincev, Water 2006, Zlatibor, 275.
- 139.N. Radošević, Priručnik za hemičare i biologe, Tehnička knjiga, Beograd, 1962.
- 140.Lj. Babincev, Lj. Rajaković, S. Belošević, M. Budimir, Voda i sanitarna tehnika XLI(2) (2011) 11.
- 141.Lj. Babincev, I. Novaković, M. Rajković. Lj. Rajaković, Ekološki pokret, Novi Sad, 2005, 153.
- 142.Lj. Babincev, Lj. Rajaković, Ekološki pokret, Novi Sad, 2009, 131.
- 143.Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Budimir, Экстракция органических соединений, ЭОС–2010, Voronezh, Russia, 2010, 169.

144. Lj. Babincev, M. Budimir, Lj. Rajaković, 16<sup>th</sup> European Conference on Analytical Chemistry, Beograd, 2011, 230.
145. Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Budimir, D. Sejmanović, *Ecologica* 18(63) (2011) 510.
146. D. Zamfirović, *Određivawe količine mikroelemenata u crnom luku i zemljištu Lipljana i kosovske Mitrovice*, Diplomski rad, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, 2007.
147. Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, *Ecologica* 16(55) (2009) 379.
148. Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Budimir, A. Perić–Grujić, D. Sejmanović, *Hem. Ind.* 65(4) (2011) 397.
149. Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Budimir, I. Sredović, *Biotechnology in Animal Husbandry* 27(2) (2011) 251.
150. Lj. Babincev, Lj. Rajaković, *Journal of Engineering&Processing Management* 2(3) (2010) 35.
151. M. Barać, *Karakterizacija rudarsko–metalurško–hemijskih deponija kombinata Trepča i njihov uticaj na kvalitet voda reka Sitnice, Ibra i Biničke Morave* Republička direkcija za vode, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije, Beograd, 2006–07.
152. M. Barać, *Uticaj metalurško–hemijskih deponija kombinata Trepča na zagađivanje Ibra i definisawe mera zaštite*, studija br. 401–00–313/2005–01, Ministarstvo za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije, Beograd, 2005.
153. M. Barać, *Uticaj Trepče na zagađenje Ibra i predlog mera zaštite*, TR–21025, Ministarstvo nauke, Beograd, 2008–2010.
154. M. Barać, S. Janićijević, Lj. Babincev, *Environment protection in industrial areas*, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, 2007, 181.



- 155.M. Grujić, Utvrđivanje stanja zagađenja doline reke Ibra usled rudarskih aktivnosti, Rudarsko–geološki fakultet, Beograd, 2001.
- 156.N. Elezović, Model upravljanja industrijskim otpadom RMHK Тrepча, Magistarski rad, Rudarsko–geološki fakultet, Beograd, 2006.
- 157.Lj. Babincev, Lj. Rajaković, Water 2009, Zlatibor, 2009, 343.
- 158.Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, Association for Water Technology and sanitary engineering, Zlatibor, 2009, 29.
- 159.Lj. Babincev, Lj. Rajaković, S. Belošević, M. Budimir, Water 2011, 2011, 311.
- 160.Lj. Babincev, I. Novaković, Lj. Rajaković, Water 2007, Tara, 2007, 231.
- 161.Н. Јовић, Испитивање утицаја врсте тла на параметар уземљења у кругу Тrepче, Магистарски рад, Факултет техничких наука, Косовска Митровица, 2009.
- 162.Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту, Службени лист Републике Србије 23 (1994).
- 163.J. Ayres, R. Maynard, R. Richards, Air Pollution and Health, Imperial College Press, London, 2006.
- 164.J. Đorđević–Miloradović, M. Miloradović, M. Vlajković, Electra 11-ISO 14000, Tara, 2002 197.
- 165.R. Chaney, M. Malik, L. Yin, S. Brown, S.A. Brewer, A. Baker, Biotechnology 8 (1997) 279.
- 166.B. Blagojević, A. Đorđević, E. Jovanović, M. Vlajković, S. Dedić, Medical Plant Report, Novi Sad, 10 (2003) 64
- 167.M. Vlajković, Fitoremediation of the soil contaminated by lead, Magistarski rad, Faculty of Occupational Safety, Niš, 2004.

- 168.J. R. Henry, An Overview of the Phytoremediation of lead and mercury, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 2002.
- 169.M. Jakovljević, S. Antić-Mladenović, Eko konferencija 2000, Zdravstveno bezbedna hrana, Novi Sad, 2000, 71.
- 170.I. Roskin, Plant genetic engineering may help with environmental cleanup, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 93 (1996) 3164.
- 171.M. Zacchini, F. Pietrini, G. Mugnozza, V. Iori, L. Pietrosanti, A. Massaci, Water, Air, Soil Poll. 197 (2009) 23.
- 172.M. Jakovljević, S. Antić-Mladenović, Sadržaj, Eko konferencija 2000, Zdravstveno bezbedna hrana, Novi Sad, 2000, 71–76.
- 173.R. Filipović–Trajković, M. Jablanović, Z. Ilić, Savremena poljoprivreda 50 (1–2) (2001) 37.
- 174.M. Babić, S. Anđelković, G. Savić, R. Filipović–Trajković, Lj. Babincev, Zaštita vazduha 2009, Privredna komora Srbije, Beograd, 2009, 135
- 175.A. Kabata–Pendias, H. Pendias, Mikroelementi v počuah in rostenijah, Mir, Moskva, 1989.
- 176.S. Chemens, Planta 212 (2001) 475.

## СПИСАК СЛИКА И ТАБЕЛА

### Списак слика

1. Слика 2.1 Екосистем
2. Слика 2.2 Сложен динамички систем
3. Слика 2.3 Различите животне заједнице
4. Слика 2.4 Процеси у екосистему
5. Слика 2.5 Циклус кружења материје у екосистему
6. Слика 2.6 Шематски приказ кретања загађивача у екосистему
7. Слика 2.7 Шематски приказ расподеле метала у екосистему
8. Слика 2.8 Токови загађења при експлоатацији руде
9. Слика 2.9 Изглед и структура депонија
10. Слика 2.10 Локације индустријских депонија Трепче
11. Слика 2.11 Хидролошки циклус и природно загађење вода
12. Слика 2.12 Загађење вода активностима у индустрији и пољопривреди
13. Слика 2.13 Загађење вода преко канализационих излива
14. Слика 2.14 Функционисање система за пречишћавање вода из индустријских погона
15. Слика 2.15 Загађење воде чврстим, течним и гасовитим честицама из атмосфере
16. Слика 2.16 Шематски приказ доспећа елемената у биљке
17. Слика 2.17 Спектрометријске методе
18. Слика 2.18 Електроаналитичке методе
19. Слика 2.19 Шематски приказ прелаза електрона са једног на друго енергетско стање
20. Слика 2.20 Лампа са шупљом катодом
21. Слика 2.21 Атомски апсорпциони спектар:

- а) спектар цинкове катодне лампе са линијом на 213.9 nm, б) издвајање изабране линије Zn монохроматорима, (с) апсорбовано зрачење у пламену
22. Слика 2.22 Шема атомске апсорпционе спектрометрије
  23. Слика 2.23 Пламени атомизер
  24. Слика 2.24 Оптичка шема атомске апсорпционе спектрометрије
  25. Слика 2.25 Апаратура за хидридную технику: загревање цеви а) пламеником, б) електричним путем
  26. Слика 2.26 Шематски приказ процеса потенциометријске стрипинг анализе
  27. Слика 2.27 Зависност потенцијала оксидације од времена оксидације метала
  28. Слика 3.1 Стрипинг анализатор М1
  29. Слика 3.2 Апаратура за потенциометријску стрипинг анализ: електроде и мишалица
  30. Слика 3.3 Микропипете са променљивом запремином
  31. Слика 3.4 Примери релних узорака
  32. Слика 3.5 Суштинска разлика између матрикса и анализата
  33. Слика 3.6 Шематски приказ начина ослобађања метала из узорка
  34. Слика 3.7 Шематски приказ тока анализе реалних узорака
  35. Слика 3.8 Узоркивач за воде
  36. Слика 3.9 Прибор, начин и шема узорковања земљишта
  37. Слика 3.10 Гравитациони седиментатори
  38. Слика 4.1 Зависност константе потенциометријске стрипинг анализе истовременог одређивања олова, кадмијума и цинка од вредности рН
  39. Слика 4.2 Садржај олова у води дуж тока реке Ибар
  40. Слика 4.3 Графички приказ зависности садржаја олова, кадмијума и цинка од места узорковања дуж тока реке Ибар
  41. Слика 4.4 Подземне–бунарске воде

42. Слика 4.5 Подземне–изворске воде
43. Слика 4.6 Индустијски круг Рударско–металуршко–хемијског комбината Трепче
44. Слика 4.7 Месечне вредности укупних таложних материја из ваздуха
45. Слика 4.8 Шематски приказ усвајања метала од стране корена биљаке
46. Слика 4.9 *Armerija maritima*
47. Слика 4.10 Графички приказ зависности садржаја олова у *Armeriji maritimi* од услова раста
48. Слика 4.11 Шематски приказ профила депоније

## 7.2 Списак табела

1. Табела 2.1 Токсични ефекти тешких метала на органе
2. Табела 2.2 Рудници са годишњом количином ископане руде
3. Табела 2.3 Физичко–хемијски параметри воде Ибра
4. Табела 2.4 Максимално дозвољене концентрације олова, кадмијума и цинка у води
5. Табела 2.5 Вредности олова, кадмијума и цинка у земљишту
6. Табела 2.6 Граничне вредности имисије за олово, кадмијум и цинк
7. Табела 2.7 Хемијски елементи и њихове функције у биљкама
8. Табела 2.8 Просечне критичне и токсичне концентрације тешких метала код гајених биљака
9. Табела 3.1 Ток анализе реалних узорака
10. Табела 4.1 Утицај рН на истовремено одређивање олова применом потенциометријске стрипинг анализе
11. Табела 4.2 Утицај рН на истовремено одређивање кадмијума применом потенциометријске стрипинг анализе
12. Табела 4.3 Утицај рН на истовремено одређивање цинка применом потенциометријске стрипинг анализе
13. Табела 4.4 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање олова применом потенциометријске стрипинг анализе
14. Табела 4.5 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање олова, испитан за различите садржаје, применом потенциометријске стрипинг анализе
15. Табела 4.6 Зависност садржаја олова, одређиваног истовремено, од релативне брзине мешања раствора
16. Табела 4.7 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање кадмијума применом потенциометријске стрипинг анализе
17. Табела 4.8 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање кадмијума, испитан за различите садржаје, применом потенциометријске стрипинг анализе

18. Табела 4.9 Зависност садржаја кадмијума, одређиваног истовремено, од релативне брзине мешања раствора
19. Табела 4.10 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање цинка применом потенциометријске стрипинг анализе
20. Табела 4.11 Утицај брзине мешања раствора на истовремено одређивање цинка, испитан за различите садржаје, применом потенциометријске стрипинг анализе
21. Табела 4.12 Зависност садржаја цинка, одређиваног истовремено, од релативне брзине мешања раствора
22. Табела 4.13 Упоредни приказ резултата добијених одређивањем олова, кадмијума и цинка у модел растворима, појединачно и истовремено, применом потенциометријске стрипинг анализе
23. Табела 4.14 Индустриске депоније комбината Трепче
24. Табела 4.15 Резултати одређиваних параметара воде реке Ибар
25. Табела 4.16 Садржај олова, кадмијума и цинка у води реке Ибар, одређиван атомском апсорпционом спектрометријом (узорковано у марту)
26. Табела 4.17 Садржај олова, кадмијума и цинка у води реке Ибар, одређиван атомском апсорпционом спектрометријом (узорковано у јуну)
27. Табела 4.18 Садржај олова, кадмијума и цинка у води реке Ибар одређиван појединачно применом потенциометријске стрипинг анализе (узорковано у јуну)
28. Табела 4.19 Резултати одређивања садржаја олова у води бунара
29. Табела 4.20 Резултати одређивања садржаја кадмијума у води бунара
30. Табела 4.21 Резултати одређивања садржаја цинка у води бунара
31. Табела 4.22 Вредност рН у водама бунара
32. Табела 4.23 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у води бунара, појединачно и истовремено, применом потенциометријске стрипинг анализе
33. Табела 4.24 Резултати одређивања садржаја олова у узорцима изворских вода
34. Табела 4.25 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у водама природних извора на територији општине Звечан

35. Табела 4.26 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у изворској води Звечан
36. Табела 4.27 Резултати одређиваних параметара у узорцима земљишта индустријског круга Трепче
37. Табела 4.28 Резултати одређиваних параметара у узорцима очврслог материјала са депоније
38. Табела 4.29 Резултати одређиваних параметара непољопривредног земљишта
39. Табела 4.30 Резултати одређивања садржаја олова у земљишту применом потенциометријске стрипинг анализе
40. Табела 4.31 Резултати појединачног одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у земљишту применом потенциометријске стрипинг анализе
41. Табела 4.32 Резултати истовременог одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у земљишту применом потенциометријске стрипинг анализе
42. Табела 4.33 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у седиментима ваздуха
43. Табела 4.34 Резултати појединачног и истовременог одређивања олова, кадмијума и цинка у седиментима ваздуха применом потенциометријске стрипинг анализе
44. Табела 4.35 Резултати одређивања садржаја олова у *armeriji maritimi*
45. Табела 4.36 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка, накупљених из раствора, у узорцима врбе
46. Табела 4.37 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка, накупљених из речне воде, у узорцима врбе
47. Табела 4.38 Резултати одређивања садржаја олова у узорцима спанаћа
48. Табела 4.39 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у биомаси природних травњака на северном делу Косова и Метохије
49. Табела 4.40 Резултати одређивања садржаја олова, кадмијума и цинка у биомаси природних травњака који се налазе на различитим растојањима од депоније Бостаниште



## БИОГРАФИЈА КАНДИДАТА

Мр Љиљана М. Бабинцев, дипломирани инжењер технологије, рођена је 28.06.1971. године у Планиници. Основну школу је завршила у Белом Брду а средњу (природно техничку) у Лепосавићу 1990. године. Исте године на Рударско–металуршком факултету, Универзитета у Приштини, уписала одсек за Технологију. Дипломирала је 1996. године са просечном оценом студија 8,16 и дипломском оценом 10.

Магистарске студије уписала школске 1997/98. године на Технолошко–металуршком факултету, Универзитета у Београду, на катедри за Аналитичку хемију. Магистарски рад под називом „Анализа садржаја тешких метала у водама око јаловишта рудника Сува Руда” одбранила 24.12.2004. године и самим тим стекла звање магистра техничких наука.

На Рударско–металуршком факултету, Универзитета у Приштини, ради од 01.10.1997. године као асистент приправник за предмет Аналитичка хемија. У звање асистента сарадника бирана је 15.10.2005. године на катедри за технологију и металургију Факултета техничких наука, Универзитета у Приштини за предмет Аналитичка хемија. Осим, што је учествовала у извођењу наставе на изборном предмету, изводила је вежбе по потреби и из предмета: Колоидна хемија, Анализа података о стању околине, Металне превлаке, Заштитне превлаке, Безбедност у технолошким системима, Инструменталне методе, Електротехника са електроником. Изборни период кандидата од 4 (четири) године продужен је због породилског одсуства.

Аутор је и коаутор више радова презентираних у часописима и на научним скуповима, у земљи и иностранству. Била је сарадник на више пројеката које је финансирало Министарство за науку и технолошки развој Владе Републике Србије, и члан је тима на пројекту ТР 037016 који финансира Министарство за просвету и науку Владе Републике Србије, који је у току. Члан је српског хемијског друштва и друштва за заштиту во да Републике Србије. Два пута члан научног одбора саветовања са међународним учешћем „Заштита ваздуха,, у организацији Привредне коморе Србије. Рецензент рада НН 3291 објављеног у часопису са SCI листе, Хемијска индустрија (M23).

**Научно–истраживачки радови мр Љиљане М. Бабинцев****Магистарски рад**

**Lj. Babincev**, Analiza sadržaja teških metala u vodama oko jalovišta rudnika Suva ruda, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 2004.

**Научно–истраживачки радови у часописима (M20)**

1. **Ljiljana M. Babincev**, Ljubinka V. Rajaković, Milana V. Budimir, Aleksandra A. Perić–Grujić, Dragana M. Sejmanović, Woody plant willow function in river water protection, Hem. Ind. **65**(4) (2011) 397–401.
2. **Ljiljana M. Babincev**, Milana V. Budimir, Ljubinka V. Rajaković, Sorpcija olova, kadmijuma i cinka iz sedimenata iz vazduha primenom vlakana prirodne vune, doi:10.2298/HEMIND120328072B.

**Научно–истраживачки радови у часописима (M50)**

1. D. Nikolić, **Lj. Trifunović–Babincev**, S. Lazić, B. Radonjić, Zaštita organa za disanje od toksičnih materijala, Revija rada 297 (2000) 23–27.
2. D. Nikolić, **Lj. Trifunović–Babincev**, S. Lazić, B. Radonjić, Zaštita organa za disanje od aerosola, Revija rada, **298** (2001) 63–71.
3. D. Nikolić, **Lj. Trifunović–Babincev**, S. Lazić, B. Radonjić, Zaštita organa za disanje od para i gasova, Revija rada, **299** (2001) 21–27.
4. D. Nikolić, **Lj. Trifunović–Babincev**, S. Ilić, Uticaj ipregnacije aktivnog uglja na vreme zaštite od hlora, Časopis instituta IMK "14 Oktobar", Kruševac, broj **12–13** (1–2) (2001) 25–28.
5. **Lj. M. Babincev**, D. Minić, A. Žorić, Water quality of Ibar river in dependence of the presence of the heavy metals (Pb, Cd, Zn), Ecologica, **12**(10) (2005) 215–220.
6. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, Accumulator plants used in system for resolving global eco–problems, Ecologica, **16**(55) (2009) 379–383.

7. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, S. Anđelković, Content of heavy metals in biomass of natural grasslands, Institute for animal husbandry, Beograd-Zemun, Biotechnology in Animal Husbandry, **26** (2010) 435–442.
8. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, Determination of the lead content in spinach by utilization of the potentiometric stripping analysis, Journal of engineering&processing management, An International Journal, **2**(3) (2010) 35–44.
9. **Lj. M. Babincev**, Lj. V. Rajaković, M. V. Budimir, I. Sredović, Determination of lead, cadmium and zinc applying the stripping analysis on biomass of natural grasslands, Biotechnology in Animal Husbandry, **27**(2) (2011) 251–257.
10. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, S. Beelošević, M. Budimir, Simultaneous voltammetric determination of lead, cadmium and zinc water wells, Voda i sanitarna tehnika, **XLI** (2) (2011) 11–14.
11. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, D. Sejmanović, Voltamperometric determination of lead, cadmium and zinc the air, Ecologica, **18** (63) (2011) 510–514.
12. M. Budimir, A. Jokić, **Lj. Babincev**, Lj. Todorović, Preparation, Characteristics and use of Ferate (VI) Salts as an Oxidant and Coagulant for Water and Wastewater Treatment, Voda i sanitarna tehnika, **XLI**(5) (2011) 39–44.
13. **Lj. Babincev**, Heavy metals sorption woter from fiber natural, Voda i Sanitarna tehnika, **XLII** (2) (2012) 59–64.

#### На међународним скуповима штампани у целини (M33)

1. **Lj. Babincev**, I. Novaković, M. Rajković, Lj. Rajaković, Determination of lead in river Ibar by potentiometric stripping analysis (PSA), VI Međunarodna eko–konferencija, Environmental protection of urban and suburban settlements I, Ekološki pokret grada Novog Sada, Novi Sad, 2005, 153–158.
2. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, Lead content in soil in relation to pH value and humidity, XIII International eco–conference Environmental protection of urban and suburban settlements, Ekološki pokret grada Novog Sada, Novi Sad, 2009, 131–136.
3. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, S. Anđelković, Content of heavy metals in biomass of natural grasslands, XII International Symposium on Forage Crops of Republic of Serbia, Institute for Forage Crops, Kruševac, Serbia; Forage crops society,

Republic of Serbia; Research Institute for Fodder crops, Ltd. Troubsko, Czech Republic, Ministry of Science and Technological Development Republic of Serbia, Kruševac, 2010, 435–442.

#### На међународним скуповима штампани у изводу

- 1) **Lj.M. Babincev**, Ljubinka V. Rajaković, *Traces analysis of Heavy metals in river water by stripping voltammetry*, International Forum Analytics and Analysts, Vorenezh–Russia, 2003, 212.
- 2) **Lj.Babincev**, Ivana Novaković, Miloš B. Rajković, Ljubinka Rajaković, *Influence of sulphate and chloride ions to potentiometric stripping analysis of lead, cadmium and zinc in waste water*, South East European Congress of Chemical Engineering (SEECChE 1), Beograd, 2005, 164.
- 3) **Lj. Babincev**, D. Minić, A. Žorić, *Water quality of Ibar river in dependence of the presence of the heavy metals (Pb, Cd, Zn)*, Društvo za širenje i primenu nauke i prakse u zaštiti životne sredine SCG „ECOLOGICA” Beograd, 2005, 124–126.
- 4) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, *Accumulator plants used in system for resolving global eco-problems*, Naučno–stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije „ECOLOGICA”, Beograd, 2009, 136–137.
- 5) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, *Determination of the lead content in spinach by utilization of the potentiometric stripping analysis*, 1<sup>st</sup>International congress engineering, materials and management in the processing industry, University of east Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Jahorina, Republic of Srpska, 2009, 178–179.
- 6) **Ljiljana Babincev**, Ljubinka Rajaković, Milana Budimir, *Extraction of lead, cadmium and zinc on vitreous carbon*, International conference Extraction of the organic compounds ICEOC–2010, Voronezh, Russia, 2010, 169.
- 7) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, D. Sejmanović, *Voltamperometric determination of lead, cadmium and zinc the air*, International scientific conference on Sustainable Development in the Function of Environment protection Ecologica, Naučno stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije „Ecologica,, 2011, 155.

- 8) **Lj. Babincev**, M. Budimir, Lj. Rajaković, Voltammetric determination of lead, cadmium and zinc in plants, European Conference on Analytical Chemistry Euroanalysis 16, Belgrade, Serbia, 2011, 230.

#### На скуповима националног значаја штанпани у целини

- 1) D. Nikolić, R. Biočanin, **Lj. Trifunović–Babincev**, Konstrukcija filtera za prečišćavanje vazduha u objektima kolektivne zaštite, XXVII savetovanje sa međunarodnim učešćem, Zaštita vazduha 2000, Beograd, 2000, 235–241.
- 2) **Lj. Trifunović–Babincev**, Ilić D, Rudnička i šljaka redukcionih peći sinter magnezita "Bela Stena" umesto zagađivača u funkciji očuvanja životne sredine, Međunarodni simpozijum, Rudarstvo i zaštita životne sredine, Vrdnik, 2001, 562–563.
- 3) D. Nikolić, **Lj. Trifunović–Babincev**, M. Gavrilović, Uticaj relativne vlažnosti vazduha pri vlažnosti akativnog uglja od 0,22 % I 20 % na vreme zaštite filtera, Savetovanje "Stanje i perspektive istraživanja i razvoja hemijske i mašinske industrije" sa međunarodnim učešćem, Kruševac, 2001, 187–193.
- 4) N. Dragan, **Lj. Trifunović–Babincev**, M. Gavrilović, Uticaj eksploatacionih faktora na filtraciju vazduha zagađenog aerosolima, Savetovanje "Stanje i perspektive istraživanja i razvoja hemijske i mašinske industrije" sa međunarodnim učešćem, Kruševac, 2001, 194–199.
- 5) **Lj. M. Babincev**, Ivana D. Novaković, Ljubinka. V. Rajaković, *Određivanje cinka u vodi PSA–metodom*, XIX Simpozijum o koroziji I zaštiti materijala, sa međunarodnim učešćem, Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije Tara, 2004, Knjiga radova, 133–137.
- 6) **Lj. Babincev**, I. Novaković, Lj. Rajaković, Determination of lead content in stream water of river Ibar by Potentiometric stripping analysis (PSA), The 34<sup>th</sup> annual Conference of the Yugoslav Water Pollution Control Society „Water 2005” Conference Proceedings, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda, Kopaonik, 2005, 385–390.
- 7) **Lj. M. Babincev**, I. D. Novaković, M. B. Rajković, Lj. V. Rajaković, *Određivanje kadmijuma Potenciometrijskom striping analizom*, Konferencija sa međunarodnim učešćem: "Saradnja istraživača različitih struktura na području korozije i zaštite materijala", Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije, Tara, 2005, 99–103.

- 8) **Lj. M. Babince**, Quality of the spring waters with regard to the level of lead, kadmium, and zinc on territory of the northern Kosovo and Metohija, The 35<sup>th</sup> annual Conference of the Yugoslav Water Pollution Control Society „Water 2006” Conference Proceedings, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda, Zlatibor, 2006, 275–280.
- 9) **Lj. Babincev**, I. Novaković, Lj. Rajaković, The Quality of spring waters on the foothill of Kopaonik mountain, Kosovo and Metohija, The 36<sup>th</sup> annual Conference of the Yugoslav Water Pollution Control Society „Water 2007” Conference Proceedings, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda, Tara, 2007, 231–234.
- 10) **Ljiljana Babincev**, Ljubinka Rajaković, River water quality monitoring in watershed of Northern Kosmet, The 38<sup>th</sup> annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society „Water 2009”, Srpsko društvo za zaštitu voda, Zlatibor, 2009, 343–348.
- 11) M. Barać, S. Janićijević, **Lj. Babincev**, Impact of metallurgy–chemical depots of „Trepca” to the pollution of the rivers Sitnica and Ibar, I round table with international participation Environment protection in industrial areas, Univrzity in Priština–Faculty of Technical sciences–Kosovska Mitrovica, Study program Environment Protection, Kosovska Mitrovica, 2007, 181–187.
- 12) I. Dervišević, **Lj. Babincev**, A. Žorić, Slag dump area like source of environment degradation, I round table with international participation Environment protection in industrial areas, Univrzity in Priština–Faculty of Technical sciences–Kosovska Mitrovica, Study program Environment Protection, Kosovska Mitrovica, 2007, 210–214.
- 13) N. Vitas, M. Barać, **Lj. Babincev**, Local action ecology plan and its application on the Kosovska Mitrovica north region, The second international symposium Environment protection in industrial areas, Univrzity in Priština–Faculty of Technical sciences–Kosovska Mitrovica, Study program Environment Protection, Kosovska Mitrovica, 2009, 299–305.
- 14) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, Content of lead (Pb) in spinach binds grown in around Kosovska Mitrovica, The second international symposium Environment protection in industrial areas, Univrzity in Priština–Faculty of Technical sciences–Kosovska Mitrovica, Study program Environment Protection, Kosovska Mitrovica, 2009, 90–95.
- 15) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, Heavy metals in the part of Ibar River, International cnference Waste Waters Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes, Association for water Technology and sanitary engineering, Zlatibor, 2009, 29–33.

- 16) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, Monitoring of quality of environmental air in northern Kosovo–Metohija, Naučno–stručna konferencija sa međunarodnim učešćem Kvalitet, Kontrola i Monitoring vazduha u zaštiti životne sredine „Zaštita vazduha 2009”, Privredna komora Srbije, Odbor za zaštitu životne sredine i održivi razvoj, Beograd, 2009, 107–111.
- 17) M. Babić, S. Anđelković, G. Savić, R. Filipović–Trajković, **Lj. Babincev**, The presence of lead in the organs of different plant species on a site near to the highway Kraljevo–Kruševac, Kvalitet, Kontrola i Monitoring vazduha u zaštiti životne sredine „Zaštita vazduha 2009”, Beograd, 2009, 135–139.
- 18) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, S. Belošević, M. Budimir, Voltammetric determination of lead, cadmium and zinc in well water, The 40<sup>th</sup> Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society „WATER 2011”, Srpsko društvo za zaštitu voda, Zlatibor, 2011, 311–314.
- 19) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, The influence sulphates to determination of lead, cadmium, and zinc in sediment from air, Zaštita vazduha 2011, Privredna Komora Srbije, Zrenjanin, 2011, 162–168.
- 20) **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, The influence sulphates to determination of lead, cadmium and zinc in sediment from air, Savetovanje sa međunarodnim učešćem, Zaštita vazduha 2011, Privredna komora Srbije, Zrenjanin, 2011, 162–168.
- 21) **Lj. Babincev**, Primena vlakana prirodne vune u procesu prečišćavanja voda, 41.godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Srpsko društvo za zaštitu voda, Divčibare, 2012, 333–336.

#### На скуповима националног значаја штампани у изводу

1. D. Nikolić, **Lj. Trifunović–Babincev**, LJ. Đokić–Lisenko, R. Biočanin, Uticaj karakteristike gasa i geometrije filtera na sorpciju i pad pritiska, IV Jugoslovenski simpozijum sa međunarodnim učešćem, Hemija i zaštita životne sredine, Zrenjanin, 2001, 325–327.
2. D. Nikolić, **Lj. Trifunović–Babincev**, R. Biočanin, Detekcija jonizirajućeg zračenja u toku vazдушnih udara u toku NATO–pakta i posle rekonstrukcije objekta, IV Jugoslovenski simpozijum sa međunarodnim učešćem, Hemija i zaštita životne sredine, Zrenjanin, 2001, 496–498.

### Учесће у научним пројектима

1. R. Džodić,...**Lj. Babincev**, Supstitucija energije eksploziva mehaničkom energijom, Inovacioni projekat 5, 1810, Ministarstvo za nauku i tehnologiju, Beograd, 1998–1999.
2. Lj. Rajaković,...**Lj. Babincev**, Razvoj analitičkih metoda za kontrolu kvaliteta i analizu tragova supstanci, Projekat, 646–1/02, Ministarstvo za nauku, tehnologiju i razvoj, Beograd, 2002–2005.
3. S. Milenković,..., **Lj. Babincev**, Unapređenje metodologije i modela za efikasno praćenje i upravljanje kvalitetom voda u vodotocima, NPV–18A, Ministarstvo za nauku, tehnologiju i razvoj, Beograd, 2004–2007.
4. M. Barać,...**Lj. Babincev**, Uticaj metalurško-hemijskih deponija Kombinata Trepča na zagađivanje Ibra i definisanje mera zaštite, 401–00–313/2005–01, Ministarstvo za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije, Beograd, 2005.
5. M. Barać,...**Lj. Babincev**, Karakterizacija Rudarsko–metalurških deponija kombinata "Trepča" i njihov uticaj na kvalitet vode reke Sitnice, Ibra i Biničke Morave, studija 325–00–569/2006–07, Republička direkcija za vode, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije, Beograd, 2006–2007.
6. M. Barać,..., **Lj. Babincev**, Uticaj Trepče na zagađenje Ibra i predlog mera zaštite, TP–21025, Ministarstvo nauke, Beograd, 2008–2010.
7. A. Corac, , **Lj. Babincev**, Industrija proizvodnje olova i cinka, posledice po stanovništvo i uređenje i zaštita ekosistema, TR 37016, Ministarstvo za obrazovanje i nauku Republike Srbije, 2011–2014.

### Радови мр Љиљане М. Бабинцев објављени из докторске дисертације

#### Научно–истраживачки радови у часописима (M20)

1. **Lj. M. Babincev**, Lj. V. Rajaković, M. V. Budimir, A. A. Perić–Grujić, D. M. Sejmanović, Woody plant willow function in river water protection, Hem. Ind. **65**(4) (2011) 397–401 (M23)



2. **Lj. M. Babincev**, Milana V. Budimir, Ljubinka V. Rajaković, Sorpcija olova, kadmijuma i cinka iz sedimenata iz vazduha primenom vlakana prirodne vune, doi:10.2298/HEMIND120328072B. (M23)

#### Научно–истраживачки радови у часописима (M50)

1. **Lj. M. Babincev**, D. M. Minić, A. Č. Žorić, Water quality of Ibar river in dependence of the presence of the heavy metals (Pb, Cd, Zn), *Ecologica*, **12** (10) (2005) 215–220. (M52)
2. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, Accumulator plants used in system for resolving global eco–problems, *Ecologica*, **16**(55) (2009) 379–383. (M52)
3. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, S. Anđelković, Content of heavy metals in biomass of natural grasslands, Institute for animal husbandry, Beograd–Zemun, *Biotechnology in Animal Husbandry*, **26** (2010) 435–442. (M51)
4. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, Determination of the lead content in spinach by utilization of the potentiometric stripping analysis, *Journal of engineering&processing management, An International Journal*, **2**(3) (2010) 35–44. (M52)
5. **Lj. M. Babincev**, Lj. V. Rajaković, M. V. Budimir, I. Sredović, Determination of lead, cadmium and zinc applying the stripping analysis on biomass of natural grasslands, *Biotechnology in Animal Husbandry*, **27**(2) (2011) 251–257. (M51)
6. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, S. Beelošević, M. Budimir, Simultaneous voltammetric determination of lead, cadmium and zinc water wells, *Voda i sanitarna tehnika*, **XLI** (2) (2011) 11–14. (M52)
7. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, D. Sejmanović, Voltamperometric determination of lead, cadmium and zinc the air, *Ecologica*, **18** (63) (2011) 510–514 (M52)
8. **Lj. Babincev**, Heavy metals sorption water from fiber natural, *Voda i Sanitarna tehnika*, **XLII** (2) (2012) 59–64. (M52)

#### На међународним скуповима штампани у целини (M33)

1. **Lj. Babincev**, I. Novaković, M. B. Rajković, Lj. Rajaković, Determination of lead in river Ibar by potentiometric stripping analysis (PSA), VI Međunarodna eko–konferencija,

- Environmental protection of urban and suburban settlements I, Ekološki pokret grada Novog Sada, Novi Sad, 2005, 153–158.
2. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, Lead content in soil in relation to pH value and humidity, XIII International eco-conference Environmental protection of urban and suburban settlements, Ekološki pokret grada Novog Sada, Novi Sad, 2009, 131–13.
  3. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, S. Anđelković, Content of heavy metals in biomass of natural grasslands, XII International Symposium on Forage Crops of Republic of Serbia, Institute for Forage Crops, Kruševac, Serbia; Forage crops society, Republic of Serbia; Research Institute for Fodder crops, Ltd. Troubsko, Czech Republic, Ministry of Science and Technological Development Republic of Serbia, Kruševac, 2010, 435–442.

#### На међународним скуповима штампани у изводу (M34)

1. **Lj. Babincev**, I. Novaković, M. B. Rajković, Lj. Rajaković, Influence of sulphate and chloride ions to potentiometric stripping analysis of lead, cadmium and zinc in waste water, South East European Congress of Chemical Engineering (SEECChE 1), Beograd, 2005, 164.
2. **Lj. Babincev**, D. Minić, A. Žorić, Water quality of Ibar river in dependence of the presence of the heavy metals (Pb, Cd, Zn), Conference on Environment and human health with international participation, Društvo za širenje i primenu nauke i prakse u zaštiti životne sredine SCG „ECOLOGICA” Beograd, 2005, 124–126.
3. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, Accumulator plants used in system for resolving global eco-problems, International scientific conference on Globalization and environment, Naučno-stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije „ECOLOGICA”, Beograd, 2009, 136–137.
4. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, Determination of the lead content in spinach by utilization of the potentiometric stripping analysis, 1<sup>st</sup> International congress engineering, materials and management in the processing industry, University of east Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Jahorina, Republic of Srpska, 2009, 178–179

5. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, Extraction of lead, cadmium and zinc on vitreous carbon, International conference Extraction of the organic compounds ICEOC-2010, Voronezh, Russia, 2010, 169
6. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Budimir, D. Sejmanović, Voltamperometric determination of lead, cadmium and zinc the air, International scientific conference on Sustainable Development in the Function of Environment protection Ecologica, Naučno stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije „Ecologica,, 2011, 155.
7. **Lj. Babincev**, M. Budimir, Lj. Rajaković, Voltammetric detzermiation of lead, cadmium and zinc in plants, Europen Conference on Analytical Chemistry Euroanalysis 16, Belgrade, Serbia, 2011, 230.

#### На скуповима националног значаја штампани у целини (M63)

1. **Lj.M. Babincev**, I. D. Novaković, M. B. Rajković, Lj. V. Rajaković, Određivanje kadmijuma Potenciometrijskom striping analizom, Konferencija sa međunarodnim učesćem: "Saradnja istraživača različitih struktura na području korozije i zaštite materijala", Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije, Tara, 2005, 99–103.
2. **Lj. Babincev**, I. Novaković, Lj. Rajaković, Determination of lead content in stream water of river Ibar by Potentiometric stripping analysis (PSA), The 34<sup>th</sup> annual Conference of the Yugoslav Water Pollution Control Society „Water 2005” Conference Proceedings, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda, Kopaonik, 2005, 385–390.
3. **Lj. Babincev**, Quality of the spring waters with regard to the level of lead, kadmium, and zinc on territory of the northern Kosovo and Metohija, The 35<sup>th</sup> annual Conference of the Yugoslav Water Pollution Control Society „Water 2006” Conference Proceedings, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda, Zlatibor, 2006, 275–280.
4. **Lj. Babincev**, I. Novaković, Lj. Rajaković, The Quality of spring waters on the foothill of Kopaonik mountain, Kosovo and Metohija, The 36<sup>th</sup> annual Conference of the Yugoslav Water Pollution Control Society „Water 2007”Conference Proceedings, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda,Tara, 2007, 231–234.
5. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, River water quality monitoring in watershed of Northern Kosmet, The 38<sup>th</sup> annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society „Water 2009”, Srpsko društvo za zaštitu voda, Zlatibor, 2009, 343–348.

6. M. Barać, S. Janićijević, **Lj. Babincev**, Impact of metallurgy-chemical depots of „Trepca” to the pollution of the rivers Sitnica and Ibar, I round table with international participation Environment protection in industrial areas, Univrzity in Priština, Faculty of Technical sciences, Kosovska Mitrovica, Study program Environment Protection, Kosovska Mitrovica, 2007, 181–187.
7. I. Dervišević, **Lj. Babincev**, A. Žorić, Slag dump area like source of environment degradation, I round table with international participation Environment protection in industrial areas, Univrzity in Priština, Faculty of Technical sciences, Kosovska Mitrovica, Study program Environment Protection, Kosovska Mitrovica, 2007, 210–214.
8. N. Vitas, M. Barać, **Lj. Babincev**, Local action ecology plan and its application on the Kosovska Mitrovica north region, The second international symposium Environment protection in industrial areas, Univrzity in Priština, Faculty of Technical sciences, Kosovska Mitrovica, Study program Environment Protection, Kosovska Mitrovica, 2009, 299–305.
9. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, Content of lead (Pb) in spinach binds grown in around Kosovska Mitrovica, The second international symposium Environment protection in industrial areas, Univrzity in Priština, Faculty of Technical sciences, Kosovska Mitrovica, Study program Environment Protection, Kosovska Mitrovica, 2009, 90–95.
10. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, M. Barać, N. Vitas, Heavy metals in the part of Ibar River, International cnference Waste Waters Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes, Association for water Technology and sanitary engineering, Institute for chemistry, technology and metallurgy, Serbia waterworks association in cooperation with Serbian chamber of commerce and industry, Zlatibor, 2009, 29–33.
11. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, Monitoring of quality of environmental air in northern Kosovo-Metohija, Naučno–stručna konferencija sa međunarodnim učešćem Kvalitet, Kontrola i Monitoring vazduha u zaštiti životne sredine „Zaštita vazduha 2009”, Privredna komora Srbije, Odbor za zaštitu životne sredine i održivi razvoj, Beograd, 2009, 107–111.
12. M. Babić, S. Anđelković, G. Savić, R. Filipović–Trajković, **Lj. Babincev**, The presence of lead in the organs of different plant species on a site near to the highway

- Kraljevo–Kruševac, Naučno–stručna konferencija sa međunarodnim učešćem Kvalitet, Kontrola i Monitoring vazduha u zaštiti životne sredine „Zaštita vazduha 2009”, Privredna komora Srbije, Odbor za zaštitu životne sredine I održivi razvoj, Beograd, 2009, 135–139.
13. **Lj.M. Babincev**, I. D. Novaković, M. B. Rajković, Lj. V. Rajaković, Određivanje kadmijuma Potenciometrijskom stripping analizom, Konferencija sa međunarodnim učešćem: “Saradnja istraživača različitih struktura na području korozije i zaštite materijala”, Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije, Tara, 2005, 99–103.
  14. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, S. Belošević, M. Budimir, Voltammetric determination of lead, cadmium and zinc in well water, The 40<sup>th</sup> Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society „WATER 2011., Srpsko društvo za zaštitu voda, Zlatibor, 2011, 311–314.
  15. **Lj. Babincev**, Lj. Rajaković, The influence sulphates to determination of lead, cadmium, and zinc in sediment from air, Zaštita vazduha 2011, Privredna Komora Srbije, Zrewanin, 2011, 162–168.
  16. **Lj. Babincev**, Primena vlakana prirodne vune u procesu prečišćavanja voda, 41.godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Srpsko društvo za zaštitu voda, Divčibare, 2012, 333–336.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а

Миланка М. Бобинска

број индекса

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој и примена потенциометријске струјне анализе за одређивање садржаја тешких метала у екосистему

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

Миланка М. Бобинска

У Косовској Митровици, 13.01.2015

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Љиљана Бодинцељ

Број индекса \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада Развој и примена потенциометријске оптичке сензорике за одређивање садржаја тешких метала у екосистему

Ментор Проф. др Милана Будимир

Потписани-а Љиљана Бодинцељ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Потпис докторанда

Љиљана Бодинцељ

У Косовској Митровици, 10.01.2015

### Прилог 3.

#### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици унесе моју докторску дисертацију под насловом:

*Развој и примена потенцијалне стриктне анализе за одређивање садржаја ишких мисли у екологичној*

која је моје ауторско дело.

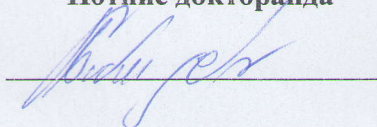
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда



У Косовској Митровици, 13.01.2015.



1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.