

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU

**FIZIČKE KARAKTERISTIKE ZEMLJIŠTA
I DISTRIBUCIJA TEŠKIH METALA
NA GRADSKOM PODRUČJU NOVOG SADA**

doktorska disertacija

MENTORI:

dr Miodrag Krmar
dr Milica Vučinić Vasić

KANDIDAT:

mr Aleksandra Mihailović

Novi Sad, 2015.

Predgovor

Eksperimentalna merenja za ovu disertaciju urađena su u Laboratoriji za zemljište i agroekologiju Odeljenja za soju i agroekologiju Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu, Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja Departmana za fiziku Prirodno - matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu i u Laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju Rudarsko - geološkog fakulteta u Beogradu. Zahvaljujem se kolegama u navedenim institucijama na obavljenim merenjima i pomoći u radu.

Posebno se zahvaljujem mentorima: dr Milici Vučinić Vasić na usmeravanju istraživanja, pomoći u naučnom radu i podršci u svakom trenutku izrade disertacije i dr Miodragu Krmaru na novim idejama i kreativnoj naučnoj saradnji.

Zahvaljujem se i članovima komisije koji su svojim komentarima doprineli kvalitetu disertacije. Dr Agneš Kapor se zahvaljujem na sugestijama za poboljšanje celovitosti teksta, na ohrabrenjima i savetima, a dr Maji Stojanović na pomoći u efikasnom rešavanju problema, dobroj volji i prenetom optimizmu. Dr Suzani Erić zahvaljujem se na spremnosti i otvorenosti za profesionalnu saradnju i korisnim sugestijama prilikom interpretacije rezultata SEM - EDS analize.

Dr Jordani Ninkov se zahvaljujem na pomoći pri izboru teme disertacije, kao i uspešnoj, dugogodišnjoj saradnji i prijateljskim savetima.

Kolegama na Katedri za fiziku Departmana za opšte discipline Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu zahvaljujem se na razumevanju i podršci tokom izrade disertacije, a Aleksandri Đan na izdvojenom vremenu za tehničko korigovanje teksta.

Izražavam zahvalnost dragim prijateljima (posebno Milanu) na podršci i bodrenju pri savladavanju životnih prepreka.

Zahvaljujem se svojim roditeljima i braći na dobroti i ljubavi koju su mi pružili, na svemu što su me naučili i svojim ličnim primerom pokazali.

SADRŽAJ

Predgovor	iii
Sadržaj	v
Pregled slika	ix
Pregled tabela	xi
Lista skraćenica	xiii
1. UVOD	1
1.1 Predmet istraživanja	3
1.2 Cilj rada	3
2. OPŠTI DEO	5
2.1. Teški metali	5
2.1.1. Geohemijsko i antropogeno poreklo teških metala u zemljištu	5
2.1.2. Pojedinačni elementi	7
o Arsen	8
o Kobalt	9
o Hrom	9
o Bakar	10
o Mangan	11
o Nikl	12
o Olovo	13
o Cink	15
o Cezijum- 137	16
o „Unsupported” olovo- 210	19
2.1.3. Zagađenost gradskog zemljišta teškim metalima	23
2.1.4. Sadržaj teških metala u zemljištima u Srbiji	25
2.1.5. Atmosferska depozicija	29
o Depozicija putem snežnih padavina	31
2.2. Mobilnost, pristupačnost i načini vezivanja teških metala u zemljištu	33
2.2.1. Oblici vezivanja metala za sastojke zemljišta	34
2.3. Uticaj fizičko-hemijskih svojstava zemljišta na distribuciju metala u zemljištu	36
2.3.1. Mehanički sastav zemljišta	36
2.3.2. Minerali gline	38
2.3.3. Organska materija	40
2.3.4. pH reakcija zemljišta	41

2.3.5. Sadržaj kalcijum karbonata u zemljištu	41
2.3.6. Oksidi gvožđa i mangana	42
2.3.7. Sadržaj fosfora u zemljištu	42
2.4. Multivarijacione statističke metode	43
2.4.1. Analiza glavnih komponentata	44
2.4.2. Analiza grupisanja	47
2.5. Geostatistika	51
2.5.1. Pojam regionalizovane promenljive	51
2.5.2. Variogram; modeli variograma	51
2.5.3. Interpolacijska metoda kriginga	54
2.5.4. Obični kriging	55
2.5.5. Prostorna analiza podataka pomoću GIS tehnologije	57
3. EKSPERIMENTALNI DEO	59
3.1. Ispitivano područje - odabir mesta uzorkovanja	59
3.2. Sakupljanje i priprema uzoraka	60
3.2.1. Uzorci istopljenog snega	60
3.2.2. Uzorci zemljišta	62
3.3. Analiza uzoraka istopljenog snega	64
3.3.1. Semi- kvantitativna hemijska analiza čestica	64
3.3.2. Određivanje raspodele čestica po veličinama	65
3.3.3. Određivanje sadržaja metala	66
3.4. Analiza uzoraka zemljišta	66
3.4.1. Određivanje osnovnih hemijskih svojstava zemljišta	66
3.4.2. Mehanički sastav zemljišta	67
3.4.3. Frakcionacija - razdvajanje čestica po veličinama	67
3.4.4. Identifikacija minerala zemljišta	68
3.4.5. Određivanje ukupnog i pristupačnog sadržaja metala	68
3.4.6. Određivanje aktivnosti „unsupported“ ²¹⁰ Pb i ¹³⁷ Cs	69
3.5. Statistička obrada podataka	71
4. REZULTATI I DISKUSIJA	73
4.1 Uzorci istopljenog snega sa puteva i pešačkih ostrva	73
4.1.1. Semi- kvantitativna analiza čestica	73
4.1.2. Ukupni sadržaj metala	79
4.1.3. Neparametarska korelaciona analiza ispitivanih metala	82
4.1.4. Analiza grupisanja	83
4.2. Uzorci istopljenog snega u okolini puteva	86
4.2.1. Ukupni sadržaj metala	86
4.2.2. Raspodela čestica po veličinama	89
4.2.3. Neparametarska korelaciona analiza	91

4.3. Uzorci gradskog zemljišta u Novom Sadu	96
4.3.1. Fizičko - hemijske osobine zemljišta	96
○ Osnovna hemijska svojstva zemljišta	96
○ Mehanički sastav zemljišta	98
○ Identifikacija minerala zemljišta	98
4.3.2. Ukupni sadržaj metala	101
○ Korelacije i analiza grupisanja	105
○ Analiza glavnih komponentata	107
4.3.3. Prostorna analiza zagađenosti zemljišta teškim metalima	109
4.3.4. Sadržaj pristupačnih metala u zemljištu	114
4.3.5. Sadržaj metala u zavisnosti od veličine čestica zemljišta	121
4.4. Uzorci gradskog i industrijskog zemljišta	130
4.4.1. Osnovna hemijska svojstva i mehanički sastav zemljišta	130
4.4.2. Sadržaj ukupnog olova i specifične aktivnosti „unsupported” ^{210}Pb i ^{137}Cs u uzorcima zemljišta	132
4.4.3. Korelaciona analiza	132
4.4.4. Vertikalna raspodela ^{210}Pb i ukupnog olova u površinskim slojevima zemljišta	137
5. ZAKLJUČAK	141
LITERATURA	145
PRILOZI	161
Biografija	
Ključna dokumentacija	

Pregled slika

- **Slika 2.1.** *Ciklus kruženja Cs - 137 u prirodi*
- **Slika 2.2.** *Radioaktivni niz urana - 238*
- **Slika 2.3.** *Ciklus kruženja izotopa olova - 210: „supported” i „unsupported” Pb - 210*
- **Slika 2.4.** *Atmosferska emisija, transport, transformacija i depozicija zagađujućih materija (prema Stolzenbach-u, 2006)*
- **Slika 2.5.** *Međunarodna klasifikacija granulometrijskog sastava zemljišta*
- **Slika 2.6.** *Teksturni trougao za klasifikaciju zemljišta (Scheffer and Schachtschabel, 1989; Moeys, 2014)*
- **Slika 2.7.** *Struktura minerala gline*
- **Slika 2.8.** *Grupisanje objekata u hijerarhijsko drvo*
- **Slika 2.9.** *Eksperimentalni variogram*
- **Slika 2.10.** *Najčešće korišćeni teorijski modeli variograma*
- **Slika 3.1.** *Mapa lokacija za uzorke snega na gradskom području Novog Sada*
- **Slika 3.2.** *Grafički prikaz lokacija uzorkovanog zemljišta gradskog područja Novog Sada; broj lokacija: 121*
- **Slika 3.3.** *Naparivač tipa BALTEC-SCD-005 za naparivanje uzoraka zlatom i grafitom*
- **Slika 3.4.** *Laboratorija za SEM-EDS; desno - detalj sa prikazanim detektorima*
- **Slika 3.5.** *Uređaj za atomsku emisionu spektroskopiju sa induktivno kuplovanom plazmom (Varian, Vista-Pro Axial)*
- **Slika 3.6.** *HPGe detektor relativne efikasnosti 100% sa karbonskim prozorom*
- **Slika 3.7.** *Spektar γ -zračenja ^{210}Pb*
- **Slika 4.1.** *SEM-EDS snimci (sekundarni elektroni) čestica u uzorcima istopljenog snega: a) kvarc; b) alkalni feldspat; c) plagioklas; d) biotit; e) piroksen; f) amfibol*
- **Slika 4.2.** *SEM-EDS snimci (sekundarni elektroni) čestica u uzorcima istopljenog snega: a) kalcit; b) anhidrit i NaCl; c) i d) ugljenične čestice; e) i f) Si - čestice*
- **Slika 4.3.** *Količnik srednjih vrednosti koncentracija metala u uzorcima snega: a) sa asfaltnih puteva frekventnih (HP) i manje frekventnih lokacija (LP) b) sa pešačkih ostrva (TI) i asfaltnih puteva frekventnih lokacija (HP)*
- **Slika 4.4.** *Dendrogram hijerarhijske klaster analize ukupnih koncentracija metala za set podataka: frekventne i manje frekventne lokacije*
- **Slika 4.5.** *Dendrogram hijerarhijske klaster analize ukupnih koncentracija metala za set podataka: frekventne i manje frekventne lokacije i pešačka ostrva*
- **Slika 4.6.** *Ukupni sadržaj metala u uzorcima snega u okolini puteva na frekventnim (H1 - H7) i manje frekventnim lokacijama (L8 - L14)*
- **Slika 4.7.** *Raspodela veličine čestica u uzorcima filtriranog snega; a) obračunata po broju čestica; b) obračunata po zapremini čestica*

- **Slika 4.8.** Izabrane korelacije između ispitivanih parametara: a) za frekventne lokacije; b) manje frekventne lokacije i c) za kombinovani set podataka
- **Slika 4.9.** Teksturna klasifikacija prikupljenih uzoraka zemljišta
- **Slika 4.10.** Difraktogrami praha dva uzorka zemljišta u frakciji prah + glina ($< 25 \mu\text{m}$)
- **Slika 4.11.** Ukupni sadržaj Pb u zemljištu na užem gradskom području Novog Sada
- **Slika 4.12.** Frekvencijski histogrami koncentracija ispitivanih metala
- **Slika 4.13.** Hijerarhijski dendrogram ispitivanih metala
- **Slika 4.14.** Grafički prikaz zavisnosti koeficijenta korelacije prve dve glavne komponente metala u uzorcima zemljišta ($n = 121$)
- **Slika 4.15.** Mapa distribucije As, Co, Cr, Mn i Ni u gradskom zemljištu Novog Sada
- **Slika 4.16.** Mapa distribucije Cu, Pb i Zn u gradskom zemljištu Novog Sada
- **Slika 4.17.** Mapa kriging standardne devijacije As, Co, Cr, Mn i Ni u gradskom zemljištu Novog Sada
- **Slika 4.18.** Mapa kriging standardne devijacije Cu, Pb i Zn u gradskom zemljištu Novog Sada
- **Slika 4.19.** Ukupni i pristupačni sadržaj i udeo metala u zemljištu (srednje vrednosti, $n = 121$)
- **Slika 4.20.** Procentualni broj uzoraka zemljišta i udeo pristupačnih sadržaja metala
- **Slika 4.21.** Korelacije između ukupnih koncentracija metala i pristupačnih sadržaja: a) Cu; b) Mn; c) Pb
- **Slika 4.22.** Korelacije između ukupnih koncentracija metala i pristupačnih sadržaja: d) Ni; e) Zn
- **Slika 4.23.** Mapa distribucije pristupačnog olova u gradskom zemljištu Novog Sada
- **Slika 4.24.** Mapa udela pristupačnog olova u gradskom zemljištu Novog Sada
- **Slika 4.25.** Mehanički sastav polaznih uzoraka zemljišta
- **Slika 4.26.** Procentualni maseni udeo u izdvojenim frakcijama za četiri uzorka zemljišta
- **Slika 4.27.** Srednje vrednosti koncentracija metala ($n = 4$) u izdvojenim frakcijama zemljišta
- **Slika 4.28.** Srednja vrednost masenog udela [%] u izdvojenim frakcijama ($n = 4$)
- **Slika 4.29.** AF faktor [%] u frakcijama zemljišta
- **Slika 4.30.** GS faktor [%] u frakcijama zemljišta
- **Slika 4.31.** Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i ^{137}Cs
- **Slika 4.32.** Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i sadržaja organske materije
- **Slika 4.33.** Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i sadržaja karbonata
- **Slika 4.34.** Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i frakcija peska, prha i gline
- **Slika 4.35.** Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i stabilnog Pb
- **Slika 4.36.** Raspodela olova po dubinama slojeva zemljišta a) stabilno Pb; b) „unsupported” ^{210}Pb

Pregled tabela

- **Tabela 2.1.** *Srednje vrednosti i rasponi koncentracija olova u nezagađenom zemljištu [mg/kg]*
- **Tabela 2.2.** *Stepen zagađenosti zemljišta teškim metalima; ukupni sadržaj metala dat je u [mg/kg] (European Soil Database, 2004)*
- **Tabela 2.3.** *Srednje vrednosti koncentracija teških metala [mg/kg] u gradskom zemljištu različitih svetskih gradova*
- **Tabela 2.4.** *Koncentracije metala (medijane) za različite tipove zemljišta u Centralnoj Srbiji u [mg/kg] (Mrvić et al., 2013)*
- **Tabela 2.5.** *Ukupni sadržaj teških metala u gradskim baštama Novog Sada [mg/kg]; minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti (Sekulić et al., 1997)*
- **Tabela 2.6.** *Minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti ukupnog sadržaja teških metala u zemljištu na teritoriji Novog Sada [mg/kg] (Vidojević, 2009)*
- **Tabela 2.7.** *Fracije i pristupačnost teških metala u zavisnosti od njihovog porekla u zemljištu*
- **Tabela 2.8.** *Specifična površina pojedinih minerala gline*
- **Tabela 2.9.** *Ulazni podaci za multivarijacionu analizu*
- **Tabela 4.1.** *Hemijski sastav nekih čestica sa slike 4.1 u filtriranim uzorcima istopljenog snega; suva materija*
- **Tabela 4.2.** *Hemijski sastav nekih čestica sa slike 4.2 u filtriranim uzorcima istopljenog snega; suva materija*
- **Tabela 4.3.** *Multielementalna analiza uzoraka istopljenog snega sa asfaltnih puteva i pešačkih ostrva; koncentracije metala date su u [mg/l]*
- **Tabela 4.4.** *Osnovni statistički parametri koncentracija metala ispitivanih uzoraka sa asfaltnih puteva i pešačkih ostrva; vrednosti su u [mg/l]*
- **Tabela 4.5.** *Spirmanovi rang koeficijenti korelacije između merenih parametara za kombinovani set podataka sa frekventnih i manje frekventnih lokacija*
- **Tabela 4.6.** *Raspodela čestica po veličinama i pH vrednost za uzorke snega u okolini puteva*
- **Tabela 4.7.** *Spirmanovi rang koeficijenti za izmerene parametre na lokacijama sa manjom gustinom saobraćaja*
- **Tabela 4.8.** *Spirmanovi rang koeficijenti za izmerene parametre na lokacijama sa većom gustinom saobraćaja*
- **Tabela 4.9.** *Spirmanovi rang koeficijenti za izmerene parametre na svim lokacijama: kombinovani set podataka*
- **Tabela 4.10.** *Hemijska svojstva zemljišta i udeo frakcija peska, praha i gline na gradskom području Novog Sada*
- **Tabela 4.11.** *Stanje obezbeđenosti zemljišta fosforom*

- **Tabela 4.12.** *Koncentracije metala [mg/kg] u gradskom zemljištu Novog Sada (n = 121)*
- **Tabela 4.13.** *Klasifikacija nivoa zagađenosti zemljišta teškim metalima na osnovu vrednosti faktora obogaćenja*
- **Tabela 4.14.** *Srednje vrednosti koncentracija metala [mg/kg] u gradskom zemljištu nekih evropskih gradova*
- **Tabela 4.15.** *Korelaciona matrica koncentracija metala u zemljištu ispitivanog područja*
- **Tabela 4.16.** *PCA analiza: Koeficijenti korelacije dve zadržane glavne komponente*
- **Tabela 4.17.** *Pristupačni sadržaj metala [mg/kg] u gradskom zemljištu Novog Sada (n = 121)*
- **Tabela 4.18.** *Srednje vrednosti koncentracija pristupačnih metala [mg/kg] u poljoprivrednim i gradskim zemljištima*
- **Tabela 4.19.** *Srednje vrednosti ukupnog i pristupačnog sadržaja metala i udela $c(\text{EDTA})/c(\text{Tot})$ u gradskom zemljištu Novog Sada (n = 121)*
- **Tabela 4.20.** *Hemijska svojstva četiri polazna („bulk”) uzorka zemljišta*
- **Tabela 4.21.** *Procentualni udeo gline, praha i peska u polaznim uzorcima zemljišta*
- **Tabela 4.22.** *Granulometrijski sastav četiri uzorka zemljišta*
- **Tabela 4.23.** *Ukupne koncentracije metala [mg/kg] u polaznim („bulk”) uzorcima zemljišta i pojedinačnim frakcijama*
- **Tabela 4.24.** *Srednje vrednosti faktora akumulacije u različitim frakcijama zemljišta (n = 4)*
- **Tabela 4.25.** *Srednje vrednosti GS faktora [%] u različitim frakcijama zemljišta (n = 4)*
- **Tabela 4.26.** *Parametri zemljišta i koncentracije Pb_{Tot} , $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ i ^{137}Cs u ispitivanim uzorcima*
- **Tabela 4.27.** *Koncentracije radionuklida u uzorcima zemljišta; merene i računate vrednosti*
- **Tabela 4.28.** *Koeficijenti korelacije između „unsupported” olova-210 ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) i nekih parametara koji opisuju svojstva zemljišta*

Lista skraćenica

B.L.U.E.	Najbolja linearna nepristrasna ocena (Best Linear Unbiased Estimator)
BSE	Povratno rasejani elektroni (backscattered electrons)
BSI	British Standard Institution
CA	Analiza grupisanja (Cluster Analysis)
EDS	Energijsko - disperzioni spektrometar
EDTA	Etilen - diamino - tetra - sirćetna kiselina
EF	Faktor obogaćenja (Enrichment Factor)
DPZS	Društvo za proučavanje zemljišta Srbije
DTPA	Dietilen - triamino - penta - sirćetna kiselina
GIS	Geografski informacioni sistem
GPS	Globalni pozicioni sistem
HDL	Lipoproteini visoke gustine
ICP - OAS	Atomska emisiona spektroskopija sa induktivno kuplovanom plazmom
ISSS	International Society of Soil Science
MDK	Maksimalno dozvoljena koncentracija
MMT	Metilciklopentadienil mangan trikarbonil
ND	Nije detektovan
OM	Organska materija
PCA	Analiza glavnih komponentata (Principal Component Analysis)
PSD	Raspodela čestica po veličinama (Particle Size Distribution)
RSD	Relativna standardna devijacija
SE	Sekundarni elektroni
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop
SD	Standardna devijacija

1. UVOD

Zemljište je složeni heterogeni matriks sastavljen od mineralne i organske čvrste materije, tečnih i gasovitih komponenti i živih organizama (Alloway, 1995). Ono predstavlja značajan deo urbanog ekosistema koji direktno ili indirektno utiče na kvalitet života i zdravlje ljudi. Nagli industrijski i urbani razvoj ljudskog društva, pored brojnih prednosti i dobrobiti, ima za posledicu i sve intenzivnije zagađivanje čovekove okoline. Urbana zemljišta, u odnosu na ruralna, više su izložena antropogenom uticaju zbog veće gustine naseljenosti, intenziteta saobraćaja, blizine industrijskih postrojenja itd.

Zagađujuće materije mogu biti neorganskog (teški metali) i organskog porekla (poli-ciklični aromatični ugljovodonici, polihlorovani bifenili). Zagađenost zemljišta teškim metalima dovodi do narušavanja prirodnih geohemijskih ciklusa i ravnoteže ekosistema (Shi et al., 2008). Zbog biološke nerazgradljivosti, kompleksnog ponašanja u zemljištu i dugog vremena polueliminacije iz organizama, teški metali spadaju u grupu veoma opasnih polutanata. Za razliku od organskih zagađujućih materija, ne podležu termičkoj dekompoziciji i mikrobiološkoj razgradnji. Kada jednom dospeju u zemljište, ostaju tu dugo vremena i putem apsorpcije od strane biljaka ulaze u lanac ishrane.

U teške metale čija je emisija iz prirodnih i/ili antropogenih izvora značajna spadaju živa, kadmijum, kobalt, hrom, olovo, nikl, mangan, gvožđe, bakar, cink i dr. (Vukmirović, 1997). Zbog visoke toksičnosti u grupu teških metala uključuje se i berilijum, a iz istog razloga često se u tu grupu svrstavaju metaloidi arsen i antimon i nemetal selen. Za više organizme Zn, Cu i Se su esencijalni elementi. Njihovo prisustvo je neophodno pri niskim koncentracijama, dok u većim količinama mogu imati toksičan efekat.

Glavni prirodni izvor teških metala je Zemljina kora. U antropogene izvore metala spadaju rudnici i topionice, različiti industrijski procesi, sagorevanje fosilnih goriva, izduvni gasovi motornih vozila i dr. Emisija teških metala iz prirodnih izvora je dosta složena i stoga je tačnost njene procene ograničena. Antropogena emisija polutanata znatno je povećana u industrijskoj eri. Na primer, za olovo je udeo prirodne emisije manji od 15% tako da ono predstavlja pouzdani indikator antropogenog zagađenja životne sredine (Davies, 1995).

Teški metali u biosferu dospevaju prvenstveno putem atmosfere. U zavisnosti od veličine čestica, aerosoli se kretanjem vazdušnih masa mogu prenositi na rastojanja od nekoliko stotina pa čak i preko hiljadu kilometara pre nego što se uklone iz atmosfere procesima suve i vlažne depozicije. Zbog toga je veoma važno da se utvrdi kakva je prostorna raspodela koncentracija metala na području oko izvora zagađenja. U savremenim istraživanjima čiji je interes prostorna analiza podataka, značajnu ulogu ima GIS tehnologija (GIS - Geografski informacioni sistem). GIS predstavlja softver za prikupljanje, obradu, analizu i vizuelizaciju podataka zasnovanih na prostornoj raspodeli. Za izradu digitalnih mapa koriste se napredne geostatističke interpolacijske metode koje se baziraju na proceni regionalizovane varijable.

U poslednjih nekoliko decenija u celom svetu posvećuje se velika pažnja problemu zagađenja životne sredine različitim polutantima među kojima su i teški metali. Pristup istraživanjima je multidisciplinaran, a pored ostalih, zastupljene su i fizičke metode određivanja polutanata u različitim delovima životne sredine. Instrumentalne tehnike se stalno unapređuju da bi se što efikasnije mogle pratiti brojne zagađujuće materije koje variraju u širokom opsegu koncentracija. Jedan od ciljeva ispitivanja teških metala jeste da se razluče vrednosti fonskih koncentracija od onih koje su posledica antropogenih aktivnosti. Veoma je značajno i da se identifikuju izvori zagađujućih materija, predvide trendovi zagađenja (prostorne raspodele) i procene rizici u kontaminiranim područjima.

Za utvrđivanje stepena zagađenosti životne sredine često je neophodno da se obradi (analizira) veliki broj uzoraka. Pored obimnog seta podataka prilikom ispitivanja stanja sredine za dobijene rezultate je karakteristično da među njima postoje složene veze (zavisnosti). Da bi se rezultati interpretirali na pravi način, koriste se multivarijacione statističke metode kod kojih se istovremeno posmatra i analizira više varijabli. Neke od metoda koje se često koriste su korelaciona analiza, analiza glavnih komponentata i analiza grupisanja. Prednost ovih metoda u odnosu na univarijacionu analizu je u tome što pružaju sveobuhvatniju sliku ispitivanih pojava, omogućavaju klasifikaciju varijabli u grupe sa zajedničkim karakteristikama, kao i otkrivanje na prvi pogled „pokrivenih” informacija koje su sadržane u višedimenzionalnom setu podataka. Jedna od najčešćih primena multivarijacionih metoda u analizi stanja životne sredine je identifikacija izvora zagađenja.

1.1. Predmet istraživanja

U okviru disertacije ispitivani su uzorci zemljišta i snežnih padavina na gradskom području Novog Sada pored prometnih i manje prometnih puteva i uzorci zemljišta u blizini fabrike akumulatora u Somboru.

U uzorcima istopljenog snega semikvantitativna analiza čestica urađena je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM - EDS), a raspodela čestica po veličinama određena je metodom difrakcije laserske svetlosti. Ukupni sadržaj metala (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Zn) ispitan je metodom atomske emisije spektroskopije sa induktivno kuplovanom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, ICP - AES).

Za uzorke iz površinskog sloja gradskog zemljišta Novog Sada, u neposrednoj blizini puteva, urađena je analiza fizičko-hemijskih svojstava zemljišta standardnim metodama (osnovna hemijska svojstva, mehanički i mineraloški sastav zemljišta). Ukupni i pristupačni sadržaj metala (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) određen je metodom ICP - AES. Za četiri uzorka zemljišta urađena je frakcionacija metodom mokrog prosejavanja i za svaku frakciju izmerene su koncentracije ukupnih metala. Aktivnosti radioaktivnog ^{210}Pb i ^{137}Cs određene su metodom γ -spektroskopije za uzorke zemljišta (na različitim dubinama) pored fabrike akumulatora u Somboru i za jedan deo uzoraka gradskog zemljišta Novog Sada.

1.2. Cilj rada

Osnovni cilj istraživanja je dobijanje relevantnih podataka o zagađenosti gradskog zemljišta Novog Sada teškim metalima. S obzirom da je utvrđeno da se metali, u zavisnosti od veličine čestica, na različite načine vezuju za čestice u zemljištu i atmosferskim padavinama, cilj je i utvrđivanje veze između veličine čestica i koncentracija metala. Da bi se pomenuti ciljevi postigli potrebno je odrediti distribuciju veličine čestica u uzorcima kao i njihovu morfologiju, ispitati mineraloški sastav zemljišta i izvršiti kvantitativnu hemijsku analizu uzoraka. Analizom dobijenih rezultata utvrdiće se kako su metali vezani za sastojke zemljišta, koliki je udeo njihovih pristupačnih oblika i kolika je mobilnost metala u zemljištu. Očekuje se da primena metoda multivarijacione analize ukaže na postojeće veze između ispitivanih parametara, kao i na poreklo metala u zemljištu (da li potiču iz prirodnih ili antropogenih izvora). Pored korelacione analize, u cilju klasifikacije uzoraka i identifikacije izvora za-

gađenja, primeniće se analiza grupisanja i analiza glavnih komponenata. Korišćenjem geostatističkih interpolacijskih metoda izradiće se tematske mape distribucije metala na gradskom području Novog Sada na kojima će moći da se uoče mesta sa visokim sadržajem polutanata, takozvane vruće tačke (*hot-spots*). Ovaj deo istraživanja predstavljaće dokumentovanu osnovu za primenu preventivnih mera u cilju postizanja što optimalnijih uslova u životnoj sredini.

S obzirom na činjenicu da je u Srbiji sve do 2011. godine u upotrebi bio olovni benzin sa visokim procentom olovnih aditiva, kao i na rezultate prethodnih istraživanja kandidata o prisustvu olova u zemljištu Novog Sada, ovom metalu je posvećena posebna pažnja. Tako je pored ukupnog olova i njegovog pristupačnog sadržaja izmerena i aktivnost radioaktivnog olova „unsupported” ^{210}Pb , jednog od potomaka radioaktivnog gasa ^{222}Rn iz prirodnog niza urana - 238, da bi se utvrdilo postoji li veza između stabilnog olova koje potiče iz antropogenih izvora i radionuklida „unsupported” olova - 210 ($^{210}\text{Pb}_{ex}$). Ispitaće se i vertikalna distribucija radioaktivnog olova u zemljištu i utvrditi koliko fizička i hemijska svojstva zemljišta poput sadržaja peska i gline, kao i karbonata, organske materije i lako pristupačnog fosfora, imaju uticaja na ponašanje i migriranje olova - 210 u zemljištu. Zajedno sa $^{210}\text{Pb}_{ex}$ biće izmerena i aktivnost izotopa ^{137}Cs koji je antropogenog porekla. Ova dva radionuklida često se simultano određuju jer se na taj način dobijaju dodatne i kompletnije informacije u *tracer* eksperimentima u kojima se oni koriste kao obeleživači različitih procesa u životnoj sredini.

2. OPŠTI DEO

2.1. Teški metali

Termin „teški metali” često se koristi za grupu elemenata koji se dovode u vezu sa zagađenjem životne sredine i potencijalnim toksičnim efektima po živi svet. Iako sa hemijskog stanovišta ne postoji jedinstvena naučna definicija teških metala, pod ovim pojmom najčešće se podrazumevaju elementi čija je gustina veća od 5, odnosno 6 g/cm^3 (Thornton, 1995). Zbog visoke toksičnosti, u ovu grupu metala svrstavaju se još i berilijum ($1,85\text{ g/cm}^3$) i metaloidi arsen i antimon (Vukmirović, 1997). U biotehničkim naukama predmet proučavanja često su i neki esencijalni elementi za žive organizme poput nemetala selena ili metaloida bora. Postoje i druge klasifikacije pa se tako teškim metalima smatraju svi elementi sa atomskim brojem većim od 38 (Alloway, 1995). Prema najnovijim preporukama nadležnih međunarodnih tela, klasifikovanje metala na teške i lake trebalo bi da se zasniva ne samo na periodnom sistemu elemenata i njihovim hemijskim osobinama, već i na proceni toksičnih uticaja metala na životnu sredinu (Duffus, 2002).

Sa hemijskog, fiziološkog i ekološkog aspekta, teški metali čine heterogenu grupu elemenata. U većini zemljišta, biljkama i životinjama oni se nalaze u niskim ili vrlo niskim koncentracijama (reda veličine mg/kg i manje) i zato se nazivaju „elementi u tragovima” („trace elements”) (Phipps, 1981). Od elemenata u tragovima u nekorisne i toksične metale spadaju kadmijum, olovo, hrom i živa i metaloid arsen. U poslednjim decenijama intenzivno su proučavani bakar, cink, gvožđe, mangan, molibden, bor, kobalt, nikl, olovo, kadmijum, hrom, arsen, živa i selen, dok su, sa stanovišta ekologije, bakar, cink, olovo i kadmijum od najvećeg interesa zbog veoma čestog zagađenja voda i zemljišta i ulaska u lanac ishrane (He et al., 2005).

2.1.1. Geohemijsko i antropogeno poreklo teških metala u zemljištu

Zemljina kora je glavni izvor većine elemenata pa tako i teških metala. Deset elemenata (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti i P) čine preko 99% ukupnog sadržaja Zemljine kore.

Ostali elementi, a među njima su i teški metali, su „elementi u tragovima”. Teški metali koji se prirodno nalaze u zemljištu vode poreklo od matične stene odnosno supstrata od kojeg je zemljište nastalo. Njihove pojedinačne koncentracije ne prelaze 1000 mg/kg , a za većinu je prosečna koncentracija $< 100\text{ mg/kg}$, izuzev minerala iz ruda koji imaju visoke koncentracije jednog ili više metala.

Teški metali se u zemljištu nakupljaju usled prirodnih litogenih i pedogenih procesa, ali i usled antropogenih činilaca. Iako je udeo magmatskih i sedimentnih stena u Zemljinjnoj kori $95 : 5\%$, kao matični supstrat zemljišta najznačajnije su sedimentne stene jer čine 75% stena na površini Zemlje (Alloway, 1995). Sedimentne stene su nastale od sedimenata koji se sastoje od primarnih i sekundarnih minerala kao što su gline i hemijski precipitati (talozi) CaCO_3 . Koncentracije elemenata u tragovima zavise od vrste materijala i adsorpcionih karakteristika sedimentnog materijala matriksa i koncentracije metala u vodi u kojoj su sedimenti nastali. Zemljišta nastala na pešćarima i kiselim magmatskim stenama (na primer granit) obično sadrže manje elemenata u tragovima (esencijalnih elemenata i teških metala) nego zemljišta na alkalnim magmatskim stenama i sedimentnim škriljcima kod kojih se uočavaju veće koncentracije Cu, Zn, Mn, Pb i Cd. Povećan sadržaj teških metala u glinama i glinovitim škriljcima povezuje se sa njihovom sposobnošću da adsorbuju jone metala, ali i sa postojanjem organske materije u sedimentima koja takođe deluje kao adsorber za teške metale. U ranoj fazi pedogeneze ekološki najzanimljiviji metali kao što su Cu, Zn, Cd i Pb uglavnom su povezani sa sulfidnim mineralima, dok su u kasnijoj fazi pedogeneze Cu, Zn, Cd i Pb češće u sastavu Mn oksida, a Pb u sastavu Fe oksida i hidroksida.

Teški metali u zemljište dospevaju iz različitih antropogenih izvora (Bogdanović et al., 1997; Banat et al., 2004; Kuang et al., 2004) kao što su korišćenje transportnih sredstava, sagorevanje fosilnih goriva, rudnici i topionice i proizvodnja obojenih metala, prikupljanje urbanog i industrijskog otpada, korišćenje otpadnih muljeva i upotreba đubriva i pesticida u poljoprivredi.

– *Transportna sredstva* –

Sa izduvnim gasovima motornih vozila u atmosferu emituju se i teški metali (Surthland, 2000). Među njima preovlađuje olovo (Hashisho and El-Fadel, 2004) naročito u slučaju upotrebe olovnog benzina. U cilju rešavanja ovog ekološkog problema u mnogim zemljama u svetu još devedesetih godina prošlog veka olovni benzin je sasvim isključen iz upotrebe ili je sadržaj olova u benzinu značajno redukovan. Metali se iz motornih vozila emituju i prilikom trošenja kočnica (Cu) i guma (Zn i Cd), kao i u procesima korozije (Zn) (Blok, 2005; Guney et al., 2010). Prilikom habanja čeličnih površina oslobađaju se Ni, Cd i Cr koji se koriste u procesu galvanizacije (Pierzynski et al., 2000).

– *Sagorevanje fosilnih goriva* –

Fosilna goriva sadrže teške metale u širokom opsegu koncentracija. Sagorevanje uglja i nafte dovodi do disperzije mnogih elemenata u vazduhu, a i odloženi pepeo predstavlja izvor teških metala. (Al-Khashman, 2004). U procesima sagorevanja uglja oslobađaju se Al, Fe, i Ca, kao i Zn, Ni i Cd (Alloway and Ayres, 1997), a pri sagorevanju nafte i naftnih derivata As, Ni, V, Cd, Pb i Hg (Pacyna, 1987).

– *Rudnici i topionice i metalurške industrije* –

Rudnici i topionice i industrijska postrojenja (Stephan, 1999) na različite načine doprinose zagađenju životne sredine teškim metalima - emisijom dima i prašine koji sadrže metale i koji se prenose vazduhom i potom talože na vegetaciju i zemljište, zatim preko effluenata koji dospevaju u vodene tokove i putem stvaranja deponija koje su potencijalni izvor zagađenja okolnih zemljišta.

– *Urbani i industrijski otpad* –

Uklanjanje gradskog i industrijskog otpada može da dovede do zagađenja zemljišta. Pri spaljivanju otpadnog materijala emituju se čestice aerosola koje najčešće sadrže Cd, Cu, Pb i Zn, a taloženjem aerosola ovi metali dospevaju u zemljište (Schuhmacher et al., 1997).

– *Đubriva i pesticidi* –

Upotreba mineralnih i organskih đubriva (Cu, As) i korišćenje prerađenih muljeva otpadnih voda (Cu, Cd, Fe, Pb) doprinosi zagađivanju poljoprivrednog zemljišta teškim metalima (Gimeno - Garcia et al., 1996). U drugoj polovini prošlog veka kao insekticid je dosta korišćen olovo - arsenat, dok se danas primenjuju soli bakra i neorgansko - organski fungicidi na bazi kalaja žive, mangana i cinka (Đurišić - Mladenović, 2012).

2.1.2. Pojedinačni elementi

Zemljišta sadrže različite koncentracije teških metala, što je uslovljeno nizom činilaca. Kao i za ostale elemente i za metale važi pravilo da je njihov sadržaj u nezagađenim zemljištima određen matičnim supstratom i tipom zemljišta. Prema ISO rečniku (SRPS ISO 11074-1:2001) ove koncentracije nazivaju se fonskim koncentracijama i definisane su kao prosečna koncentracija supstance geološkog i pedogenog porekla u ispitivanom zemljištu. U ovom istraživanju ispitivani su arsen, bakar, kobalt, hrom, mangan, nikel, olovo i cink.

o Arsen

Metaloid arsen je široko rasprostranjen u životnoj sredini, ali se u njoj retko nalazi u elementarnom obliku. Može da gradi jedinjenja različite toksičnosti, a u zemljištu preovlađuju njegova organska jedinjenja koja su manje toksična od neorganskih. Pojavljuje se primarno u oksidovanom stanju u formi arsenata As^{5+} koji se češće pronalazi, ili arsenita As^{3+} koji je toksičniji (Kisić, 2012). Geohemijsko ponašanje arsenata u zemljištu analogno je fosfatima zbog bliskih vrednosti jonskih radijusa As^{5+} i fosfora. Kao i fosfati, arsenati se fiksiraju u tlu i zbog toga su relativno nepokretni.

Arsen je 52. element po zastupljenosti u Zemljinoj kori u kojoj njegov sadržaj varira od 0,5 do 2,5 mg/kg . Generalno, prirodni sadržaj arsena u stenama je nizak, a koncentracije su veće u sedimentnim nego u vulkanskim stenama. Identifikovan je u više od 200 minerala od čega je najveći broj arsenata, sulfida i sulfo-soli. Najčešće se nalazi u sulfidnim mineralima arsenopiritu (FeAsS), auripigmentu (As_2S_3) i realgaru (AsS). Zbog procesa rastvaranja minerala arsen se prirodno nalazi i u podzemnim vodama. Prilikom korišćenja takvih voda ljudi mogu biti izloženi niskim dozama arsena. U svetu postoje regioni gde voda nije bezbedna za piće zbog povećanih koncentracija arsena što predstavlja poseban rizik po zdravlje ljudi.

Arsen je u nezagađenim i netretiranim zemljištima sveta prisutan u manjim količinama i njegove fonske koncentracije variraju u intervalu 0,1 – 55 mg/kg , mada retko prelaze 10 mg/kg . Za srednju vrednost u zemljištima sveta Adriano (2001) navodi vrednost od 7,2 mg/kg . U istraživanjima površinskog sloja zemljišta u Sjedinjenim Američkim Državama za nivo arsena dobijena je geometrijska srednja vrednost od 5,8 mg/kg (Kabata - Pendias and Pendias, 2001), a u uzorcima u Švedskoj interval je bio 0,4 – 10,5 mg/kg i srednja vrednost 3,9 mg/kg (Eriksson, 2001). Sadržaj arsena zavisi i od tipa zemljišta - tako je u černoze mu zapadnog Sibira utvrđen sadržaj od 18 do 32 mg/kg (Ilyin and Konarbayeva, 1995).

U industrijskim područjima arsen se može naći u zemljištu u visokim koncentracijama. Glavne izvore zagađenja zemljišta arsenom predstavljaju topionice bakra i cinka, sagorevanje uglja, a takođe i upotreba pesticida na bazi arsena. Iako je proteklih decenija smanjena potrošnja ovih pesticida zbog visoke toksičnosti, organska jedinjenja arsena još uvek su dominantna u proizvodnji pesticida, tako da se povišene koncentracije arsena mogu javiti i u poljoprivrednim zemljištima. U zemljištima Austrije izmerene su vrednosti koncentracija arsena od 100 do 115 mg/kg (Göd, 1994; Göd and Heiss, 1996), a u industrijskom zemljištu u Poljskoj koncentracije veće od 650 mg/kg (Kabata - Pendias and Pendias, 1999). U blizini rudnika i topionica te vrednosti mogu dostići i 20.000 mg/kg (Smith et al., 1998).

Arsen spada u visoko toksične elemente za čoveka. Može se uneti u organizam putem hrane ili pijaće vode, a prouzrokuje mutagene, kancerogene i teratogene efekte. Najčešći zdravstveni problemi su neurološke tegobe, kardiovaskularne bolesti, respiratorni poremećaji i dr. (Smith et al., 2000).

o **Kobalt**

Kobalt je u Zemljinoj kori najviše koncentrisan u bazičnim magmatskim stenama (do 200 mg/kg) i crnim škriljcima, a manje ga ima u kiselim stenama $1 - 15\text{ mg/kg}$ (Kabata - Pendias and Mukherjee, 2007). U Zemljinoj kori prosečan sadržaj iznosi 12 mg/kg . Sličan je niklu i egzistira u oksidacionim stanjima Co^{2+} i Co^{3+} . Najznačajniji minerali kobalta su: kobaltit (CoAsS), smaltit (Co,Fe,NiAs_2) i eritrit ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Geohemijski ciklus kobalta veoma je sličan ciklusima Fe i Mn, a često je asociiran sa mineralima srebra, nikla, olova, bakra i gvožđa.

Ukupan sadržaj kobalta varira u zavisnosti od tipa zemljišta. Manji je u peskovitim zemljištima gde iznosi $0,5 - 3\text{ mg/kg}$, a veći u glinovitim $20 - 30\text{ mg/kg}$ (Kisić, 2012). Uobičajeni sadržaj varira od 1 do 40 mg/kg , dok se za srednju koncentraciju u zemljištima sveta navodi vrednost 8 mg/kg (Adriano, 2001). U blizini antropogenih izvora kobalta koncentracije dostižu vrednosti od nekoliko stotina mg/kg .

Kobalt u životnu sredinu dospeva iz prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni uključuju šumske požare, vulkanske erupcije, procese resuspenzije čestica u atmosferu, morske aerosole. Iz antropogenih izvora oslobađa se prilikom sagorevanja nafte i uglja, u procesima vađenja i obrade kobaltnih ruda, a ima ga i u izduvnim gasovima automobila. Koristi se u različitim industrijama, u proizvodnji nerđajućeg čelika, za izradu boja, u medicini i farmaciji i dr.

Kod ljudi se toksični efekti usled unošenja kobalta javljaju u hroničnom obliku. Inhalacija Co dovodi do bronhijalne astme, a izloženost kobaltnim solima ima štetan uticaj na kožu, štitastu žlezdu, pluća, srce i koštanu srž (Swennen et al., 1993).

o **Hrom**

Hrom je u zemljištu najviše prisutan u trovalentnom Cr^{3+} i heksavalentnom obliku Cr^{6+} . Geohemijsko ponašanje hroma je dosta kompleksno jer lako prelazi iz jednog oksidacionog stanja u drugo. U zemljištu se uglavnom pojavljuje ($> 80\%$) u obliku imobilne rezidualne frakcije (Kabata - Pendias and Pendias, 1999; 2001). Cr je 17. element po zastupljenosti u Zemljinoj kori sa koncentracijama u intervalu $126 - 185\text{ mg/kg}$. Nalazi se u vulkanskim

stenama gde se lako supstituiše sa Fe čiji je jonski radijus sličan Cr^{3+} . Bazične i ultrabazične stene su veoma bogate hromom i sadrže čak do 3400 mg/kg . U sastav ovih stena najvećim delom ulazi u obliku minerala hromita (FeCr_2O_4). Od minerala hroma značajan je još i krokoit (PbCrO_4). Minerali hroma javljaju se u asocijaciji sa olivinima, piroksenima, amfibolima i liskunima. Cr^{3+} se može zameniti sa Al^{3+} pa se zbog toga javlja u turmalinu, granatu, hloritima i liskunima. Adriano (2001) navodi da je prosečan sadržaj hroma u zemljištima sveta 40 mg/kg , dok prema (Kabata - Pendias and Mukherjee, 2007) taj sadržaj iznosi 54 mg/kg .

Hrom ima primenu u industriji čelika i hemijskoj industriji, posebno u korišćenju pigmenta i dobijanju boja, proizvodnji fosfatnih đubriva kao i preradi kože i drveta. Oslobađa se u procesima sagorevanja uglja, a može dospeti u zemljište i prilikom odlaganja otpadnih muljeva. Povećan sadržaj hroma u površinskom sloju zemljišta registrovan je u blizini različitih antropogenih izvora, na primer u blizini mesta na kojima se odlaže industrijski otpad, kao i u poljoprivrednom zemljištu posle upotrebe fosfatnih đubriva.

Toksičnost hroma zavisi od hemijske vrste, a najviše je opasan u heksavalentnom obliku. U delovanju na čoveka u industrijskom okruženju ima dosta sličnosti sa niklom. Hrom je već duže vreme označen kao potencijalno kancerogeni element za čoveka, što je zapaženo u epidemiološkim studijama o izloženosti industrijskih radnika hromu i jedinjenjima hroma. Poznat je i kao drugi najjači kožni alergen posle nikla, a hronični efekti posle dužeg izlaganja ispoljavaju se na respiratornom traktu, bubrezima i jetri (Haines and Nieboer, 1988).

o Bakar

Bakar je 26. element po zastupljenosti u litosferi, neposredno posle cinka. Ponekad se nalazi u elementarnom stanju, ali je najčešće u obliku primarnih minerala pojedinačnih i kompleksnih sulfida. Sadržaj frakcije gline presudno utiče na koncentraciju bakra. Zemljišta nastala na škriljcima i drugim stenama koje sadrže glinu najčešće imaju dovoljno bakra, dok zemljišta nastala na krupno zrnastim stenama kao i peskovita zemljišta, sadrže male količine bakra (Kabata - Pendias and Pendias, 2001). Rezerve bakra u zemljištu uglavnom čine sekundarni minerali (melakonit, hidrotenorit, azurit i dr.).

Kao prosečan sadržaj bakra u litosferi navodi se podatak od 70 mg/kg , a u Zemljinoj kori interval od $24 - 55 \text{ mg/kg}$ (Alloway, 1995), odnosno $27 - 75 \text{ mg/kg}$ (Kabata - Pendias and Mukherjee, 2007). Prema Alloway-u (1995) prosečna vrednost koncentracije bakra u zemljištima sveta iznosi od 20 do 30 mg/kg . Međutim, vrednosti ispod 10 mg/kg su takođe često citirane, te se iz ovog razloga prema novijim istraživanjima (Kabata - Pendias and

Pendias, 2001) kao prosečna vrednost sadržaja bakra u zemljištima sveta navodi interval od 8 mg/kg (za kisela peskovita zemljišta) do 80 mg/kg (za teška glinovita zemljišta).

U istraživanjima zemljišta Kine, nakon analize 4.000 uzoraka zemljišta, dobijena prosečna vrednost (gde su odbačene ekstremne koncentracije) iznosila je $22,9\text{ mg/kg}$ (Weng et al., 2003). Prema Adrianu (2001) prosečni sadržaj bakra u svetskim zemljištima je 30 mg/kg . Drugi izvori (Aeseth and Norseth, 1986) navode kao globalni interval sadržaja bakra u zemljištu vrednosti od 2 do 250 mg/kg .

Zahvaljujući svojim raznolikim svojstvima, bakar ima široku primenu u savremenim tehnologijama. Upotrebljava se u industriji motora i električne opreme, u proizvodnji legura, fungicida i baktericida. Visoke koncentracije bakra u površinskom sloju zemljišta ukazuju na njegovo antropogeno poreklo. U zemljištima pod vinogradima u Francuskoj nađene su koncentracije bakra $100 - 1500\text{ mg/kg}$ (Besnard et al., 1999). Pored rudnika bakra u Španiji zabeležene su vrednosti u intervalu od $273 - 2541\text{ mg/kg}$ (Alvarez et al., 2003), a u blizini topionice u Poljskoj od $70 - 1600\text{ mg/kg}$ (Kabata - Pendias and Pendias, 1999). U zemljištima u Nemačkoj na kojima je odlagan gradski otpad i primenjivani su otpadni muljevi, srednja vrednost sadržaja bakra bila je 250 mg/kg (Keller et al., 2001).

Bakar je esencijalni element za čoveka i nalazi se u sastavu nekoliko proteina i metaloenzima. Njegovo učešće je važno u nekim oksido-redukcionim procesima i sintezi hemoglobina. Iako se koristi u različitim industrijama, kod ljudi nisu zapaženi slučajevi profesionalnog trovanja bakrom. Osim slučajeva ekstremnog kontaminiranja hrane ili vode, jedini značajan primer intoksikacije bakrom povezan je sa Vilsonovom bolešću - retkim poremećajem metabolizma kada dolazi do povećanja resorpcije bakra u digestivnom sistemu i visoke akumulacije Cu u jetri i mozgu.

o Mangan

Mangan je jedan od najzastupljenijih elemenata u Zemljinoj kori sa koncentracijama koje su veće od svih drugih mikroelemenata osim gvožđa. Sadržaj mangana u kiselim vulkanskim stenama varira od 350 do 1200 mg/kg , a u bazičnim od 850 do 2000 mg/kg (Kabata - Pendias and Pendias, 1999; 2001). U sedimentnim stenama koncentracije su nešto manje i iznose nekoliko stotina mg/kg . Ukupan sadržaj mangana u zemljištu praktično je poreklom iz matičnog supstrata. Mangan se u prirodi ne nalazi u elementarnom stanju. Hemijski je sličan gvožđu, a pojavljuje se u tri oksidaciona oblika (II, III, IV). Javlja se u preko 100 minerala, među kojima su najznačajniji pirolizit - crni mangan oksid (MnO_2), rodohrozit (MnCO_3) i rodonit (MnSiO_3). U drugim mineralima često je u kombinaciji sa kiseonikom,

karbonatima i silikatima (MnCO_3 , MnSiO_2). U redukovanim uslovima hemijske vrste Mn(II) su najstabilnije, a u oksidacionim je najstabilniji (MnO_2). Hemijsko ponašanje mangana u zemljištu je veoma kompleksno, a njegovim učešćem u oksido-redukcionim procesima nastaje veliki broj oksida i hidrokksida različitih svojstava i stabilnosti. Pored oksida gvožđa, i oksidi mangana imaju važnu ulogu u geohemijskim procesima u zemljištu jer utiču na distribuciju drugih metalnih jona u zemljištu i zemljišnom rastvoru.

Prisustvo mangana u zemljištu ređe se vezuje za tip zemljišta, ali postoji korelacija sa sadržajem gline. Veće koncentracije se javljaju u zemljištima bogatim gvožđem i organskom materijom. Prirodni nivo mangana u zemljištu veoma varira - od 10 do čak 9000 *mg/kg*, a procenjena srednja vrednost u zemljištima sveta iznosi 437 *mg/kg*. U Sjedinjenim američkim državama je izmerena vrednost od 495 *mg/kg*, a u zemljištima Finske 600 *mg/kg*.

Antropogeni izvori mangana u životnoj sredini uključuju gradske otpadne vode, otpadne muljeve, industriju čelika i nekih legura kojima se mangan dodaje kao anti-oksident i u cilju povećanja tvrdoće. Izvor mangana mogu biti i izduvni gasovi automobila jer se njegovo organsko jedinjenje (MMT) koristi kao jedna od alternativa olovnim aditivima u benzinu (Howe et al., 2004). Neka jedinjenja mangana nalaze primenu u poljoprivredi (MnSO_4), medicini (KMnO_4) i farmaceutskoj proizvodnji (Mn - glukonat).

Trovanje manganom kod ljudi je retka pojava i uglavnom je povezana sa korišćenjem vode za piće. Kod hroničnog izlaganja manganu najviše stradaju organi za disanje, nervni sistem i jetra (Plumlee and Ziegler, 2003). Inhalacija čestica prašine koje sadrže mangan može da izazove upalu pluća i oštećenja centralnog nervnog sistema (Plumlee and Ziegler, 2003; Schäfer, 2004). Neurotoksičnost inhaliranih čestica zavisi od veličine čestica i hemijske vrste.

o **Nikl**

Sadržaj nikla u Zemljinoj kori procenjuje se na 80 *mg/kg* (Adriano, 2001), a po zastupljenosti je 23. element po redu. Najviše se nalazi u ultrabazičnim stenama u intervalu 1400–2000 *mg/kg*, dok je sadržaj znatno manji u kiselim stenama, na primer u granitu iznosi 5 – 20 *mg/kg*. U sedimentnim stenama sadržaj nikla varira od 5 do 90 *mg/kg*, a najviše ga ima u škriljcima (Kabata - Pendias and Mukherjee, 2007). Nikl je najčešće u prirodi u obliku sulfida i arsenida. Posle raspadanja primarnih minerala, nikl većinom koprecipitira sa Fe i Mn oksidima i može se naći u getitu, limonitu i drugim mineralima gvožđa. Takođe je često asociiran sa karbonatima, fosfatima i silikatima. Vulkanske stene bogate fero-magnezijskim mineralima (pirokseni, olivin) i sulfidima, bogate su i niklom. U ovim mineralima nikl supstituiše Fe i Mg zbog sličnosti jonskih radijusa. Organska materija ima izraženu sposobnost

da apsorbuje Ni, tako da je on dosta koncentrisan u uglju i nafti.

Trošenje vulkanskih stena je primarni izvor Ni u zemljištu. Varijacije u sadržaju posledica su nekoliko faktora, uključujući i matični supstrat od kojeg je zemljište nastalo. Za srednju vrednost sadržaja nikla u prirodnom zemljištu za različite delove sveta, u literaturi se najčešće navodi vrednost 20 mg/kg , sa varijacijama u intervalu $17\text{--}50\text{ mg/kg}$. U zemljištima koja su nastala na peščarima i krečnjacima ili kiselim vulkanskim stenama, sadržaj nikla je $< 50\text{ mg/kg}$, dok u onima nastalim na bazičnim stenama ili škriljcima, sadržaj nikla može biti i do 500 mg/kg .

U poslednje vreme sve je izraženije zagađivanje životne sredine niklom koji se oslobađa u različitim procesima u industriji metala i pri sagorevanju uglja i nafte. Otpadni muljevi i fosfatna đubriva mogu biti značajni izvori nikla u poljoprivrednom zemljištu. Visoke koncentracije Ni čak do 26.000 mg/kg nađene su u blizini topionica nikla i bakra u Kanadi (Freedman and Hutchinson, 1980). U Norveškoj su registrovani povišeni nivoi nikla u zemljištu kao posledica atmosferskog transporta aerosola koji sadrže nikl emitovan iz industrijskih kompleksa u Rusiji (Almäs et al., 1995).

Kod industrijskih radnika koji dolaze u dodir sa niklom i njegovim jedinjenjima, primećena su profesionalna oboljenja (Sunderman, 2004). Utvrđeno je da nikl ima kancerogeni efekat i da izaziva promene na respiratornom traktu sa pojavama tumora. Pored toga što je genotoksičan, nikl može da prouzrokuje probleme sa reproduktivnim organima i neurološke i kardiovaskularne smetnje. Ingestija i inhalacija su glavni putevi ulaska nikla u organizam, a do 55 % čestica nikla unetih inhalacijom zadržava se u plućima. Resorpcija nikla preko kože povezana je sa pojavom dermatitisa.

o Olovo

U prirodnom olovu postoje četiri stabilna izotopa u sledećem odnosu:

Pb - 204	–	1,48	%
Pb - 206	–	23,6	%
Pb - 207	–	22,6	%
Pb - 208	–	52,3	%

Najzastupljeniji izotopi olova u prirodi su krajnji produkti tri prirodna radioaktivna niza. Sa olovom - 206 završava se niz urana - 238, olovom - 207 niz urana - 235, a olovo - 208 je poslednji član niza torijuma - 232. Poznato je i preko dvadeset radioaktivnih izotopa olova.

Olovo je metal koji ima široku primenu u različitim delatnostima, ali istovremeno spada u red perzistentnih polutanata koji prouzrokuju znatne štetne efekte po žive organizme i ekosistem u celini. Čestice olova prisutne su u širokom opsegu koncentracija u svim delovima životne sredine, vazduhu, vodi i zemljištu.

U prirodi se olovo najviše pojavljuje kao jon Pb^{2+} , a jedinjenja su mu uglavnom nerastvorna u vodi. Olovo je element u tragovima u Zemljinoj kori čiji je prosečan sadržaj procenjen na 15 mg/kg (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Postoji veliki broj minerala olova, a zbog izraženog afiniteta prema sumporu ono se koncentriše u stenama i mineralima sulfida. U značajnim količinama nalazi se u galenitu (PbS), anglezitu ($PbSO_4$) i ceruzitu ($PbCO_3$) (Fergusson, 1990). Olova ima i u rudama urana, jer je ono krajnji produkt dva radioaktivna niza izotopa urana.

Sadržaj olova u magmatskim stenama raste sa povećanjem sadržaja silikata zahvaljujući izomorfnoj zameni olova sa kalijumom (Davies, 1995). Među silikatima kao „akumulator” olova poznat je mineral ortoklas. Moguća je i zamena olova sa kalcijumom u karbonatima i apatitima - mineralima fosfora. Koncentracija olova u metamorfnim stenama varira u zavisnosti od njihovog porekla pa je teško proceniti prosečni sadržaj olova u tim stenama. Visokim sadržajem olova ($> 30\text{ mg/kg}$) odlikuju se crni škriljci bogati organskom materijom i mineralima sumpora, kao i ugalj i fosfati.

Tabela 2.1. Srednje vrednosti i rasponi koncentracija olova u nezagađenom zemljištu [mg/kg]

Zemlja	Srednja vrednost	Raspon	Tip zemljišta
Austrija	21	13 – 31	mrka zemlja ^a
Kanada	16,6	1,5 – 50,1	mešavina gline, peska i humusa ^a
Poljska	25	19 – 29	černozem ^a
Španija	13	11 – 16	različito ^b
Bivši Sovjetski Savez	37	10 – 56	šumsko zemljište ^a
Vojvodina	17,17	3,0 – 73,5	poljoprivredno ^c

^aKabata-Pendias and Pendias, 1984; ^bAller and Deban, 1989; ^cUbavić et al., 1993.

Prema Adrianu (2001) srednja vrednost koncentracije olova u zemljištima sveta je 35 mg/kg , dok Kabata-Pendias and Pendias (2001) navode vrednost od 20 mg/kg . Sadržaj olova zavisi od tipa i hemijskih svojstava zemljišta, a usko je povezan i sa veličinom čestica. U manjem iznosu (do 40 mg/kg) može se naći u lakšim peskovitim zemljištima, dok su u teškim glinovitim zemljištima izmerene vrednosti do 90 mg/kg . Povišeni sadržaji Pb nađeni su i u zemljištima sa dosta karbonata ili organske materije. U tabeli 2.1 prikazane su vrednosti sadržaja olova za različite tipove zemljišta. Generalno, u udaljenim i nedavno naseljenim područjima koncentracije olova su $< 20\text{ mg/kg}$, a na drugim mestima zapažena je kontaminacija niskog nivoa, od 30 do 100 mg/kg .

Zbog specifičnih fizičkih i hemijskih svojstava olovo se dugi niz godina upotrebljava u različite svrhe. Pored sagorevanja olovnog benzina u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem, značajni antropogeni izvori olova su rudnici i topionice, industrijski procesi, korišćenje otpadnih muljeva u poljoprivredi. U prošlosti je značajan izvor olova u zemljištu predstavljala upotreba olovo arsenata kao insekticida i olovnih pigmenata u bojama.

Emisija u rudnicima i topionicama, industrijski procesi i ranija masovna upotreba olovnog benzina najviše su doprinele kontaminaciji zemljišta olovom. Iako je u većini zemalja zabranjena upotreba benzina sa olovnim aditivima, zbog činjenice da se olovo akumulira u zemljištu, koncentracije olova u zemljištima pored prometnih puteva dostižu vrednosti od nekoliko stotina pa i preko 1000 mg/kg . U gradu Galway, Irska, pored autoputa izmeren je nivo olova u intervalu od $25 - 543\text{ mg/kg}$ (Zhang, 2006), a u Ibadanu, Nigerija, takođe pored autoputa, vrednosti su bile $205 - 730\text{ mg/kg}$ (Olajire and Ayodele, 1997). U kineskoj provinciji Hunan (Wei et al., 2009) u blizini topionice olova registrovane su koncentracije od $71,6 - 4501\text{ mg/kg}$. U blizini fabrike akumulatora u Somboru, maksimalna koncentracija olova u površinskom sloju zemljiša iznosila je čak 18.800 mg/kg (Sekulić et al., 2014b).

Neki metali, kao na primer gvožđe, bakar i cink imaju značajnu fiziološku ulogu u organizmu. Za razliku od njih, olovo spada u grupu veoma toksičnih teških metala (Vapa, 1993). Olovo se može uneti u organizam udisanjem aerosola, unošenjem zagađene vode i hrane i kontaktom preko kože (Moore et al., 1989). Apsorbovano Pb ulazi u krvotok i meka tkiva (Rabinowitz et al., 1976), a najveći deo deponuje se u kostima. Olovo je kumulativni otrov čije se štetno dejstvo najviše ispoljava kod dece. Hronični efekti koji se javljaju usled dugotrajnog unošenja olova u organizam uključuju neurološke i gastrointestinalne tegobe, anemiju, oštećenje bubrega, smetnje u psiho - fizičkom razvoju dece (Hanninen et al., 1979).

o Cink

Cink spada u biogene i esencijalne elemente. U Zemljinoj kori je dosta zastupljen i nalazi se u koncentracijama od 52 do 80 mg/kg . Sadržaj cinka u magmatskim stenama je prilično ujednačen, dok je u sedimentnim stenama koncentrisan u sedimentima nastalim od škriljaca. Cink se najviše pojavljuje u oksidacionom stanju Zn^{2+} i ima veliki potencijal za formiranje različitih jedinjenja sa organskim i neorganskim grupama. Glavne cinkove rude su sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO_3). U zemljištu je neravnomerno raspoređen sa sadržajem u intervalu od 10 do 300 mg/kg i srednjom vrednošću od 50 mg/kg (Malle, 1992). Prema drugim autorima srednja vrednost sadržaja cinka (fonska koncentracija) u zemljištima sveta iznosi 64 mg/kg (Kabata - Pendias and Pendias, 2001) i 90 mg/kg (Bowen, 1979). Najveće

koncentracije u prirodnim nezagađenim zemljištima nađene su u mineralnim i organskim zemljištima. Sadržaj cinka u zemljištu varira u zavisnosti od vrste matičnog supstrata, organske materije, teksture i pH reakcije zemljišta. Manje ga ima u kiselim zemljištima ($10 - 30 \text{ mg/kg}$). Cink se u zemljištu adsorbuje na mineralima gline, organskoj materiji i hidratiziranim oksidima metala, odnosno na koloidnoj frakciji zemljišta.

Glavni izvori zagađenja zemljišta cinkom su rudnici i livnice gvožđa, različiti industrijski procesi, korišćenje otpadnih muljeva, đubriva i pesticida, korozija galvanizovanog čelika i drugih metala. Emisija olova iz antropogenih izvora u životnu sredinu često je praćena i značajnom emisijom cinka. Cink se koristi u hemijskoj i automobilskoj industriji, za anti-korozivno prevlačenje čelika i drugih metala. Primenu nalazi i u medicini i proizvodnji električne opreme (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Kontaminacija zemljišta cinkom potiče od različitih antropogenih izvora. U blizini topionica obojenih metala nađene su vrednosti od 443 do 1112 mg/kg (ATSDR, 1994). U nekoliko zemalja pored rudnika su zabeležene vrednosti u intervalu $1020 - 10.547 \text{ mg/kg}$ (Angelone and Bini, 1992). Povišene koncentracije cinka u gradskom zemljištu posledica su atmosferske depozicije, korozije, saobraćaja i dr., a u poljoprivrednom zemljištu potiču od upotrebe pesticida, đubriva i otpadnih muljeva.

Cink je relativno slabo toksičan metal. Generalno, toksičnost je ograničena na akutna predoziranja, na primer kod radnika koji su udisali čestice prašine sa povećanim sadržajem cinka ili cinkova isparenja („metalna groznica“). Unošenje većih doza Zn, posebno njegovih neorganskih jedinjenja, može biti štetno za digestivni trakt. Ingestija visokih koncentracija cinka tokom više meseci može da izazove anemiju, oštećenje pankreasa i poremećaje u metabolizmu lipoproteina visoke gustine (HDL) (Finkelman, 2005).

o Cezijum - 137

^{137}Cs je beta-gama emiter sa vremenom poluraspada 30,2 godine. Ovaj radionuklid antropogenog porekla izbacivan je u životnu sredinu u nadzemnim probama nuklearnog oružja. Od 1945. do 1980. godine bilo ih je više od 400, a 1963. godine dostignut je maksimum prisutnosti ^{137}Cs u biosferi (Livingston and Povinec, 2002). Od tada se količine ^{137}Cs u prirodi smanjuju, uz ekscese u nuklearnim elektranama tipa Černobilja ili Fukušime koji su se dogodili 1986. i 2011. godine. Cezijum - 137 je jedan od radionuklida koji se u životnu sredinu emituju u normalnom režimu rada nuklearnih elektrana, a značajan izvor je i resuspenzija prethodno deponovanih čestica i dalje prenošenje ^{137}Cs vazdušnim strujama (Sýkora et al., 2012).

Veštačka radioaktivnost u zemljištu posledica je suve i vlažne depozicije radionuklida oslobođenih u atmosferu. Raspodela deponovanih radionuklida u zemljištu obično je nehomogena jer na transfer i depoziciju u nekom periodu utiču brojni faktori kao što su stalni vetrovi, termička i barometarska stratifikacija atmosfere, godišnje doba, količina padavina, pokrivenost vegetacijom i dr. (Janković-Mandić et al., 2014). Ponašanje i migriranje izotopa u zemljištu zavisi od nekih hemijskih i mehaničkih svojstava zemljišta i specifičnog ponašanja određenog radionuklida.

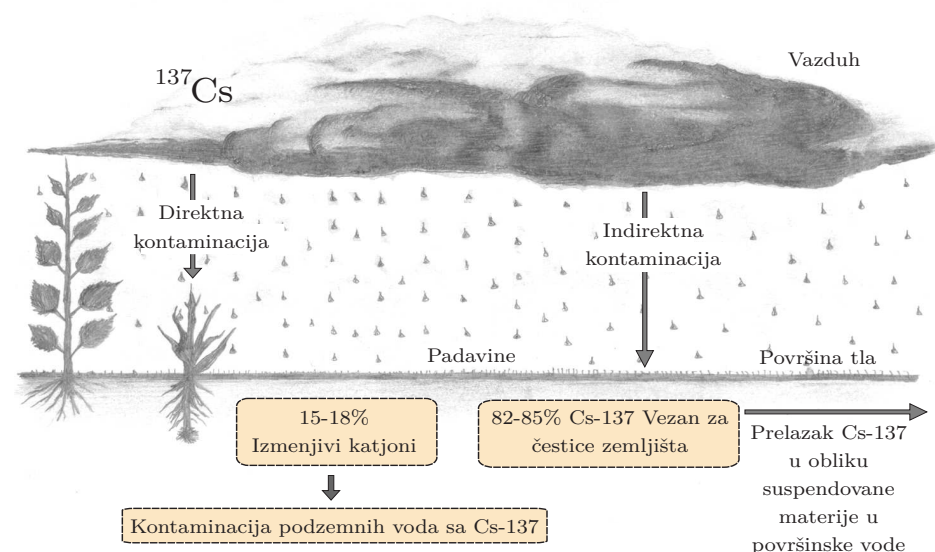
U akcidentu koji se dogodio u Černobilju, pored stroncijuma - 90 i drugih izotopa, među važnim relativno dugoživećim radioizotopima (perioda poluraspada koji se meri godinama) oslobođene su i velike količine cezijuma - 137. Vetrovi i oblaci „transportovali” su radioaktivni materijal na veće udaljenosti, čak i preko 2000 km, tako da je radioaktivna kontaminacija ozbiljno pogodila neke evropske zemlje i druge delove sveta. Najveće radioaktivno zagađenje u Poljskoj zabeleženo je u jugozapadnom delu zemlje. Koncentracije ^{137}Cs bile su u intervalu 5–13 kBq/m². Za vreme perioda od 1988-2001. godine srednja vrednost koncentracije ovog izotopa smanjila se sa 4,6 na 3,2 kBq/m² (Biernacka et al., 2004).

Do 1986. godine specifična aktivnost ^{137}Cs u zemljištu u Srbiji (Popović i Spasić-Jokić, 2006) bila je manja od 5 Bq/kg, a u najvećem broju biljaka, sem mahovina i lišajeva, cezijum se nije mogao detektovati (Popović et al., 2006). U istraživanjima sprovedenim u Beogradu 2005. godine (Grubačević i sar., 2005) srednja vrednost specifične aktivnosti ^{137}Cs u uzorcima neobradivog zemljišta na pet lokacija bila je 35 Bq/kg, sa varijacijama u opsegu od 7 Bq/kg do 78 Bq/kg. Tokom 2007. godine analizirani su uzorci sa istih lokacija i srednja vrednost specifične aktivnosti cezijuma - 137 opala je na 27 Bq/kg, a interval je bio od 4 do 52 Bq/kg.

Stabilni cezijum je redak element u Zemljinoj kori. Koncentracije su uglavnom manje od 1 mg/kg i retko prelaze vrednosti od 6 mg/kg. Cezijum ima izražen afinitet prema aluminosilikatima i najviše je koncentrisan u kiselim magmatskim stenama i sedimentima nastalim od škrljaca. Radionuklid ^{137}Cs u zemljištu se ponaša veoma slično kao i stabilni cezijum. Kada dospe u zemljište, slabo migrira jer se adsorbuje na frakciji gline kao i na organskoj materiji. Organska materija, posebno ona većih molekulskih težina, akumulira cezijum - 137 i tako smanjuje njegovu mobilnost u zemljištu (Agapkina, 1995). U aluvijalnim sedimentima nastalim u skorašnje vreme, većinu cezijuma zadržava ili organska materija ili amorfni Fe-oksidi (Kaplan et al., 2005).

Brojna istraživanja (Isaksson et al., 2001; Bossew and Kirchner, 2004; Krstić et al., 2004; Clouvas et al., 2007; Matisoff et al., 2011) pokazala su da se ^{137}Cs vezuje za površinski sloj zemljišta (do 10 cm dubine), da se iz ovog sloja 13 – 30 % cezijuma može jonski izmeniti

i da njegova koncentracija opada sa dubinom. Vertikalna migracija ^{137}Cs u zemljištu je spor proces i procenjeno je da iznosi oko 0,1 do 1 cm godišnje. Na migraciju cezijuma osim fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta utiče i lokalna konfiguracija terena. Brzina prodiranja veća je u peskovitim zemljištima.



Slika 2.1. Ciklus kruženja Cs-137 u prirodi

Na slici 2.1 prikazan je proces depozicije i transporta cezijuma-137 u zemljištu i vodama i potencijalnog ulaska u lanac ishrane. Kontaminacija biljaka može biti direktna kada čestice padaju na delove biljke (folijarna apsorpcija) ili indirektna kada biljke putem korenovog sistema usvajaju čestice koje su pale na tlo.

Prema studijama sprovedenim u Ukrajini, Belorusiji i Rusiji posle akcidenta u Černobilju, 75 – 90 % ^{137}Cs bilo je vezano za minerale gline mehanizmom specifične adsorpcije, a 10 – 25 % u obliku izmenjive jonske forme (Miyazaki, 2012). U sličnim istraživanjima u Japanu utvrđeno je da se za glinu vezuje 82 – 85 % ^{137}Cs , a 15 – 18 % radioaktivnog cezijuma nalazi se u zemljišnom rastvoru u mobilnoj formi katjona. Deo čestica gline, za koje je cezijum vezan u obliku suspendovane materije, može dospeti u površinske vodotokove i odatle se dalje taložiti u vodenim sedimentima, ili akumulirati kao mulj u postrojenjima otpadnih voda.

Zahvaljujući afinitetu cezijuma ka sitnim česticama u zemljištu, relativno dugom vremenu poluraspada i širokoj rasprostranjenosti nakon emisije (poslednja značajna emisija bila je sredinom osamdesetih godina prošlog veka), ^{137}Cs nalazi primenu u istraživanjima erozionih procesa i sedimentacije u vodenim sistemima (Zhang et al., 1999; Zapata, 2003).

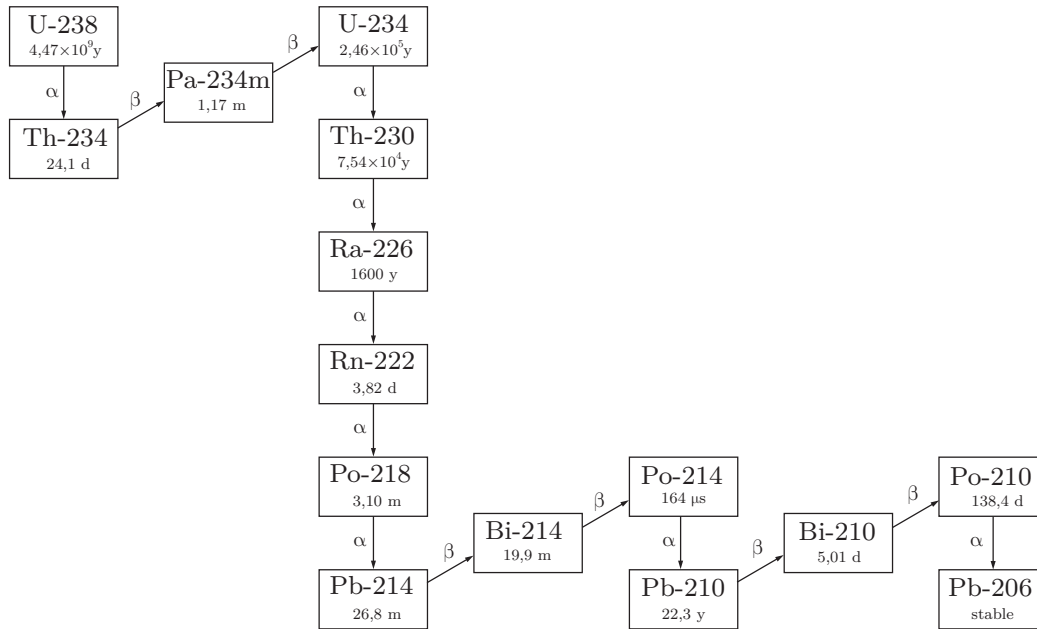
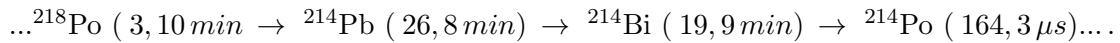
Kada ^{137}Cs putem atmosferske depozicije dospe u površinske slojeve zemljišta, on prodire do određene dubine pri čemu oblik distribucije na posmatranom preseku u najvećoj meri zavisi od toga da li su erozivni mehanizmi na datom mestu delovali u pravcu uklanjanja ili sedimentacije materijala. Kvantitativna mera erozivnih dejstava može se dobiti poređenjem totalnog bilansa količine ^{137}Cs u površinskim slojevima zemljišta na jednoj lokaciji sa ukupnom količinom ^{137}Cs izmerenom na lokaciji za koju se sa sigurnošću zna da nije bila izložena eroziji (Krmr et al., 2011). Osnovno ograničenje tehnike koja se zasniva na merenju ^{137}Cs ogleda se u tome što se nakon prestanka izvođenja nadzemnih nuklearnih proba količina ovog elementa smanjuje, što će vremenom sve više otežavati detekciju.

Veštački radioaktivni izotopi u zemljištu uključuju se u geološko i biološko kruženje materija u prirodi. Preko vode, vazduha i hrane biljnog i životinjskog porekla, radionuklidi dospevaju u organizam čoveka. Nakupljanjem u kostima i drugim tkivima radionuklidi izazivaju dugotrajno ozračenje organizma (Jankovic-Mandić et al., 2014). Cezijum-137 je hemijski analogan kalijumu i prati njegov metabolizam, nema poseban kritični organ za deponovanje već se distribuira u svim ćelijama organizma (organotropni radionuklidi). Biološko vreme poluraspada za čoveka je od 10 – 110 dana i zavisi od starosnog doba i metabolizma organizma (Magill and Galy, 2005).

o „Unsupported” olovo-210

Postoji ukupno 27 izotopa olova od kojih su 4 stabilna (sa masenim brojevima 204, 206, 207 i 208). Od četiri prirodna radioaktivna izotopa ^{210}Pb , ^{211}Pb , ^{212}Pb i ^{214}Pb , najobilnije je Pb-210 jer ima najduže vreme poluraspada. Ovaj radioizotop olova često se koristi kao obeleživač u različitim procesima u prirodi („tracer” eksperimenti), na primer u istraživanjima transporta vazdušnih masa (Baskaran and Shaw, 2001; Lee, 2003), sedimentacije u vodenim sistemima (Horvatinčić et al., 2008), brzine erozije (Walling et al., 2003; Krmr et al., 2014) datiranja sedimentnih naslaga (Appleby and Oldfield, 1992; Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernandez, 2012).

Izotop olova ^{210}Pb je član prirodnog radioaktivnog niza urana-238 čije je vreme poluraspada $4,468 \cdot 10^9$ godina (slika 2.2). U početnom delu niza, posle urana-238, dolaze dva kratkoživeća i dva dugoživeća potomka, a zatim se pojavljuje jezgro radijuma ^{222}Ra sa vremenom poluraspada od 1600 godina. α -raspadom radijuma nastaje radioaktivni gas radon ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,82$ dana), posle kojeg sledi niz radionuklida sa kratkim vremenima poluraspada reda veličine minute ili sekunde:



Slika 2.2. Radioaktivni niz urana-238

Od svih potomaka najznačajniji su kratkoživeći izotopi ${}^{214}\text{Pb}$ i ${}^{214}\text{Bi}$ koji imaju nekoliko intenzivnih gama prelaza od 241,9; 295,2; 352,0 i 609,3 keV. Pomenute linije koriste se za određivanje prisutnosti ostalih članova niza u uzorcima kada postoji radioaktivna ravnoteža, ali i u drugim slučajevima (na primer pri određivanju aktivnosti „unsupported” ${}^{210}\text{Pb}$). Olovo-210 je dugoživeći potomak radona (period poluraspada mu je 22,3 godine) i emituje gama zračenje energije 46,5 keV.

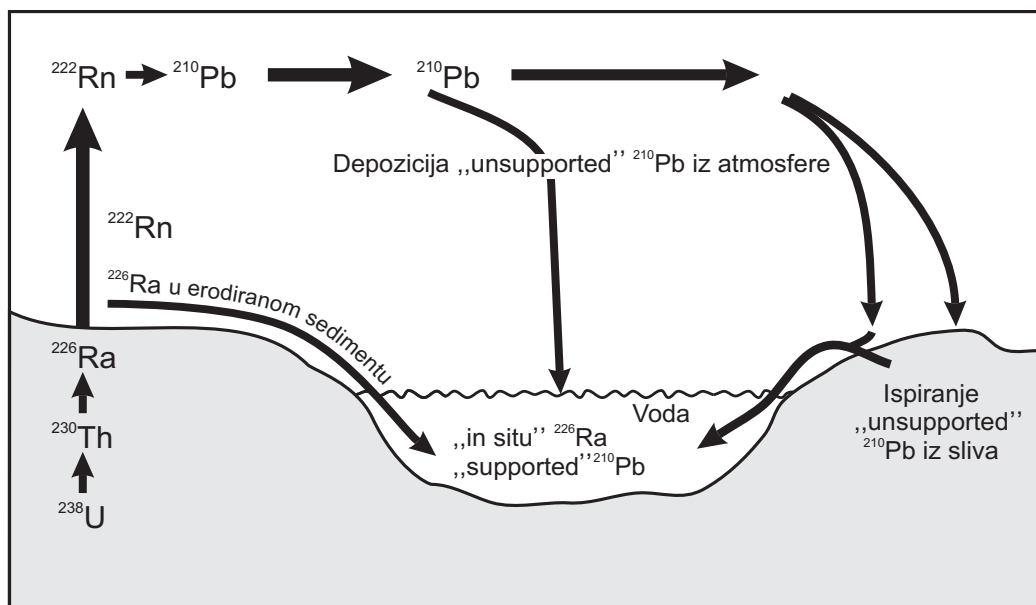
Sekularna radioaktivna ravnoteža postoji ako je aktivnost svakog od sukcesivno proizvedenih članova niza jednaka aktivnosti dugoživećeg polaznog jezgra. Ovaj uslov je ispunjen samo u slučaju zatvorenih sistema kada je svaki sledeći potomak niza kvantitativno povezan sa prethodnim članom. Do neravnoteže dolazi kada se neki od članova niza izgubi ili doda (delimično ili u celosti) na mestu svog nastanka. Glavni uzrok narušavanja ravnoteže niza U-238 je emanacija radona, odnosno prelazak gasovitog radona iz stena i zemljišta u okolnu sredinu. Emanacija zavisi od lokacije pretka radona (radijuma-226) u trenutku dezintegracije, hemijskog sastava zemljišta, propustljivosti i poroznosti zemljišta, nekih fizičkih osobina minerala, ali i spoljašnjih uslova (pritiska, vlažnosti, temperature) (Nagda, 1994). U osnovi mehanizma emaniranja je uzmak jezgara radona pri raspadu ${}^{226}\text{Ra}$. Kao inertni gas, radon „beži” iz svih hemijskih veza u kojima su bili njegovi preci i širi se čistom

difuzijom sa mesta nastanka. Tako na primer, jezgra radona iz sistema pora i kapilara mogu da difunduju do površine uzorka i dalje u okolinu. Procenjuje se da 10 - 50 % od nastalih jezgara radona pri uzroku predaje svoju energiju vodi u porama i pukotinama i tako ostaje zarobljeno u stenama i zemljištu, dok preostali deo izlazi u atmosferu.

Radioaktivni gas radon dospeva u atmosferu sa mesta generisanja (iz stena, vode ili zemljišta) brzinom od 42 atoma u *minuti* po 1 cm^2 Zemljine površine. Radon u atmosferi egzistira u atomskom obliku. Nakuplja se u nižim slojevima atmosfere (7,5 puta je gušći od vazduha) i njegova koncentracija monotono opada sa visinom. Potomci radona su teški metali (među njima je i olovo-210) koji se brzo vezuju za čestice aerosola. Vezivanjem nastalog olova ^{210}Pb za čestice prašine nastaju radioaktivni aerosoli koji se dalje transportuju kroz atmosferu. Najveći deo ^{210}Pb vezuje se za aerosole čije su dimenzije reda veličine nekoliko stotina nanometara (Suzuki et al., 1999). Aerosoli se iz atmosfere uklanjaju putem padavina ili suvom depozicijom, dok se uklanjanje radioaktivnim raspadom može zanemariti zbog relativno dugog vremena poluraspada olova-210. Posmatrano vreme boravka ^{210}Pb u atmosferi procenjuje se na 7 do 14 dana (Gäggeler, 1995) i raste sa smanjenjem temperature (Paatero et al., 2010).

Nivo olova-210 u prizemnim atmosferskim slojevima najvećim delom je prirodnog porekla i varira od $0,2 - 1,5\text{ Bq/m}^3$ (Porstendorfer et al., 1990). Iz antropogenih izvora kao što su procesi sagorevanje uglja i treseta (ranije i nuklearne eksplozije) emituje se zanemarljivo mala količina radona-222 i olova-210, $< 1\%$ (UNSCEAR, 1988). Depozicija Pb-210 iz atmosfere, na vremenskoj skali od godinu dana ili više, odvija se konstantno i ravnomerno na bilo kom mestu nezavisno od lokacije (Persson and Holm, 2011) i iznosi približno 20 mBq/cm^2 (Tokeida et al., 1996).

Na slici 2.3 prikazan je ciklus kruženja olova-210 u prirodi. U sistemima koji ostaju zatvoreni dovoljno dug period od 150 i više godina, olovo-210 jeste u ravnoteži sa ^{226}Ra (kada nema erozije i rastvaranja radijuma). Tada se u posmatranom uzorku stvara takozvano „supported” ili „base” ^{210}Pb koje je „podržano” raspadom radijuma-226. Deo jezgara ^{210}Pb izgubi se raspadom, ali se nova stvaraju raspadanjem radijuma. Kada radioaktivni gas radon ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8\text{ dana}$) pobegne iz uzorka u atmosferu, dolazi do narušavanja radioaktivne ravnoteže. Radon nastavlja dalje da se raspada, a nastalo ^{210}Pb se vezuje za aerosole u vazduhu i pada natrag na zemljište u već opisanim procesima suve ili vlažne depozicije. Deponovano olovo-210 distribuira se u dublje slojeve zemljišta i ugrađuje u nove sedimente. Međutim, ovaj „višak” olova-210 sada nije „podržan” jer je radon od kojeg potiče otišao u atmosferu. Otuda se za ovo olovo koristi termin „unsupported” ili „excess” $^{210}\text{Pb}_{ex}$, a iz navedenih razloga sadrže ga „mlađi” sedimenti.



Slika 2.3. Ciklus kruženja izotopa olova - 210: „supported“ i „unsupported“ Pb - 210

Radionuklidi deponovani iz atmosfere adsorbuju se na površini zemljišta i dalje migriraju kroz zemljišni profil (Jia et al., 2006). Na adsorpcione procese utiču različiti faktori kao što su pH vrednost zemljišta (Rajashekara et al., 2008), organska materija, sadržaj gline (Person and Holm, 2011) i metalnih oksida (Vaaramaa et al., 2010). Hemijsko ponašanje olova - 210 u zemljištu veoma je slično kao kod stabilnog olova. Postoje brojna istraživanja o distribuciji olova u zemljišnom profilu. U mnogim studijama uočen je jak afinitet olova prema organskoj materiji i tendencija opadanja nivoa ukupnog olova sa dubinom sloja zemljišta (Zhang and Meng, 1994; Vaněk et al., 2005; Maldonado et al., 2008). Slični rezultati dobijani su i za izotop ^{210}Pb pa su tako San Miguel et al. (2004) utvrdili da je 85 % olova - 210, u blizini fabrike veštačkih đubriva u Španiji, koncentrisano u površinskim slojevima zemljišta dubine do 10 cm. Česti su i rezultati koji ukazuju na pozitivnu korelaciju između organske materije i olova - 210 (Avadhani et al., 2005; Narayana et al., 2006). Özden et al. (2013) utvrdili su da ^{210}Pb može da migrira kroz zemljište do dubine oko 20 cm. Činjenica da se i sadržaj organske materije smanjuje sa dubinom profila (Maldonado et al., 2008) takođe potvrđuje pretpostavku o sličnosti geohemijskog ciklusa ukupnog olova i izotopa ^{210}Pb u zemljištu.

Štetni efekti olova - 210 po žive organizme ogledaju se u hemijskoj toksičnosti olova kao teškog metala (što je opisano u poglavlju 2.1.2.) i radiotoksičnim svojstvima. Od svih prirodnih radionuklida ^{210}Pb je zajedno sa ^{210}Po najviše radiotoksičan jer ima izrazito visok dozni faktor (Rogić et al., 2011). Na primer, iako su u vodi prisutni u niskim koncentracijama,

ovi izotopi značajno doprinose ukupnoj efektivnoj dozi koju čovek prima korišćenjem vode za piće. Zbog mogućeg radiološkog uticaja na ljudsko zdravlje, određivanje radionuklida je od velikog značaja. Efekti jonizujućeg zračenja dovode do brojnih promena u metabolizmu i ćelijskoj strukturi živih organizama.

2.1.3. Zagađenost gradskog zemljišta teškim metalima

U današnje vreme, zahvaljujući nagloj urbanizaciji i tehnološkom razvoju, skoro polovina svetske populacije živi u gradovima, a u Evropi čak 80 % stanovništva. Kao rezultat sve brojnijih ljudskih aktivnosti javlja se i povećano zagađivanje životne sredine. Među zagađujućim materijama su i teški metali koji zbog svoje perzistentnosti i visoke toksičnosti narušavaju prirodne geohemijske cikluse u zemljištu kao značajnom delu ekosistema.

U poslednjih dvadeset godina u svetu se intenzivno razvijala svest o uticaju kvaliteta gradskog zemljišta na zdravlje ljudi, što je rezultiralo detaljnim ispitivanjima zagađenosti zemljišta u mnogim svetskim gradovima (Chen et al. 1997; Olajire and Ayodele 1997; Zhang, 2006; Acosta et al., 2010; Iqbal and Shah, 2011; Qiao et al., 2011; Mostert et al., 2012). Poznavanje kvaliteta urbanog zemljišta značajno je zbog mogućnosti lociranja zagađenih oblasti, procene rizika i planiranja izmeštanja identifikovanih izvora zagađujućih materija.

Kao deo strateškog nacionalnog programa devedesetih godina prošlog veka u Velikoj Britaniji je realizovan projekat pod nazivom: „Geohemijsko ispitivanje životne sredine u gradovima” (Fordyce et al., 2005). Rezultati istraživanja u 21 britanskom gradu pokazali su da su koncentracije teških metala bile međusobno uporedive, s izuzetkom zemljišta specifične namene - na primer u blizini rudnika i topionica gde su zabeležene ekstremno visoke vrednosti. Evropska Unija finansirala je nekoliko projekata sa ciljem da se ispita sadržaj i distribucija zagađujućih materija u zemljištima velikih evropskih gradova. Značajan projekat bio je „URBISOL” u okviru kojeg je ispitivan sadržaj metala u tri evropska grada: Glazgovu u Škotskoj, Turinu u Italiji i Sevilji u Španiji. U opširnoj studiji koja je obuhvatila pet evropskih gradova: Aveiro, Glazgov, Ljubljanu, Sevilju i Torino (Ajmone-Marsan et al., 2008) utvrđena je značajna pozitivna korelacija između Pb, Zn i Cu (poznatih pod nazivom „urbani metali”), a između Ni i Cr jaka pozitivna korelacija. Ova činjenica potkrepljena je i klaster analizom koja je ukazala na antropogeno poreklo prve grupe metala (Pb, Zn i Cu) i prirodno poreklo nikla i hroma. Slični rezultati dobijeni su i u drugim istraživanjima (Manta et al., 2002; Massas et al., 2010; Rodríguez-Salazar et al., 2011).

Zemljišta u gradovima obično su više izložena antropogenom uticaju zbog veće gustine naseljenosti, intenziteta saobraćaja i blizine industrijskih pogona. Stepenn kontaminacije zemljišta nekim elementima i teškim metalima može da se proceni na osnovu vrednosti koje su date u evropskoj bazi podataka (European Soil Database) sačinjenoj od strane Evropske komisije Instituta za životnu sredinu i održivi razvoj (tabela 2.2). Navedene su vrednosti koncentracija samo za metale koji su predmet ovog istraživanja.

Tabela 2.2. Stepenn zagađenosti zemljišta teškim metalima; ukupni sadržaj metala dat je u $[mg/kg]$ (European Soil Database, 2004)

Metal	Background - prirodne vrednosti	Nisko povišene vrednosti	Kontaminacija	Značajna kontaminacija
As	< 29	29 - 30	30 - 50	> 50
Co	< 20	21 - 50	50 - 300	> 300
Cr	< 130	130 - 250	250 - 800	> 800
Cu	< 36	36 - 100	100 - 500	> 500
Ni	< 35	35 - 100	100 - 500	> 500
Pb	< 85	85 - 150	150 - 600	> 600
Zn	< 140	140 - 500	500 - 3000	> 3000

U tabeli 2.3 prikazane su koncentracije metala u različitim svetskim gradovima. Srednje vrednosti koncentracija variraju u širokom opsegu kao posledica različitog intenziteta emisije iz antropogenih izvora, nivoa razvijenosti gradova ali i drugih faktora kao što su gustina saobraćaja, kvalitet upotrebljenog goriva, udaljenost ispitivanog lokaliteta od puta, topografija terena, vegetacija, vremenski uslovi i dubina ispitivanog sloja zemljišta. Na primer, pregledom literature došlo se do sledećih podataka o vrednostima sadržaja olova u zemljištu u različitim svetskim gradovima: u Pekingu je za uzorke gradskog zemljišta pored puteva izmeren nivo olova od $25,5 - 207,5 mg/kg$ (Chen et al., 1997), a u gradskom zemljištu u Hong - Kongu srednja vrednost sadržaja olova bila je $93 mg/kg$ (Duzgoren - Ayudin et al., 2004). U zemljištu pored autoputa u Istanbulu, (Guney et al., 2010) dobijena je srednja vrednost koncentracije olova od $191 mg/kg$ u površinskom sloju i $81,2 mg/kg$ u sloju zemljišta na dubini od $20 cm$. U gradskim baštama u blizini frekventnih puteva u centralnom delu Bolonje (D'elia et al., 1999), vrednosti sadržaja olova (u zemljištu dubine $20 cm$) bile su u intervalu $124,4 - 285,3 mg/kg$. Za prigradsko područje sa najmanjom gustinom saobraćaja, sadržaj olova varirao je u intervalu od $10 - 23,9 mg/kg$.

Tabela 2.3. Srednje vrednosti koncentracija teških metala [mg/kg] u gradskom zemljištu različitih svetskih gradova

Ispitivano područje	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Literatura
Novi Sad		14,3	3,3	21,9	424	23,2	28,8	111	Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2013
Palermo (Italija)		6,5	38,5	76,7	565,7	19	252,8	150,9	Manta et al., 2002
Glasgow (Velika Britanija)			43,2	111	442	48,8	389	177	Davidson et al., 2006
Galway (Irska)	8,6	5,6	33,2	33,3	674	20,7	78,4	99,3	Zhang, 2006
Moscow (Rusija)		4,3	79	59		19	37	208	Plyaskina and Ladonin, 2009
Baltimore (USA)		15	72	45		27	231	141	Yesilonis et al., 2008
Chicago (USA)	20	11	71	15		36	395	397	Cannon and Horton, 2009
Mexico (Mexico)			117	101		40	140	307	Morton-Bermea et al., 2009
Hong-Kong		3,3	23,1	23,3		12,4	94,6	125	Li et al., 2004
21 kineski grad ^a	12	14	69	40		25	55	109	Luo et al., 2012a
Sialkot (Pakistan) ^a		36	107	19		83	122	78	Malik et al., 2010
Zemljišta u svetu	6	8	70	30		50	35	90	Adriano, 2001
Zemljina kora	4,8	17	92	28	530 ^b	47	17	67	Rudnick and Gao, 2003

^aMedijana

^bWedepohl, 1995

2.1.4. Sadržaj teških metala u zemljištima u Srbiji

U poslednje dve decenije u Srbiji je sve više istraživanja o stanju i zaštiti zemljišta kao značajnoj komponenti životne sredine. U ispitivanjima koja su sprovedena u okviru makroprojekta „Kontrola plodnosti i utvrđivanje sadržaja štetnih i opasnih materija u zemljištima Republike Srbije” finansiranog od strane Ministarstva poljoprivrede i zaštite životne sredine, između ostalog, određivane su koncentracije teških metala u zemljištu i izrađena je pedogeo-hemijska mapa (mapa remedijacionih vrednosti) centralne Srbije. U tabeli 2.4 prikazane su vrednosti koncentracija teških metala (medijane) u zavisnosti od tipa zemljišta. Istraživanje koje traje od 1993. godine, obuhvatilo je 5020 uzoraka površinskog sloja zemljišta dubine 0 – 25 cm u poljoprivrednim i šumskim područjima. Ispitivana oblast bila je podeljena na

mrežna polja 3, 3 x 3, 3 km. Rezultati su uporedivi sa vrednostima koje se u literaturi navode za različita zemljišta u svetu (Kabata - Pendias and Pendias, 2001). Sadržaj teških metala varira u zavisnosti od tipa zemljišta, matičnog supstrata, udaljenosti od izvora zagađenja i dr. Zapažene su povišene vrednosti arsena i bakra u zemljištima u blizini Borskog basena, što je posledica antropogene emisije iz rudnika bakra. Na određenim tipovima zemljišta nađene su povišene koncentracije nikla i hroma ali je utvrđeno da im je poreklo prirodno, odnosno da potiču od matičnog supstrata ili aluvijalnih depozita. U tabeli 2.4 date su i fonske koncentracije za poljoprivredno zemljište u Vojvodini (Ubavić et al., 1993).

Tabela 2.4. Koncentracije metala (medijane) za različite tipove zemljišta u Centralnoj Srbiji u [mg/kg] (Mrvić et al., 2013.)

Tip zemljišta	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
arenosol i regosol on sand	4,60	11,95	21,29	22,41	24,44	36,61
koluvijum	6,10	23,30	19,10	22,71	27,73	36,00
kalkomelanosol, regosol, litosol	8,40	24,95	20,66	20,45	33,80	40,55
rendzina, regosol, litosol	7,50	24,40	17,00	18,00	25,20	35,00
ranker na granitu, granodioritu, kvarclatitu	5,30	12,00	13,00	11,00	23,00	35,80
ranker na andezitu, dacitu, tufu	8,00	19,75	21,00	13,63	46,15	38,50
ranker na serpentinu i bazičnim stenama	4,20	194,50	20,56	164,00	44,70	38,25
ranker na peščarima, flišu i škriljcima	7,70	29,30	19,00	25,80	38,50	42,40
ranker na škriljcu i gnajsu	7,70	21,00	19,00	18,00	32,50	41,00
černozem	4,70	29,95	20,35	32,00	23,00	43,02
vertisol	6,80	32,05	21,90	22,21	29,53	37,00
eutrični kambisol	6,20	30,05	18,40	22,94	27,50	40,00
distrični kambisol	6,40	15,10	19,48	14,64	26,66	42,58
kalkokambisol	7,80	29,05	19,65	29,18	37,58	47,88
kalkomelanosol						
luvisol	5,50	25,00	17,50	26,77	26,10	42,63
pseudogley	7,40	22,65	15,40	30,83	36,08	47,50
fluvisol	8,00	30,05	20,90	32,00	30,00	44,55
humofluvisol	7,15	47,50	21,86	58,22	33,72	44,84
humoglej i euglej	6,10	33,40	22,23	30,79	28,71	42,00
* Fonske koncentracije	2,2	30,0	17,1	14,8	17,2	60,3

* Fonske koncentracije („background” vrednosti) ukupnog sadržaja metala u poljoprivrednom zemljištu Vojvodine (Ubavić et al., 1993)

Na teritoriji Republike Srbije, prema Izveštaju Agencije za zaštitu životne sredine (Viđojević, 2009), od 2006 do 2008. godine sprovedeno je i ispitivanje sadržaja teških metala za 184 uzorka zemljišta na 93 lokaliteta u površinskom sloju na dubini od 10 *cm* i 50 *cm*, na teritoriji grada Beograda u urbanoj gradskoj sredini: u užoj zoni sanitarne zaštite izvorišta beogradskog vodovoda, pored glavnih saobraćajnica, u blizini komunalne zone, u blizini nekoliko industrijskih objekata i u gradskim parkovima. U 2006. godini za polovinu uzoraka konstatovana je povećana koncentracija nikla, ali je utvrđeno njegovo geološko, odnosno prirodno poreklo u površinskom sloju zemljišta. Pored glavnih saobraćajnica za čak 80 % uzoraka izmerena je povećana koncentracija olova što je objašnjeno emisijom Pb iz izduvnih gasova motornih vozila koja su u to vreme koristila pretežno olovni benzin. 2007. godine sadržaj nikla bio je povećan za približno jednu trećinu uzoraka zemljišta u blizini sanitarne zone izvorišta beogradskog vodovoda (53,9 – 134,6 *mg/kg*) i za 40 % uzoraka u blizini puteva (51,4 – 87,8 *mg/kg*). Najveća zabeležena koncentracija olova pored puteva iznosila je 366,6 *mg/kg*, a bakra 148,9 *mg/kg*. U 2008. godini, za polovinu uzoraka pored glavnih saobraćajnica registrovan je povećan sadržaj nikla, a bila je povećana i koncentracija olova za 50 % uzoraka i to u rasponu 281,1 – 451,6 *mg/kg*. Najveća izmerena vrednost sadržaja cinka iznosila je 332,5 *mg/kg*.

Tabela 2.5. Ukupni sadržaj teških metala u gradskim baštama Novog Sada [*mg/kg*]; minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti (Sekulić et al., 1997)

Metal	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Min	8,3	48,9	16,0	314,4	26,2	20,0	50,7
Max	13,2	93,9	87,9	608,2	49,5	80,8	183,3
%	11,6	72,0	50,4	413,9	37,8	42,2	111,8
MDK	/	100	100	/	50	100	300

MDK: maksimalno dozvoljena koncentracija

Na području grada Novog Sada prva ispitivanja sadržaja teških metala u zemljištu počela su pre dve decenije. Sa dvanaest lokaliteta u gradskim baštama 1997. godine uzeto je 58 uzoraka zemljišta dubine 30 *cm*. Srednje vrednosti koncentracija osam metala (tabela 2.5) bile su ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK) ¹, dok su najviše zabeležene vrednosti nekih metala na pojedinim lokacijama bile bliske MDK vrednostima. Slični rezultati dobijeni su i 2004. godine za 31 uzorak zemljišta dubine 30 *cm* iz gradskih bašta u Novom Sadu (Sekulić et al., 2004). Na četiri lokacije utvrđen je sadržaj bakra koji je bio veći od maksimalno dozvoljene koncentracije. Detaljnije ispitivanje sadržaja olova u blizini

¹Maksimalno dozvoljene količine ovih elemenata u zemljištu navedene su prema tada važećem Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu (Službeni glasnik Republike Srbije 23/1994).

14 saobraćajnica u Novom Sadu sprovedeno je 2000. godine (Mihailović, 2002). Srednja vrednost koncentracije olova u blizini sedam frekventnih puteva (52 uzorka površinskog sloja zemljišta dubine 0 – 10 cm) bila je 392,7 mg/kg, a za manje frekventne puteve 166,9 mg/kg. Za jednu četvrtinu uzoraka sadržaj olova bio je u intervalu 400 – 1000 mg/kg.

Istraživanja u okviru projekta „Program praćenja kvaliteta poljoprivrednog i nepoljoprivrednog zemljišta na teritoriji grada Novog Sada” vršena su u periodu od 2006. do 2008. godine. Dubina sloja poljoprivrednog zemljišta bila je 30 cm, dok su za nepoljoprivredno zemljište uzorci uzimani iz sloja dubine 5 cm. Vrednosti koncentracija za osam metala prikazane su u tabeli 2.6. U svim uzorcima poljoprivrednog zemljišta u blizini industrijskih postrojenja koncentracije metala bile su niže od MDK vrednosti. Najveći sadržaj olova izmeren je na lokalitetu Sremska Kamenica, gde je u uzorku zemljišta koje se nalazi pored visokofrekventnog puta izmerena vrednost 98,8 mg/kg. Za poljoprivredno zemljište u blizini frekventnih saobraćajnica interval koncentracija olova bio je od 18,74 – 98,8 mg/kg, a u blizini industrijskih zona od 17,8 – 31,5 mg/kg. Analizirajući dobijene podatke, očigledno je da su u datom periodu antropogeni izvori, i to pretežno motorna vozila koja su koristila benzin sa olovnim aditivima, doprineli zagađenju zemljišta olovom. Na lokalitetu Sremska Kamenica - park nađena je povišena koncentracija nikla (84 mg/kg), što je u skladu sa ranije dobijanim rezultatima. Nikl je u zemljištima Fruške Gore uglavnom geohemijskog porekla, te se u njima često nalazi u povišenim koncentracijama.

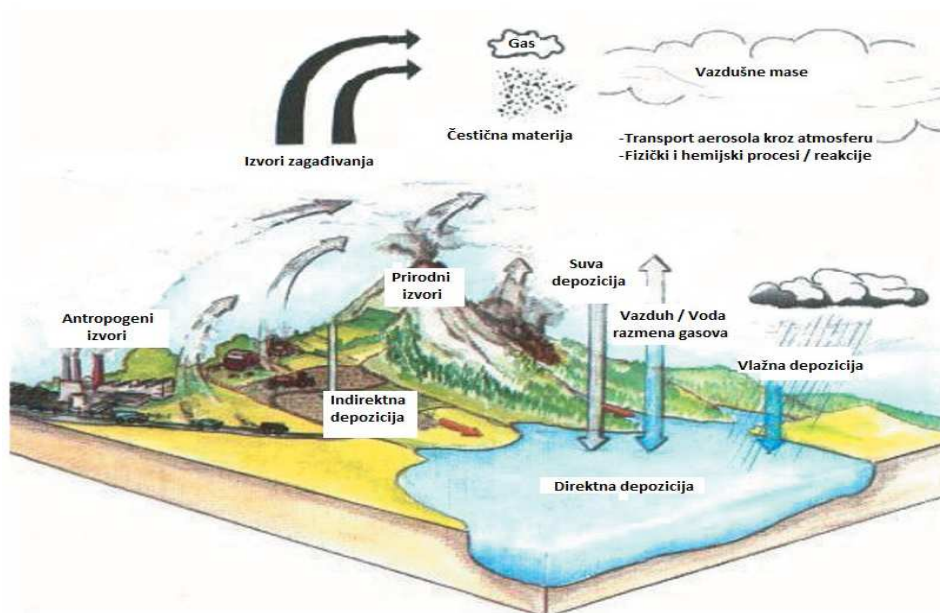
Tabela 2.6. Minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti ukupnog sadržaja teških metala u zemljištu na teritoriji Novog Sada [mg/kg] (Vidojević, 2009)

Vrednost	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Poljoprivredno zemljište - lokacije pored frekventnih saobraćajnica								
Min	5,93	8,99	21,34	15,85	417,9	27,26	18,74	42,12
Max	17,27	14,1	51,55	273,9	756	47,75	98,78	152,4
%	9,34	11,38	36,93	58,88	575,01	36,60	30,35	83,32
Poljoprivredno zemljište - lokacije pored industrijskih zona								
Min	5,12	8,84	23,6	18,79	292,81	24,19	17,77	56,22
Max	14	14,96	58,23	40,24	819,2	43,58	31,54	111,86
%	8,97	11,99;	37,37	26,53	522,61	35,59	26,16	77,47
Nepoljoprivredno zemljište (parkovi i dečija igrališta)								
Min	4,32	6,69	15,59	18,05	274,35	24,33	19,02	45,07
Max	17,07	16,79	85,76	29,11	764,4	84,11	47,35	121,8
%	7,78	9,58	32,09	23,71	417,36	36,06	29,22	76,70
G.V.	25	/	100	100	/	50	100	300

2.1.5. Atmosferska depozicija

Aerosoli su sitne čvrste čestice ili male tečne kapi suspendovane u atmosferi. Veličina aerosola u atmosferi varira od nekoliko *nm* do nekoliko desetina μm . Pored drugih zagađujućih materija u aerosolima su prisutni i teški metali. Primarni aerosoli se emituju direktno, dok su sekundarni rezultat hemijskih reakcija u atmosferi. Najčešći prirodni izvori aerosola su vulkanske erupcije, raspršivanje kapljica vode iz mora i okeana i resuspenzija čestica sa površine Zemlje (Reichman, 2002). U razvijenim zemljama glavni uzroci nastanka aerosola su industrijsko zagađenje i izduvni gasovi vozila, a u zemljama u razvoju sagorevanje uglja, odnosno goriva u termalnim postrojenjima.

Čestična materija u izduvnim gasovima (sa teškim metalima među kojima preovlađuje olovo) pojavljuje se u dve različite morfološke forme. Sitnije čestice dijametra od 0,1 – 0,5 μm , uglavnom su idealno sferične (Solomon and Natusch, 1977), a nastaju kondenzacijom isparenja PbBrCl u malim centrima kondenzacije. Ovako male čestice predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje jer putem inhalacije lako mogu dospeti u pluća. Drugu grupu čine veće čestice, nepravilnog oblika i glatke površine, veličine 10 – 20 μm . Elementarni sastav ovakvih čestica prilično varira ali su od metala najviše prisutni Fe, Ca, Pb, a na pojedinačne čestice mogu biti adsorbovani Al, Zn, Cr, K, Na, Ni i Ta. Sa većim česticama asocirano je 50 – 70 % olova.



Slika 2.4. Atmosferska emisija, transport, transformacija i depozicija zagađujućih materija (prema Stolzenbach-u, 2006)

Teški metali se uklanjaju iz atmosfere u procesima suve i vlažne depozicije (Slika 2.4), a receptori su površinski sloj zemljišta, vegetacija, površinske vode i druge prepreke u kontaktu sa vazduhom. Isparljivi metali (metaloidi), na primer arsen i antimon, kao i selen (nemetali), transportuju se i u gasovitoj formi i u obliku čestica, dok se metali kao što su bakar, olovo, cink, nikl, prenose samo u čestičnom obliku. Kontaminacija zemljišta najveća je u blizini izvora, ali se aerosoli kretanjem vazdušnih masa prenose i na veće udaljenosti. Suva depozicija je kombinacija procesa difuzije molekula, impakcije i sedimentacije. Brzina taloženja čestica iz atmosfere zavisi od njihove veličine i specifične težine. Suvom depozicijom najbrže se talože čestice dimenzija od 10 do 100 μm , dok se čestice veličine od 0,1 do 10 μm mogu transportovati na rastojanja od nekoliko desetina pa i stotina kilometara u donjim slojevima atmosfere. Vrlo fine čestice, manje od 0,05 μm , uklanjaju se iz atmosfere u međusobnim sudarima, ili u sudarima sa većim česticama postajući krupnije (proces koagulacije) (Vukmirović, 1997).

Prilikom transporta polutanata kroz atmosferu njihova prostorna raspodela menja se u zavisnosti od sila kretanja i drugih fizičkih i hemijskih faktora. Dok ne stignu do mesta imisije može doći do precipitacije, rastvaranja polutanata ili njihove transformacije u hemijskim reakcijama u atmosferi. Za procenu imisije koriste se transportni i disperzioni modeli u kojima parametri značajno variraju u prostoru i vremenu, što može da ograniči tačnost proračuna.

Relativno velika isparljivost arsena i nekih njegovih jedinjenja dovodi do toga da se značajan deo geohemijskog ciklusa arsena odvija u atmosferi (Vukmirović, 1997). Procenjuje se da oko 50 % As u formi AsO i As₂O₃ dospeva u atmosferu u gasnoj fazi pri nižim temperaturama sagorevanja (1200–1600) °C (Yan et al., 2001). Reimann and de Caritat (1998) za srednju vrednost koncentracije arsena u zagađenim krajevima navode vrednost od 15 ng/m³.

Koncentracija kobalta u vazduhu može dostići vrednosti do 6 ng/m³ u gradskim područjima, a još veće koncentracije (i do 48 ng/m³) zabeležene su pored rafinerija nikla (Smith and Carson, 1981).

Emisiji hroma u atmosferu najviše doprinose (70 %) metalna industrija i sagorevanje goriva. U industrijskim područjima koncentracije hroma u vazduhu dostižu vrednosti do 1000 ng/m³ (Kabata - Pendias and Pendias, 1999; 2001).

Sadržaj bakra u atmosferi varira u širokom opsegu, a koncentracije u industrijskim područjima Nemačke dostizale su vrednosti od 4900 ng/m³. Bakar u atmosferi teži da stvara okside koji su asocirani sa česticama prašine i veoma su rastvorljivi u vodi. Kako oksidi bakra lako reaguju sa SO_x, u okolini topionica bakar je izrazito vezan sa sumporom.

Mangan se u aerosolima u vazduhu pojavljuje u obliku različitih oksida koji reaguju sa SO_2 i NO_2 i postaju rastvorljivi u vodi. Iako se jedinjenje mangana MMT široko upotrebljava kao aditiv bezolovnom benzinu, još uvek nije registrovano povećanje koncentracije mangana u atmosferi (Bankovitch et al., 2003). Iznad industrijskih regiona u Sjedinjenim Američkim Državama izmerene su koncentracije mangana do 900 ng/m^3 (Kabata - Pendias and Pendias, 1999; 2001).

Procenjeno je da se nikl u atmosferu emituje pet puta više iz antropogenih nego iz prirodnih izvora, a emisiji najviše doprinose procesi prerade nikla i sagorevanja nafte. U zagađenim regionima koncentracije nikla u vazduhu variraju do 120 ng/m^3 (Kabata - Pendias and Pendias, 1999; 2001).

Olovo koje dospeva u atmosferu iz antropogenih izvora nalazi se u formi isparljivih organo-olovnih jedinjenja oslobođenih pri sagorevanju olovnog benzina i u obliku čestične materije (Hill, 1992). Atmosfersko olovo uglavnom je asocirano s aerosolima prečnika do $1 \mu\text{m}$ nastalih pri različitim procesima sagorevanja. Olovo koje se oslobađa pri visokim temperaturama najvećim delom je u neorganskoj formi u obliku sulfata, halogenida, oksida.

Cink se u atmosferi pojavljuje i u isparljivoj formi i u obliku čestične materije. Generalno, nivo cinka u vazduhu je nizak i dosta ujednačen. Koncentracije u vazduhu u gradskim područjima dostižu vrednosti od 900 ng/m^3 (Reimann and Caritat 1998). Oko 60 – 70 % cinka deponovanog u zemljištu potiče od procesa vlažne depozicije (Pattenden et al., 1982).

○ Depozicija putem snežnih padavina

Engleski termin *runoff* označava one količine kišnice ili istopljenog snega (taloge) na površinama puteva nakon padavina koji još nisu dospeli u tlo ili u prijemne vodotokove. U ovim vodenim masama prisutne su čestice prašine, depoziti od abrazije automobilskih guma, ostaci motornog ulja i druge zagađujuće materije. Od metala se najčešće pronalaze As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Hg Ni, Zn (Barrett et al., 1995). Čestice prašine na uličnim površinama najvećim delom su posledica lokalne erozije zemljišta i emisije izduvnih gasova vozila, a u manjoj meri potiču od erozije površine samih puteva.

Kiša i sneg nose sa sobom mnoge zagađujuće materije iz atmosfere. Zbog velike površine pahulja i manje brzine padanja u odnosu na kišne kapi, sneg bolje prikuplja i zadržava čestice iz atmosfere. Pored toga što efikasno sakuplja polutante, sneg je pogodan za analizu jer se može duže zadržati na površini zemlje što olakšava uzorkovanje. Sneg sadrži veliku količinu finih čestica koje se prilikom njegovog topljenja mogu apsorbovati u zemlju ili ući u površinske vodene tokove. Najveći deo polutanata posle topljenja snega dospeva u zemljište u blizini puteva, posebno na pešačkim ostrvima.

Fine čestice su od većeg značaja jer zbog svoje relativno velike površine imaju veću sposobnost adsorpcije polutanata (Liebens, 2001). Elementi koji potiču iz antropogenih izvora više su adsorbovani na čestičnoj materiji prečnika manjeg od $1\ \mu\text{m}$. Thomas and Morawska (2002) utvrdili su da između elemenata koji potiču iz antropogenih izvora (na primer, Pb, Br, Cl, Ti, V, Mn i dr.) i finih čestica postoji značajna korelacija. Štetni efekti finih čestica ogledaju se u tome da one inhalacijom lako mogu dospeti u pluća, što je više izraženo u gradskim sredinama zbog većeg prisustva antropogenih izvora (Samara and Voutsas, 2005).

U poslednje vreme sve je više istraživanja o fizičkim i hemijskim karakteristikama snega, odnosno sadržaju zagađujućih materija i distribuciji veličine čestica u istopljenom snegu (Sansalone et al., 2003; Westerlund and Viklander, 2006; Gabrielli et al., 2008; Magill and Sansalone, 2010). Već je pomenuto da i prirodni antropogeni izvori emituju metale u atmosferu pa se oni često nalaze u sastavu snega. Kao polutant, od 2001. godine razmatra se i NaCl zbog česte upotrebe pri uklanjanju snega i leda prilikom zimskog održavanja puteva (Ruth, 2003).

Na sadržaj zagađujućih materija u snežnim padavinama utiče više faktora: klima, tip i svrha korišćenja zemljišta, blizina industrijskih postrojenja, gustina saobraćaja (Brezonik and Stadelmann, 2002). Najveći doprinos zagađivanju zemljišta polutantima iz snežnih padavina postoji u severnim predelima gde se snežni pokrivač zadržava više meseci (Westerlund and Viklander, 2006). U gradovima u Srbiji dužina trajanja snežnog pokrivača je znatno kraća, ali je zbog toga oslobađanje polutanata brže, a dospevanje u vodene tokove direktno bez ikakvih mehaničkih ili hemijskih tretmana gradskih otpadnih voda. U našoj zemlji, istraživanja o sastavu snega i doprinosu snežnih padavina zagađivanju životne sredine započeta su u poslednjih nekoliko godina (Vučinić Vasić et al., 2012; Mihailović et al., 2014a.).

Analiza ukupnog sadržaja metala u uzorcima vode obuhvata i rastvorljive oblike i metale vezane za čestičnu materiju. Mnogi faktori kao što su: pH vrednost, veličina čestica, tvrdoća i sadržaj organske materije utiču na to da li će metali u vodi biti u rastvorljivom obliku ili nerastvornoj - čestičnoj formi (Barber et al., 2006). Rastvorljive forme metala su mobilnije i biodostupnije od čestičnog oblika. Mobilnost metala u istopljenom snegu ili kišnici veća je u uslovima niskih pH vrednosti (Mar et al., 1982), a smanjuje se prilikom kompleksacije sa organskom materijom.

2.2. Mobilnost, pristupačnost i načini vezivanja teških metala u zemljištu

Brojna istraživanja u poslednjim decenijama pokazuju da podaci o ukupnom sadržaju metala u životnoj sredini ne daju jasnu sliku o njihovim geohemijskim osobinama kao što su mobilnost i reaktivnost ili biološkim osobinama (pristupačnost, toksičnost) (Kabata-Pendias, 2004; Menzies et al., 2007). Na mobilnost i pristupačnost metala u zemljištu utiču različiti faktori koji mogu biti geohemijskog, klimatskog i biološkog porekla (Kabata-Pendias, 2004).

Pod mobilnošću teških metala u zemljištu podrazumeva se njihova sposobnost da prelaze iz jedne hemijske vrste u drugu pri čemu su najinteresantnije rastvorljive forme. Prema Ewers-u i Schipkter-u (1991) na mobilnost teških metala u zemljištu, a time i na usvajanje metala od strane biljaka, utiču pH vrednost zemljišta, sadržaj organske materije i mehanički sastav zemljišta (sadržaj gline). Biljke ne mogu da usvajaju sve sastojke zemljišta u kojima su teški metali asocirani i u najvećem broju slučajeva njima je pristupačan samo mali deo.

U naučnoj literaturi postoji više definicija termina pristupačnosti (ili biodostupnosti) teških metala. Prema Landner-u and Reuther-u (2005) pristupačnost uključuje fizičko-hemijsku dostupnost metala u posmatranom medijumu, aktuelnu potrebu živih organizama za ispitivanim metalom, ali i toksičnost metala po organizme.

Jedan od načina tretiranja pristupačnosti je kvantitativan, kada se pristupačni sadržaj posmatra kao onaj deo ukupnog sadržaja metala u zemljištu koji može biti usvojen korenovim sistemom posmatrane biljne vrste (Brun et al., 2001).

U ISO rečniku (SRPS ISO 11074-1:2001) izraz pristupačnost biljkama definisan je kao sposobnost nekih supstancija da se premeštaju iz zemljišta u biljku, uz napomenu da pristupačnost zavisi od brojnih faktora kao što su uslovi koji vladaju u zemljištu, svojstva supstancije i priroda biljke.

Prema Zeien-u (1995) u mobilne frakcije teških metala (koje su pristupačne biljkama) spadaju: metali rastvorljivi u vodi (u obliku jona u zemljišnom rastvoru), izmenjiva frakcija i lako rastvorljivi metal--organski kompleksi. Potencijalno su pristupačne frakcije metala koje ulaze u sastav organskih kompleksa niske stabilnosti i metala vezanih za karbonate. Rezidualna frakcija i frakcije u kojima su metali vezani za Fe i Mn okside i organsku materiju, nisu pristupačne biljkama jer su u njima metali praktično imobilisani.

Kabata-Pendias and Mukherjee (2007) navode da teški metali u zemljištu potiču iz više izvora te je samim tim određena i njihova pristupačnost (tabela 2.7). S obzirom na nedoumice koje postoje u naučnoj literaturi u vezi sa pomenutim terminom pristupačnosti,

ova aktuelna podela je zbog svoje sistematičnosti veoma korisna i lako primenljiva. Kao što se može videti iz tabele 2.7, u kontaminiranim zemljištima teški metali se značajno akumuliraju u izmenjivoj, karbonatnoj i oksidnoj frakciji, dok se u nekontaminiranim zemljištima i sedimentima obično nalaze u rezidualnoj frakciji. Aktuelna istraživanja takođe potvrđuju da se teški metali poreklom od antropogenih izvora u zemljištu, nalaze u oblicima koji su lakše pristupačni, u odnosu na njihovo prirodno poreklo.

Tabela 2.7. Frakcije i pristupačnost teških metala u zavisnosti od njihovog porekla u zemljištu

Poreklo	Vezani za	Faza zemljišta	Frakcija	Pristupačnost
Iz litosfere poreklom od matičnog supstrata	minerale	čvrsta	rezidualna	veoma slaba
Iz pedosfere poreklom od matičnog supstrata ali se tokom procesa geneze zemljišta menja prvobitni oblik ovih elemenata, pri čemu klimatski uslovi imaju dominantan uticaj	čestice gline, organsku materiju zemljišta i okside i hidrokside pojedinačne i kompleksne jone	čvrsta tečna	vezana za organsku materiju zemljišta i okside i hidrokside slobodni joni i atomi	slaba laka
Antropogeno elementi se deponuju na ili/i u zemljište kao posledica različitih ljudskih aktivnosti	minerale, organsku materiju zemljišta i površinu zemljišnih čestica	čvrsta	uglavnom izmenjiva i helatirana	srednja i laka
Iz pedosfere + antropogeno	pojedinačne i kompleksne jone	tečna	slobodni joni i atomi	laka

Preuzeto iz: Ninkov, 2010, cit. Kabata-Pendias and Mukherjee (2007)

Podela na osnovu sekvencijalne ekstrakcije (Tessier et al., 1979)

2.2.1. Oblici vezivanja metala za sastojke zemljišta

Teški metali se vezuju za sastojke zemljišta na različite načine. Razlog tome je što oni interaguju sa supstancama rastvorenim u vodi (koje ima u zemljišnim porama) i sa čvrstim materijalom (sediment, stene, zemljište) ulazeći u procese: hidratacije, adsorpcije/desorpcije rastvaranja/taloženja (koprecipitacije), oksido-redukcije, koordinativnog vezivanja i dr. Postoji nekoliko podela i označavanja pojedinih frakcija (formi) metala u zemljištu, a

ono što je zajedničko u označavanju različitih frakcija je pristupačnost i način vezivanja metala za pojedine komponente zemljišta.

Metali u vodi, sedimentu i zemljištu postoje u više frakcija (zavisno od konkretnih uslova u medijumu životne sredine) (Landner and Reuther, 2005):

1. Rastvorene frakcije metala uključuju slobodne nehidratizane i hidratizane metalne jone Me^{n+} kao i rastvorene organske i neorganske metalne komplekse.
2. Koloidalno vezani oblici metala su u najvećem stepenu asociрани sa amorfnim Fe i Mn hidroksidima ili, u drugom redu, sa huminskim supstancama.
3. Pojedinačni metalni oblici postoje kao odvojene hemijske forme (precipitati), adsorbovani na čvrstu površinu hidroksida i organske materije, ili kao koprecipitati (udruženi sa drugom supstancom).

Za hemijsku specijaciju pojedinih frakcija metala (određivanje hemijske forme ili načina vezivanja u zemljištu) postoji više analitičkih metoda. Uopšteno govoreći, analitičke metode za određivanje teških metala u zemljištu dele se na one koje se sastoje iz jednog koraka („single-step”) i metode sekvencijalne analize.

Ukupni sadržaj metala (Me_{Tot}) može se odrediti razaranjem zemljišta sa carskom vodom (ISO 11466:1995) ili sa azotnom kiselinom i vodonik peroksidom. U ovu frakciju spadaju metali koji se nalaze u zemljišnom rastvoru, u adsorbovanom obliku, u primarnim i sekundarnim mineralima, u obliku teže rastvorljivih soli, u organo-mineralnim kompleksima, ali ne i sadržaj metala koji je vezan za silikatne forme. Nijedna ni druga metoda ne dovodi do rastvaranja silikata i silikatnih kompleksa pa se u literaturi ovaj sadržaj često naziva pseudo-ukupni. Razaranje silikata zemljišta vrši se sa HF kiselinom.

Sadržaj pristupačnih metala (Me_{EDTA}) često se određuje ekstrakcijom sa EDTA (etilen-diamino-tetra-sirćetna-kiselina). Frakcije metala nakon ekstrakcije zemljišta sa EDTA predstavljaju: vodorastvorljiva frakcija, izmenjiva i udružena sa karbonatima (Ramos, 2006). Primena EDTA je najstarija metoda u pogledu upotrebe helatnih agenasa za analizu teških metala i mikronutrijenata u zemljištu (Peeverill et al., 1999). Helatni agensi redukuju aktivnost slobodnih metalnih jona u rastvoru tako što stvaraju rastvorljive metal-helatne komplekse. Količina ekstrahovanog metala pomoću helatnog agenasa je funkcija dva faktora: koncentracije metala u zemljištu i njegove dostupnosti. Iz ovog razloga, helatni agensi mogu da se koriste za određivanje pristupačnog sadržaja metala jer „simuliraju” prirodan proces unošenja metala putem korenovog sistema.

Sekvencijalna analiza zemljišta je analitička metoda koja pruža najdetaljnije informacije o sadržaju pojedinih frakcija metala. Ovom metodom se primenom rastvarača različite ekstrakcione moći selektivno rastvaraju određene specifično vezane frakcije metala iz istog uzorka zemljišta. Metoda sekvencijalne analize metala u zemljištu ima nekoliko, a dobijeni rezultati veoma zavise od ekstrakcionih uslova (jačine ekstrakcionog sredstva, vremena ekstrakcije) (Quevauviller, 2002). Kako bi rezultati različitih istraživanja bili uporedivi postoje brojni pokušaji harmonizacije metoda sekvencijalne analize. Sekvencijalnom analizom po metodi Tessier et al. (1979), koja je najduže u upotrebi, određuju se sledeće frakcije metala u zemljištu:

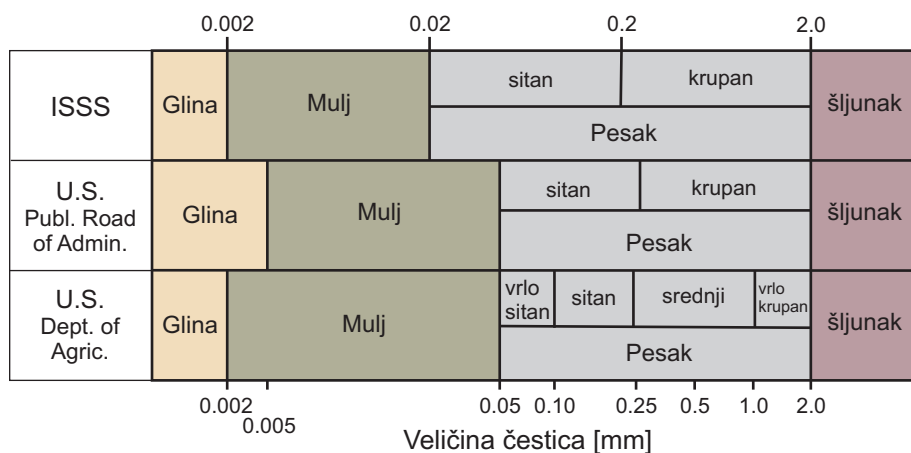
- **frakcija 1:** sadrži izmenjive forme metala (adsorbovane na mineralima glina)
- **frakcija 2:** specifično adsorbovani metali i metali vezani za karbonate
- **frakcija 3:** metali su okludovani na oksidima Fe i Mn
- **frakcija 4:** postoji veza metala sa organskom materijom
- **frakcija 5:** rezidualna frakcija (metali su „zarobljeni” u kristalnoj rešetki silikatnih i oksidnih minerala).

2.3. Uticaj fizičko-hemijskih svojstava zemljišta na distribuciju metala u zemljištu

2.3.1. Mehanički sastav zemljišta

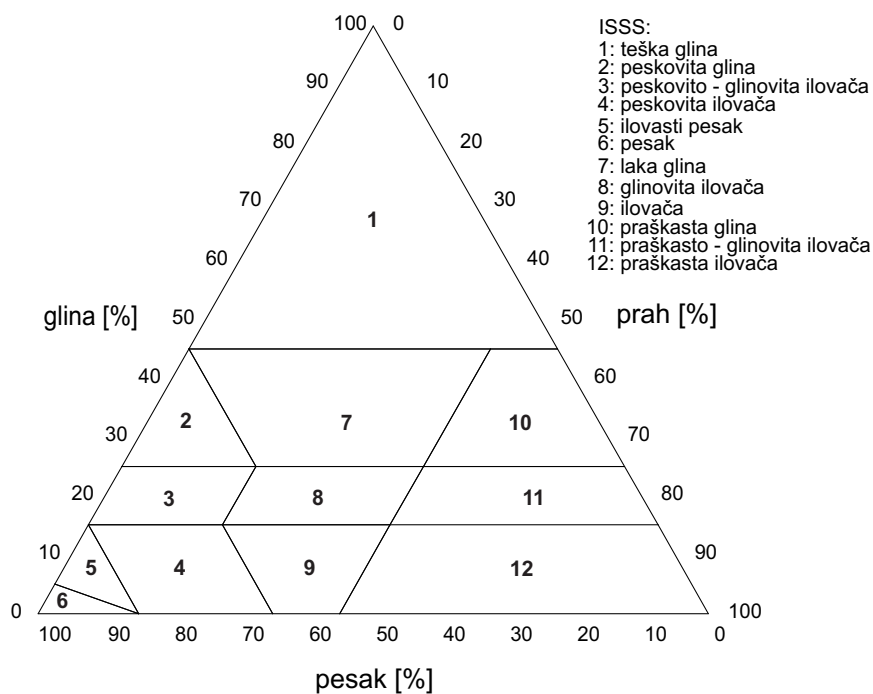
Čvrsta faza zemljišta je po svojoj prirodi polidisperzni sistem sastavljen od mineralne i organske materije različitih dimenzija i hemijskog sastava. Veličina pojedinih čestica meri se milimetrima ali su zastupljene i čestice koloidnih razmera reda veličine samih molekula. Od zastupljenosti i odnosa mehaničkih čestica u zemljištu zavise mnoge karakteristike zemljišta, kao na primer sadržaj organske materije.

Mehanički, odnosno granulometrijski elementi zemljišta predstavljaju čestice koje se ne mogu dalje usitnjavati pod dejstvom slabih mehaničkih sila. Ovi mehanički elementi mogu biti povezani u strukturne agregate koji su sekundarni elementi u zemljištu. Izdvajanje čestica svih mogućih veličina praktično nije moguće pa se iz tog razloga čestice svrstavaju u mehaničke frakcije - grupe elemenata sa određenom donjom i gornjom granicom veličine (slika 2.5). Postoji više različitih klasifikacija zemljišta, a kod nas je prihvaćena klasifikacija Međunarodnog društva za proučavanje zemljišta (International Society of Soil Science, ISSS).



Slika 2.5. Međunarodna klasifikacija granulometrijskog sastava zemljišta

Teksturne klase se, između ostalog, određuju iz teksturnog trougla (slika 2.6), na kojem su naneseni podaci o procentualnom udelu peska, praha i gline, a u tački preseka se očitava teksturna oznaka. Sa smanjenjem dimenzije mehaničkih frakcija povećava se njihova aktivnost i uticaj na osobine i dinamiku zemljišta (Kisić, 2012). Tri osnovne grupe (vrste) zemljišta jesu peskovita, ilovasta i glinovita zemljišta. Peskovita se označavaju kao laka, a glinovita kao zemljišta težeg mehaničkog sastava. Za laka zemljišta karakteristično je da su manje obezbeđena organskom materijom i da imaju manji kapacitet adsorpcije katjona.



Slika 2.6. Teksturni trougao za klasifikaciju zemljišta (Scheffer and Schachtschabel, 1989; Moeyss, 2014)

U peskovitoj i praškastoj frakciji u zemljištu preovlađuju primarni minerali (kvarc), a u glinovitoj produkti raspadanja i transformacije - oksidi, hidroksidi, glinoviti minerali odnosno hidratizirani alumosilikati. U nesilikatne minerale spadaju: karbonati (kalcit i dolomit), fosfati (apatit - Ca-fosfat), sulfati (gips), sulfidi, hloridi i nitrati (lako rastvorne soli).

Teški metali mogu se vezati za sastojke zemljišta procesima adsorpcije (dominantno površinski proces) ili apsorpcije (na primer ugrađivanje u kristalnu rešetku) i tako se imobilisati. Sastojci zemljišta koji imaju sposobnost da adsorbuju teške metale su: minerali gline, organski koloidi, oksidi Fe, Mn i Al, karbonati i fosfati (Nystrom, 2001). Adsorpcija teških metala iz tečne u čvrstu fazu je najvažniji hemijski proces koji utiče na ponašanje metala u zemljištu i njihovu dostupnost biljkama (Alloway, 1995).

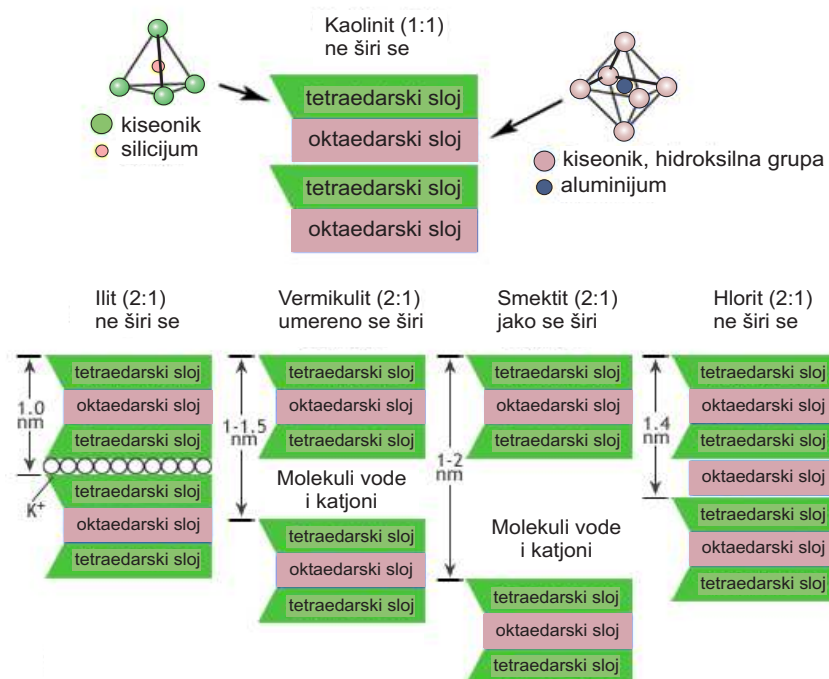
2.3.2. Minerali gline

Minerali gline su hidratizirani alumosilikati koji nastaju raspadanjem stena. Zajedno sa organskom materijom čine aktivnu, koloidnu frakciju zemljišta i jako utiču na fizička i hemijska svojstva zemljišta. Pretežno su negativnog naelektrisanja i imaju sposobnost sorpcije katjona. Manjih su dimenzija nego primarni minerali, imaju listastu građu i veliku aktivnu površinu (Kisić, 2012). Na spoljnim površinama vezivanje katjona je nespecifično (elektrostatičkim silama), a na unutrašnjim površinama specifično. U zemljištima su najviše rasprostranjene mineralne vrste iz ilitske, smektitске, kaolinitске, hloritske i vermikulitske grupe.

Listasta kristalna struktura minerala gline najčešće je dvoslojnog (1:1) ili troslojnog tipa (2:1). U silicijumskom sloju atomi Si su tetraedarski okruženi atomima kiseonika, dok se u aluminijumskom sloju katjoni Al (ili Mg, Fe) nalaze u oktaedralnom okruženju kiseonika i/ili hidroksilnih grupa. Svi poznati minerali gline nastaju kombinacijama osnovnih strukturnih jedinica. Na slici 2.7 prikazane su osnovne jedinice koje čine tetraedarske i oktaedarske listove kao i strukture različitih minerala gline. Zbog različite građe, vrsta veza kao i vrsta atoma ili jona koji se ugrađuju u kristalnu strukturu minerala gline, među njima postoje razlike - na primer po pitanju specifične površine i kapacitetu adsorpcije odnosno jonske izmene.

Kao što se vidi na slici 2.7 kod kaolinita je jedna tetraedarska mreža povezana sa jednom oktaedarskom mrežom u sloj 1:1. Razmak između slojeva je mali i oni se ne mogu razmicati. Između slojeva su kao u sendviču smešteni H^+ joni tako da nema mesta za adheziju većih jona. Katjoni se mogu vezivati samo na spoljne površine pa su zbog toga kapacitet jonske izmene i specifična površina najmanji u odnosu na ostale minerale gline.

Iliti su po građi slični montmorilonitima (smektitska grupa), ali su neki od atoma Si zamenjeni sa Al. Građa ilita je takva da su u sloj 2:1 povezane dve tetraedarske i jedna oktaedarska mreža. Specifična površina i kapacitet jonske izmene nešto su veći nego kod kaolinita jer je i prostor između slojeva veći. Međuslojni prostor po dimenzijama odgovara jonu K^+ tako da iliti imaju izraženu sposobnost fiksacije kalijuma. Moguće je i ugrađivanje hidroksilnih grupa ili Fe i Mg između slojeva.



Slika 2.7. Struktura minerala glina

Smektiti (najčešći među njima je montmorilonit) takođe imaju građu slojeva 2:1. Dosta jona Al^{3+} je zamenjeno sa Mg^{2+} i Fe^{2+} što stvara negativno naelektrisanje u oktaedarskom sloju. Zbog toga u njega mogu da ulaze voda, hidroksilni joni kao i hidratizani i izmenjivi katjoni Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Međuslojni prostor može dosta da se širi ili skuplja u zavisnosti od uslova vlažnosti. Zbog prethodno navedenog i činjenice da katjoni mogu da se adsorbuju i sa spoljne i sa unutrašnje strane, smektiti imaju veliku specifičnu površinu i kapacitet adsorpcije.

Minerali iz grupe vermikulita su dosta slični smektitima. Negativno naelektrisanje koje nastaje usled zamena u sloju 2:1 neutrališe se ugradnjom katjona između slojeva. Sposobnost sorpcije velika je u međuslojnom prostoru tako da, zajedno sa smektitima, vermikuliti među svim mineralima glina imaju najveću specifičnu površinu ($50 - 800 m^2/g$).

Hloriti su minerali tipa 2:1:1 kod kojih se između slojeva, sačinjenih od dva tetraedarska i jednog oktaedarskog sloja, nalazi trioktaedarski hidroksidni sloj. Razmak između slojeva

je stabilan i nezavisan od vlage (nema bubrenja), a specifična površina je u intervalu 25 – 150 m^2/g (tabela 2.8).

Tabela 2.8. Specifična površina pojedinih minerala gline

Mineral	kaolinit	ilit	vermikulit	smektit	hlorit
Specifična površina m^2/g	7 - 30	65 - 100	50 - 800	250 - 800	25 - 150

Kao što je već rečeno, gline su minerali u kristalnoj fazi u kojoj dominira fina, „sitno zrnasta” disperzna materija ($< 2 \mu m$). Zbog velike aktivne površine imaju značajnu ulogu u reakcijama izmene jona teških metala. U zemljištima koja su bogata mineralima gline, generalno su visoki sadržaji ukupnih metala. Prema Andersson-u (1979), redosled vezivanja teških metala sa mineralima gline je:



Moguće je da promena pH vrednosti remeti ove stabilnosti.

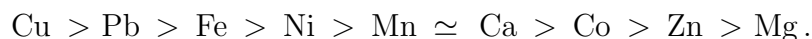
2.3.3. Organska materija

Ono što zemljište razlikuje od regolita (dekomponovanih stena) je prisustvo živih organizama, organskih ostataka i humusa. Sva zemljišta sadrže organsku materiju (OM), a njen sadržaj varira u zavisnosti od tipa zemljišta. Organske materije u zemljištu najviše ima u površinskom sloju osim kod nekih tipova, na primer podzola i vertisola gde se humusna materija može spustiti u dublje slojeve profila.

Humus je kompleksna mešavina amorfnih i koloidnih jedinjenja. Sastav humusa je složen i ne može se izraziti jedinstvenom hemijskom formulom. Humus se u laboratorijskim uslovima obično razdvaja u tri frakcije: humine, huminske kiseline (HA) i fulvo kiseline (FA). Ove frakcije se međusobno razlikuju po sadržaju ugljenika i kiseonika, kiselosti, kapacitetu jonske izmene. Fulvo kiseline, za razliku od huminskih, sadrže i 10 % polisaharida.

Prisustvo organskih kiselina iz organske frakcije zemljišta uzrokuje smanjenje pozitivnog naelektrisanja i povećava negativno naelektrisanje zemljišnih koloida, pa na osnovu ovog mehanizma OM utiče na povećanu adsorpciju teških metala u zemljištu (Xu et al., 2006). Organski koloidi imaju veću adsorptivnu sposobnost od mineralnih koloida. U kiselim zemljištima H^+ joni takmiče se za adsorptivna mesta, pa je u alkalnim zemljištima adsorpcija metalnih jona više izražena (Nystrom, 2001).

Redosled stabilnosti kompleksa teških metala sa fulvo kiselinama još od ranije je poznat u literaturi (Schnitzer and Skinner, 1967):



Kompleksi Cu^{2+} sa fulvo kiselinama i huminskim kiselinama mnogo su stabilniji u poređenju sa kompleksima koje stvaraju joni Pb, Fe, Cd i Zn (Adriano, 2001).

2.3.4. pH reakcija zemljišta

U porama zemljišta vlada dinamička ravnoteža između tečne i čvrste faze, odnosno između zemljišnog rastvora i čvrste površine. Čvrste čestice na površini uglavnom su negativno naelektrisane, pa snažno privlače H^+ jone. Zbog tog privlačenja sloj rastvora koji se nalazi neposredno uz negativno naelektrisanu površinu (takozvani difuzni sloj) ima veću koncentraciju H^+ jona nego ostatak rastvora. Kada se zemljišni rastvor razblaži, difuzni sloj se širi, zbog čega se povećava pH vrednost ostatka rastvora. Ova činjenica je bitna za laboratorijska merenja pH. Vrednosti koje se dobijaju za uzorke zemljišta (suve materije) rastvorene u vodi, veće su za otprilike 1 do 1,5 jedinica od stvarnih vrednosti u zemljišnom rastvoru u blizini čvrste površine gde se reakcije odvijaju. Efekat razblaženja može da se izbegne merenjem pH vrednosti u rastvoru neke neutralne soli, na primer KCl.

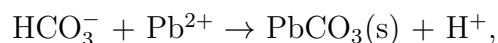
pH vrednost zemljišta zavisi od mnogih faktora među kojima su matični supstrat, klima, reljef, doba godine i dr. U umerenom klimatskom pojasu u normalnom zemljištu pH (u vodi) ima vrednosti od 5-8. pH se povećava pri redukcionim uslovima, a oksidacioni procesi dovode do smanjenja pH vrednosti. Zemljište poseduje nekoliko prirodnih puferskih sistema (hidroksialuminijum joni, CO_2 , karbonati, reakcije katjonske izmene) koji deluju puferskim mehanizmom i služe regulisanju pH u određenim granicama (Bache, 1979). pH vrednost zemljišta ima veliki uticaj na dinamiku teških metala. U kiseloj sredini se veće količine teških metala oslobađaju u zemljišni rastvor. To može biti toksično za biljke, posebno na glinovitim zemljištima koja se slabo ispiraju. Generalno, metalni katjoni su više pokretljivi u kiseloj sredini, što znači da povećanje pH smanjuje njihovu pristupačnost. Prema Adrianu (2001) pristupačnost Cu manje je osetljiva na promene pH u poređenju sa Zn i Ni.

2.3.5. Sadržaj kalcijum karbonata u zemljištu

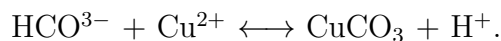
Od karbonatnih minerala u zemljištu su najčešće prisutni kalcit (CaCO_3) i dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Roundhill, 2001). U poređenju sa drugim mineralima karbonati su manje

tvrdće, više su rastvorljivi i lakše se ispiraju iz zemljišta. Iz tog razloga su prisutniji u sušnim područjima gde je ispiranje minimalno. Vrednosti sadržaja CaCO_3 u zemljištu sporo se menjaju tokom vremena. Karbonatni sedimenti su značajan supstrat nekih teških metala (na primer, sorpcija Zn, Mn, Co, Ni na kalcitu). Vezivanje metala za karbonate veoma zavisi od pH vrednosti zemljišta.

Karbonati lako reaguju sa vodom u zemljištu što dovodi do stvaranja bikarbonata (HCO_3^-) koji dalje mogu da reaguju sa rastvorljivim metalima, na primer olovom:



ili bakrom (Ponizovsky et al., 2007):



Ako su pored HCO_3^- jona prisutni i ligandi kao što su Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , 4OH^- , huminske i fulvo kiseline, moguće su i reakcije stvaranja metalnih kompleksa. U karbonatnim zemljištima, toksičnost bakra se znatno smanjuje zbog taloženja u obliku hidroksida ili karbonata (Brun et al., 1998).

2.3.6. Oksidi gvožđa i mangana

Hidroksi oksidi Fe i Mn i organska materija kao konstituenti zemljišta imaju veoma važnu ulogu u hemijskom ponašanju i procesu kruženja elemenata u zemljištu. Veličina čestica ovih oksida je poput minerala gline ($< 2\mu\text{m}$), obično su sa njima udruženi i imaju neuređenu strukturu (Alloway, 1995). Fe oksidi su najčešći u prirodi, a od njih su najrasprostranjeniji magnetit (Fe_3O_4) i hematit (Fe_2O_3). Najznačajniji hidroksid gvožđa je getit ($\text{FeO}(\text{OH})$). Oksidi/hidroksidi gvožđa i mangana imaju veliki sorptivni i koprecipitativni kapacitet tako da Fe i Mn u oksidovanom obliku predstavljaju supstrat teških metala. U redukcionim uslovima može doći do rastvaranja oksida i otpuštanja adsorbovanih jona.

2.3.7. Sadržaj fosfora u zemljištu

Fosfor dospeva u zemljište trošenjem teško rastvorljivih Ca-fosfatnih minerala (apatit - Ca-fosfat sa Cl, F ili OH). Fosfati spadaju u grupu nesilikatnih minerala i u zemljištu ih ima relativno malo ($< 0,05\%$). Međutim, sadržaj fosfora u poljoprivrednim zemljištima ili u parkovima u gradovima često je povišen zbog upotrebe fosfornih veštačkih đubriva.

Visok sadržaj fosfora dovodi do smanjenja mobilnosti pojedinih biogenih elemenata ali i teških metala. Na primer, u neutralnim i slabo kiselim zemljištima bakar se taloži u obliku $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (teško rastvorljivi tercijarni fosfat). Velike doze fosfornih đubriva smanjuju količinu pristupačnog bakra.

2.4. Multivarijacione statističke metode

U najvećem broju slučajeva, posmatrani fenomeni u oblasti ispitivanja životne sredine imaju složenu, višedimenzionalnu prirodu. Ispitivani skupovi podataka mogu biti velikog obima, a za dobijene rezultate karakteristično je postojanje nekog oblika veze (zavisnosti) između posmatranih promenljivih. Za razliku od univarijacionih statističkih metoda kojima su se ispitivale jedna ili najviše dve promenljive istovremeno, multivarijacione metode podrazumevaju simultanu analizu većeg broja promenljivih na jednom ili više uzoraka. Multivarijaciona analiza pruža mnogo bolje alate koji omogućavaju otkrivanje skrivenih ili jedva primetnih zakonitosti u odnosima promenljivih. Primenom ovakve analize povećava se obim relevantnih informacija koje se mogu izvući iz nekog skupa podataka. U poslednje vreme multivarijaciona analiza nalazi široku primenu u mnogim naučnim oblastima. Postoji veliki broj radova u kojima se analizira prisustvo zagađujućih materija u životnoj sredini i identifikuju izvori zagađenja uz pomoć multivarijacionih statističkih metoda (Facchineli, 2001; Lee et al., 2006; Zhang, 2006; Acosta et al., 2010; Gong, 2010; Mostert et al., 2012).

Jedna od klasifikacija metoda multivarijacione analize je podela na metode koje se temelje na zavisnosti i metoda baziranih na međusobnoj zavisnosti (Kovačić, 1994). Kod metoda međuzavisnosti sve promenljive posmatraju se kao nezavisne i imaju podjednaku važnost i ulogu. Traže se one promenljive koje su slične u svojim varijacijama, a da pri tome njihovo grupisanje daje određeni smisao. U analizi rezultata merenja sadržaja zagađujućih materija u životnoj sredini često se koriste analiza glavnih komponentata (PCA) i analiza grupisanja (klaster analiza, CA) koje spadaju u metode međuzavisnosti. Ovim metodama ispituju se stepeni povezanosti između promenljivih i sličnosti i razlike između objekata, odnosno pojedinačnih uzoraka ili lokacija.

U multivarijacionoj analizi podaci se predstavljaju u vidu matrice podataka (tabela 2.9). Matrica podataka nema svojstva matrice već predstavlja uređen skup podataka: redovi u tabeli odnose se na objekte, a u kolonama su označene promenljive (Kovačić, 1994). Da bi se mogli sprovesti postupci multivarijacione analize, polazne baze podataka moraju biti u potpunosti popunjene, što znači da ulazne matrice ne smeju sadržati „prazna” mesta. Neka je broj objekata $i = 1, 2, \dots, n$, a broj promenljivih (varijabli) $j = 1, 2, \dots, p$, tada matrica podataka ima sledeći izgled:

Tabela 2.9. Ulazni podaci za multivarijacionu analizu

Objekat	Promenljive			
	X_1	X_2	X_3	X_p
1	x_{11}	x_{12}	x_{13}	\dots x_{1p}
2	x_{21}	x_{22}	x_{23}	\dots x_{2p}
.	\dots	\dots	\dots	\dots
.	\dots	\dots	\dots	\dots
n	x_{n1}	x_{n2}	x_{n3}	\dots x_{np}

2.4.1. Analiza glavnih komponentata (PCA)

Primenom metode glavnih komponentata (engl. *Principal Component Analysis*, PCA) smanjuju se dimenzije skupa podataka uz istovremeno zadržavanje maksimalno mogućeg varijabiliteta koji je prisutan u tim podacima. Redukcijom originalnog skupa podataka pojednostavljuje se analiza i na taj način olakšava njegova interpretacija. Ovu tehniku prvi put je opisao (Karl Pearson početkom 20-og veka, ali je šira primena metode zbog komplikovanih izračunavanja usledila tek sa pojavom računara.

Zadatak PCA metode je određivanje linearnih kombinacija originalnih promenljivih, pri čemu je gubitak informacije sadržane u polaznom skupu podataka sveden na najmanju moguću meru. Ovim postupkom se originalni, korelisani skup podataka transformiše u skup nekorelisanih promenljivih (nazvanih glavne komponente) sa opadajućim vrednostima varijansi.

Ulazni skup podataka za analizu glavnih komponentata čini p promenljivih raspoređenih u kolonama tabele 2.9 i n objekata koji se nalaze u redovima tabele. Glavne komponente predstavljaju linearnu kombinaciju originalnih varijabli (X_1, X_2, \dots, X_p):

$$\begin{aligned}
 Y_1 &= \alpha_{11}X_1 + \alpha_{12}X_2 + \dots + \alpha_{1p}X_p \\
 &\dots \\
 Y_i &= \alpha_{i1}X_1 + \alpha_{i2}X_2 + \dots + \alpha_{ip}X_p \\
 &\dots \\
 Y_p &= \alpha_{p1}X_1 + \alpha_{p2}X_2 + \dots + \alpha_{pp}X_p,
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

gde su α_{ij} ($i = 1, 2, \dots, p$; $j = 1, 2, \dots, p$) koeficijenti linearnih kombinacija, odnosno konstante koje predstavljaju koeficijente j -promenljive za i -tu glavnu komponentu. Moguće

je izračunati onoliko glavnih komponentata koliko ima promenljivih. Ako su sve glavne komponente zadržane u analizi, svaka promenljiva će biti tačno predstavljena njima, ali neće doći do smanjenja obima skupa podataka. Konstante α_{ij} procenjuju se tako da važi:

- (1) prva glavna komponenta, Y_1 , objašnjava maksimum varijanse podataka, druga glavna komponenta Y_2 , objašnjava maksimum varijanse koja je ostala neobjašnjena prvom i tako dalje.

$$(2) \quad \alpha_{i1}^2 + \alpha_{i2}^2 + \dots + \alpha_{ip}^2 = 1; \quad i = 1, 2, \dots, p. \quad (2.2)$$

$$(3) \quad \alpha_{i1} \alpha_{j1} + \alpha_{i2} \alpha_{j2} + \dots + \alpha_{ip} \alpha_{jp} = 0 \quad \text{za sve } i \neq j. \quad (2.3)$$

Izvedene promenljive variraju, ali su njihove varijanse ($\lambda_i = \text{Var}(Y_i)$) zbog postavljenog uslova (2) da zbir kvadrata konstanti iznosi 1, maksimalne. U suprotnom, varijanse linearnih kombinacija (izvedenih promenljivih) mogle bi da se povećavaju jednostavnim povećavanjem bilo koje od vrednosti α_{ij} . Dodatni uslov (3) obezbeđuje da izvedene varijable nisu korelisane, odnosno da imaju korelaciju nula.

Vrednosti α_{ij} , $j = 1, 2, \dots, p$ su koordinate svojstvenih vektora α_i , $i = 1, 2, \dots, p$ ili „skrivenih” vektora (engl. *eigenvectors*) i geometrijski su, u dvodimenzionalnom sistemu, sinusi i kosinusi uglova između novih osa tj. glavnih komponentata. Transformisane vrednosti izvornih promenljivih predstavljaju rezultate glavnih komponentata (engl. *principal component scores*) (Pecina, 2006) tj. koordinate položaja objekata u novom koordinatnom sistemu koji čine zadržane glavne komponente.

Ukupna varijansa je suma varijansi svih izvornih promenljivih. Deo te ukupne varijanse objašnjen jednom glavnom komponentom naziva se svojstvena vrednost ili svojstveni koren (engl. *eigenvalue*). Svojstvena vrednost vektora α_i najveća je za prvu glavnu komponentu, a za svaku sledeću komponentu njena vrednost je sve manja. Suma svih svojstvenih vrednosti jednaka je ukupnoj varijansi. Cilj PCA analize jeste da se u nekoliko prvih glavnih komponentata izdvoji što veći deo ukupne varijanse čime se redukuje broj polaznih varijabli, odnosno smanjuje dimenzionalnost ulaznog skupa podataka. Primena PCA analize ne dovodi uvek do toga da se veliki broj originalnih varijabli X smanji na mali broj izvedenih varijabli Y . Ako originalne varijable nisu korelisane, analiza neće dati povoljan rezultat. Najbolji rezultati postižu se kada su originalne varijable u visokoj korelaciji, bilo pozitivnoj bilo negativnoj. U tom slučaju, može se očekivati da se skup i od 20 originalnih varijabli redukuje na svega dve ili tri glavne komponente.

Analiza glavnih komponenta podrazumeva pronalaženje svojstvenih vrednosti matrice kovarijansi uzorka. Matrica kovarijansi (C) je simetrična i ima sledeći oblik:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & \dots & c_{1p} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & \dots & c_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{p1} & c_{p2} & \dots & \dots & c_{pp} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

U ovoj matrici dijagonalni elementi c_{ii} su zapravo varijanse originalnih promenljivih X_i , dok su ostali elementi van dijagonale (c_{ij}), kovarijanse originalnih promenljivih X_i i X_j .

Važna osobina svojstvenih vrednosti je da je njihov zbir jednak zbiru elemenata na dijagonali matrice C :

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p = c_{11} + c_{22} + \dots + c_{pp}, \quad (2.5)$$

iz čega proizilazi da je suma varijansi originalnih varijabli jednaka sumi varijansi izvedenih varijabli. To znači da glavne komponente obuhvataju sve varijacije originalnih podataka.

U ispitivanim skupovima podataka često su prisutne varijable različitih skala i jedinica merenja. Da neka od originalnih varijabli ne bi imala prejak uticaj na glavne komponente i stvarala pristrasnost rezultata, izračunavaju se standardizovane vrednosti ² iz originalnih podataka tako da polazne varijable imaju aritmetičku sredinu jednaku nuli i varijansu jednaku jedinici.

Matrica C tada ima sledeći oblik:

$$\begin{bmatrix} 1 & c_{12} & \dots & \dots & c_{1p} \\ c_{21} & 1 & \dots & \dots & c_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{p1} & c_{p2} & \dots & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

U ovoj matrici je $c_{ij} = c_{ji}$. Drugim rečima, analiza glavnih komponenta izvedena je na korelacionoj matrici. U tom slučaju, suma dijagonalnih elemenata, a time i suma svojstvenih vektora, jednaka je sa brojem originalnih varijabli (p).

²Normalizovano odstupanje (z -skor) je mera varijacije koja pokazuje algebarsko odstupanje vrednosti originalne promenljive od srednje vrednosti izraženo u broju standardnih devijacija: $z = \frac{X-\mu}{\sigma}$. Ova mera je pogodna za upoređivanje varijacija promenljivih iz numeričkih skupova koji su dati u različitim jedinicama mere.

Analiza glavnih komponentata izvodi se u sledećim koracima (Đurišić-Mladenović, 2012):

1. U slučaju promenljivih čije su vrednosti različitih redova veličina vrši se standardizacija polaznih podataka čime se analizirane promenljive dovode na isti nivo (skalu).
2. Izračunava se matrica korelacija između svih polaznih standardizovanih varijabli (Pecina, 2006).
3. Pronalaze se svojstvene vrednosti glavnih komponentata.
4. Komponente koje opisuju relativno mali udeo ukupne varijanse podataka se odbacuju, odnosno obično se zadržava nekoliko prvih glavnih komponentata koje nose bar 70 – 75 % ukupne varijanse. Broj glavnih komponentata određuje se na osnovu proizvoljno izabrane vrednosti kriterijuma o kumulativnoj proporciji objašnjene varijanse. Prema Kajzerovom kriterijumu zadržavaju se samo one glavne komponente čije su svojstvene vrednosti veće od jedinice.
5. Koeficijenti korelacije („loadings”) koji povezuju originalne i izvedene promenljive predstavljaju osnovu za interpretaciju glavnih komponentata. Vrednosti koeficijenata moguće je dobiti sa ili bez postupka rotacije kojim se dobijene vrednosti koeficijenata transformišu u cilju lakše interpretacije rezultata. Jedan od najčešće korišćenih metoda rotacije je Varimax metod.

Grupisanje objekata i objašnjenje polazne baze podataka vrši se na osnovu izračunatih koeficijenata korelacije i koordinata objekata („scores”) u koordinatnom sistemu novih varijabli - glavnih komponentata. Vrednosti dobijene za koeficijente korelacije i koordinate objekata u prostoru određenom novim varijablama (glavnim komponentama) mogu se grafički prikazati i na taj način olakšati interpretacija povezanosti promenljivih i sličnosti/razlika između objekata.

2.4.2. Analiza grupisanja (CA)

Analiza grupisanja ili klaster analiza (engl. *Cluster Analysis*, CA) je metoda multivarijacione analize koja ima za cilj grupisanje objekata. Grupisanje se vrši tako da su objekti unutar jedne grupe sličniji među sobom nego što su to objekti koji pripadaju drugim grupama. Prvi korak u analizi grupisanja je definisanje merila sličnosti (ili razlika) između dva objekta prema njihovim karakteristikama. Na osnovu merila sličnosti razvijeni su brojni

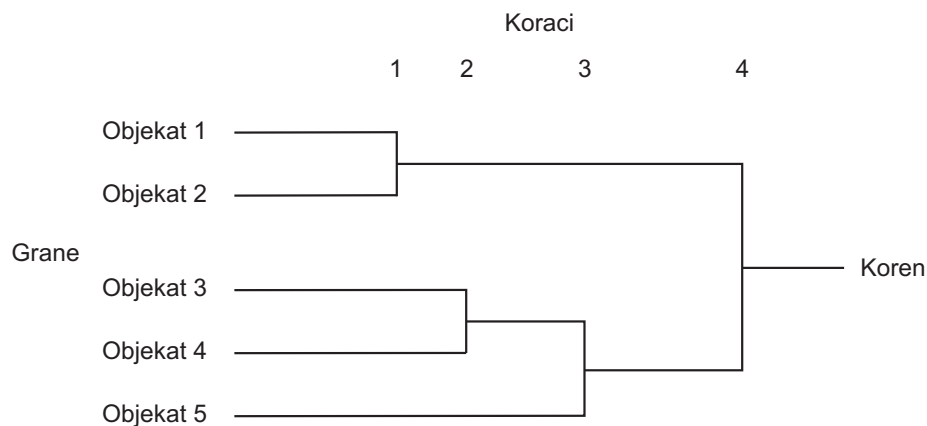
postupci grupisanja objekata koji se mogu svrstati u dve grupe: hijerarhijski i nehijerarhijski metodi (Kovačić, 1994).

Kod hijerarhijskih metoda grupe, odnosno klasteri, formiraju se po hijerarhiji tako da se u svakom sledećem koraku broj klastera razlikuje za jedinicu.

Postoje dva tipa hijerarhijskih metoda:

- metode udruživanja, kod kojih se objekti iterativno spajaju u grupe tako da se već formirane grupe proširuju novim objektima, prema specifičnostima izabranog kriterijuma, pri čemu nije moguć prelazak objekata iz jednom formirane grupe u neku drugu grupu. To znači da se iz iteracije u iteraciju povećava veličina grupa, a smanjuje njihov broj. Prilikom formiranja grupa kod metoda udruživanja kretanje je u smeru od grana stabla ka njegovom korenu (s leva na desno).
- metode deobe - za razliku od opisanog postupka hijerarhijskog udruživanja, postoje i hijerarhijski metodi deobe kod kojih se prelazi isti put, ali u suprotnom smeru. Hijerarhijska struktura formira se deobom, u smeru od korena ka granama stabla, pri čemu je dozvoljen prelaz objekata iz jedne grupe u drugu. Polazna grupa kod korena koja sadrži sve objekte prolazi kroz proces deobe sve dok se ne formiraju grupe sa po jednim objektom u svakoj grupi.

Hijerarhijska struktura objekata može se prikazati pomoću hijerarhijskog stabla. Uz hijerarhijsko stablo daje se i skala sa vrednostima mere rastojanja u svakom koraku iterativnog postupka. Takav grafički prikaz naziva se dendrogram. Na slici 2.8 prikazan je primer dendrograma dobijenog grupisanjem pet objekata u hijerarhijsku strukturu.



Slika 2.8. Grupisanje objekata u hijerarhijsko drvo

Polazne tačke u analizi grupisanja su mere sličnosti i razlika između objekata ili promenljivih. Rastojanje (razlika) je mera koja govori koliko su dva objekta udaljena, a sličnost koliko su blizu (Radojičić et al., 2001). Mere rastojanja su niske, a mere sličnosti visoke za bliske (slične) objekte. U dvodimenzionalnom prostoru geometrijski koncept analize grupisanja je veoma jednostavan: svaki objekat može se prikazati kao tačka, a mera sličnosti je udaljenost između dve tačke (x_{11}, x_{12}) i (x_{21}, x_{22}) , odnosno euklidsko rastojanje (engl. *simple euclidean distance*). Euklidsko rastojanje zasnovano je na Pitagorinoj teoremi: d_{12} je dužina hipotenuze pravouglog trougla (koja spaja objekte 1 i 2) u kojem su katete vrednosti dve promenljive (X_1 i X_2). U mnogim analizama koristi se kvadrat euklidskog rastojanja (engl. *squared euclidean distance*) d_{12}^2 :

$$d_{12}^2 = (x_{11} - x_{21})^2 + (x_{12} - x_{22})^2. \quad (2.7)$$

Što su dva objekta (1 i 2) sličnija u odnosu na dve posmatrane promenljive X_1 i X_2 , vrednost d_{12}^2 je manja.

Iako nije moguće fizički prikazati više od tri promenljive u koordinatnom sistemu, za p promenljivih, kvadrat Euklidskog rastojanja između r -tog i s -tog objekta je (Pecina, 2006):

$$d_{rs}^2 = \sum_{j=1}^p (x_{rj} - x_{sj})^2, \quad (2.8)$$

gde je x_{rj} vrednost j -te promenljive za r -ti objekat, x_{sj} je vrednost j -te promenljive za s -ti objekat.

Mera rastojanja d_{rs}^2 predstavlja opšti element $(n \times n)$ matrice kvadrata euklidskih rastojanja. Matrica rastojanja formira se na osnovu n redova date matrice podataka $(n \times p)$ prikazane u tabeli 2.9. Bez obzira na definiciju rastojanja, matrica rastojanja predstavlja osnovu analize grupisanja kao metode multivarijacione analize koja je orijentisana ka redovima matrice podataka.

Prema načinu merenja sličnosti ili razlike između grupa razlikuju se sledeće metode grupisanja (Pecina, 2006):

1. metoda centroida - svaku grupu predstavlja prosečni objekat odnosno centroid, a udaljenost između klastera je euklidsko rastojanje ili kvadrat euklidskog rastojanja između njihovih centroida;
2. pojedinačna povezanost ili metoda najbližeg suseda (engl. *Single Linkage or the Nearest Neighbour Method*) - minimalna udaljenost između svih mogućih parova objekata u dva klastera;

3. potpuna povezanost ili metoda najdaljeg suseda (engl. *Complete Linkage or the Farthest Neighbor Method*) - maksimalna udaljenost između svih mogućih parova objekata u dva klastera;
4. prosečna povezanost (engl. *Average Linkage*) - prosečna udaljenost između svih mogućih parova objekata u dva klastera;
5. Ward-ova metoda - jedina ne računa udaljenost između klastera već maksimizira homogenost unutar njih. Merilo te homogenosti je suma kvadrata unutar klastera; engl. *error sum of squares*, ESS). U početku je svaki objekat predstavljen jednim klasterom tako da je u svim klasterima ESS jednako nuli. U sledećem koraku, dva objekta iz svih mogućih kombinacija, spajaju se u jedan klaster sa najmanjom ESS pa je broj klastera za jedan manji od broja objekata. Ova metoda manje je osetljiva na prisustvo nestandardnih vrednosti (*outliers-a*) u odnosu na metod pojedinačne i potpune povezanosti.

Za razliku od hijerarhijske, u nehijerarhijskoj klaster analizi (takođe poznatoj kao metoda k -sredina (engl. *k - Means Clustering Method*) broj klastera (k) i njihovi centriodi moraju biti poznati pre analize (Pecina, 2006). Početni klasteri formiraju se uklapanjem svih preostalih $n - k$ objekata najbližem centroidu. Rešenje ovoga tipa analize veoma zavisi od pravilnog izbora centroida u početnoj fazi. U primeni nehijerarhijskih metoda grupisanja treba voditi računa da su ove metode osetljive na prisustvo nestandardnih vrednosti.

U mnogim statističkim procedurama određen broj odluka mora biti donet pre početka sprovođenja analize. Kod analize grupisanja posebno je važno da se odgovori na sledeća pitanja:

- Koje će promenljive poslužiti kao osnova za formiranje grupa (klastera)?
- Kako će se odrediti rastojanje između objekata?
- Koji će se kriterijumi koristiti za spajanje objekata u klaster?

Izbor promenljivih koje će se uključiti u analizu veoma je važan jer u klaster analizi izabrane promenljive određuju karakteristike na osnovu kojih se kasnije vrši identifikacija grupa. Ako se ne uzmu u obzir bitne promenljive može se desiti da analiza ne da dobre rezultate.

2.5. Geostatistika

Geostatistika je oblast statistike u kojoj se analiziraju i/ili interpretiraju prostorno i vremenski zavisne promenljive. Upotreba geostatistike u prostornim analizama i studijama pokriva širok spektar aplikacija - od primene interpolacijskih metoda u cilju izrade tematskih prikaza i karata, preko optimizacije uzorkovanja na terenu pa do prostornog modeliranja i simulacija (Benka, 2003). Na sve veću primenu geostatistike uticala je i pojava velikog broja softverskih paketa i modula koji podržavaju ovu vrstu metoda.

2.5.1. Pojam regionalizovane promenljive

Za razliku od klasične statistike u geostatistici nije važna samo vrednost promenljive već i njen položaj u prostoru. Iz tog razloga uveden je pojam regionalizovane promenljive. Kako ove promenljive imaju prostorni kontinuitet one nisu u potpunosti rezultat slučajnih procesa, ali se ne mogu u celosti opisati ni determinističkom funkcijom. Može se reći da karakteristike regionalizovanih promenljivih leže negde između determinističkih i slučajnih procesa.

Iako su regionalizovane promenljive kontinuirane u prostoru i/ili vremenu, njihove vrednosti nisu poznate u celom prostoru već samo na uzorkovanim lokacijama. Potrebno je što tačnije utvrditi kakvo je prostorno pružanje (raspodela) posmatrane promenljive u jednoj, dve ili tri dimenzije. Vrednosti promenljivih na nepoznatim lokacijama procenjuju se na osnovu tačkastih merenja na konačnom broju ispitanih lokacija.

2.5.2. Variogram; modeli variograma

Variogram (2γ) je jedan od osnovnih geostatističkih alata. Koristi se za određivanje ponašanja odabrane promenljive u prostoru, odnosno definisanje prostorne zavisnosti (Malvić i Gaćeša, 2006). U analizi podataka pomoću variograma u prvoj fazi računa se eksperimentalni variogram, a u drugoj fazi traži se odgovarajući teorijski model. Pored variograma često se koristi i semivariogram (γ) koji se dobija kada se obe strane variogramske jednačine podele sa dva. Variogram je definisan izrazom:

$$2\gamma(h) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n [z(\mathbf{u}_i) - z(\mathbf{u}_i + h)]^2, \quad (2.9)$$

pri čemu je:

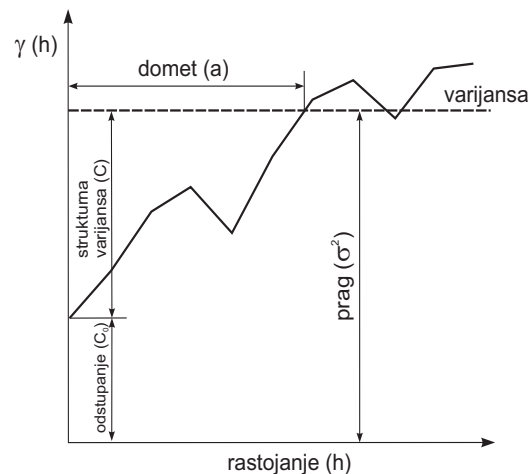
- n - broj parova podataka na međusobnom rastojanju h
- $z(\mathbf{u}_i)$ - vrednost promenljive z na lokaciji \mathbf{u}_i čije su koordinate x_i i y_i
- $z(\mathbf{u}_i + h)$ - vrednosti promenljive na lokaciji udaljenoj za rastojanje h od početne lokacije \mathbf{u}_i .

Variogram prikazuje strukturu slučajnog polja koje može zavisiti samo od rastojanja između mernih tačaka i razlika vrednosti među njima. Kada se izračunava eksperimentalni variogram prvo se određuje korak („distance”), odnosno rastojanje između tačaka, a zatim se izdvajaju svi parovi tačaka koji imaju zadato međusobno rastojanje h . Vrednost variograma za rastojanje h dobija se prema izrazu (2.9). Povećavanjem koraka zadaju se nova rastojanja i računski postupak ponavlja za svaki novi korak.

Kako se ne analiziraju same merene vrednosti nego njihove razlike, na ovaj način se povećava broj podataka za variogram: za n merenja postoji $n \cdot \frac{n-1}{2}$ parova (Andričević, 2006). Oblik eksperimentalnog variograma zavisi od podele u klase i služi za određivanje teorijskog modela variograma.

Važni parametri variograma su sledeće veličine (Malvić i Gaćeša, 2006):

- odstupanje (*nugget*)
- prag (*sill*)
- domet (*range*)
- udaljenost (*distance*)



Slika 2.9. Eksperimentalni variogram

Odstupanje (C_0) označava diskontinuitet u odnosu na koordinatni početak, odnosno pojavu kada variogramska kriva seče Y osu u nekoj pozitivnoj vrednosti. Drugim rečima, to je vrednost variograma na nultoj udaljenosti ($h = 0$). Veličina (C_0) u sebi sadrži dve komponente: prva je standardna greška merenja, a druga je povezana sa mikro varijacijama analizirane veličine.

Prag (σ^2) odgovara vrednosti stvarne varijanse podataka. Ukupna vrednost praga jednaka je zbiru vrednosti odstupanja i strukturne varijanse: $\sigma^2 = C_0 + C$. Posle dostizanja praga (ako ga dostiže) variogramska kriva u najvećem broju slučajeva prestaje

pravilno da raste i nastavlja da osciluje oko njega. Može se reći i da prag predstavlja vrednost variograma za velika rastojanja $\gamma(\infty)$.

Domet (a) je horizontalno rastojanje na kojem variogram prvi put preseca prag. Na tom rastojanju variogram dobija konstantnu vrednost što znači da za veća rastojanja više ne postoji prostorna zavisnost podataka (kovarijansa je = 0).

Udaljenost ili korak (h), odnosi se na udaljenost između promenljivih to jest mernih tačaka. To je vrednost na kojoj se međusobno upoređuju podaci u odabranom smeru variograma. Svaka udaljenost čini jednu klasu. Često se uz udaljenost dodeljuje i tolerancija u iznosu od 1/2 vrednosti udaljenosti h . Na taj način se proširuje interval pojedine klase i povećava broj ulaznih podataka.

Teorijski model variograma je matematički definisana kriva koja se najbolje poklapa sa eksperimentalnim variogramom. Parametri teorijskog modela variograma koriste se pri rešavanju jednačine kriginga i zato je važno da poklapanje teorijskog i eksperimentalnog variograma bude što bolje. Modeli variograma međusobno se razlikuju po obliku krive i prema njenom ponašanju u blizini koordinatnog početka, a među najčešće korišćenim su sferni, eksponencijalni, Gausov i linearni model (Slika 2.10).

Sferni model:

$$\begin{aligned} \gamma(h) &= C_0 + C \left[\frac{3}{2} \frac{h}{a} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right] & 0 < h \leq a \\ \gamma(h) &= C_0 + C & h > a \end{aligned} \quad (2.10)$$

gde je C_0 odstupanje, C strukturna varijansa podataka, a a domet. Objašnjenja za navedene parametre data su u prethodnom delu teksta. Ovaj model primenjuje se kad variogramska kriva raste veoma brzo prema pragu, što bi odgovaralo velikim razlikama u vrednostima podataka na malim rastojanjima, i u slučajevima kada postoje visoke ekstremne vrednosti.

Eksponencijalni model:

$$\gamma(h) = C_0 + C \left[1 - \exp \left(-\frac{h}{a} \right) \right]. \quad (2.11)$$

Koristi se kada kriva postepeno raste prema pragu, uz veći domet. Primenuje se na skupu kod kojeg vrednosti podataka postepeno variraju, a ekstremne vrednosti nisu tako visoke u odnosu na vrednosti u preostalom delu skupa.

Gausov model:

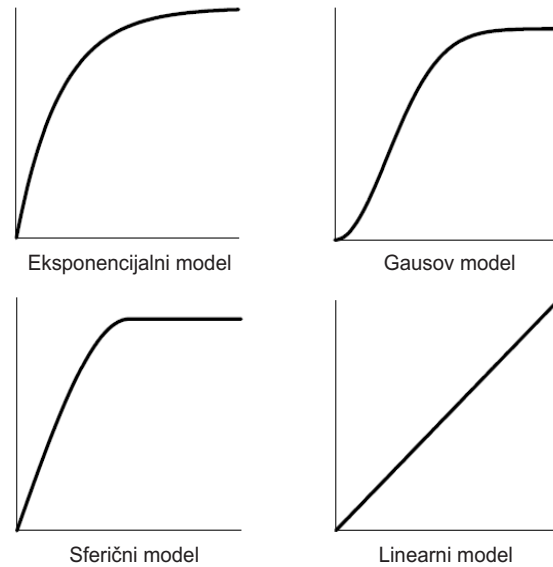
$$\gamma(h) = C_0 + C \left[1 - \exp \left(-\frac{h^2}{a^2} \right) \right] \quad (2.12)$$

Primenljiv je na ujednačen skup sa malim varijacijama podataka i kada je raspodela podataka najbliža normalnoj raspodeli.

Linearni model:

$$\gamma(h) = C(h) \quad (2.13)$$

Primenjuje se kada vrednosti podataka postepeno rastu sa povećanjem rastojanja h . Varijacije nisu toliko male kao kod Gausovog modela, ali u proseku jesu postepene.



Slika 2.10. Najčešće korišćeni teorijski modeli variograma

2.5.3. Interpolacijska metoda kriginga

Osnovna ideja geostatistike je korišćenje prostorne korelacije pri analizi prostornih veličina u cilju poboljšanja prostornog predviđanja ili interpolacije (Bajat i Blagojević, 2007). Prema konceptu prostornog kontinuiteta u geostatistici važi da su, u proseku, izmereni podaci neke pojave (promenljive) koji su prostorno bliži, sličniji nego podaci dobijeni sa udaljenijih lokacija. Postoji veliki broj interpolacijskih metoda koje se koriste kako u geostatistici tako i u drugim naukama i tehničkim disciplinama. Interpolacijskim metodama procenjuju se vrednosti promenljive u tačkama zadatog skupa podataka. Glavni kriterijum pri odabiru interpolacijske metode je da se njenom primenom dobija najmanja moguća greška procene. Procenjene vrednosti mogu se odrediti postupkom unakrsnog vrednovanja (engl. *cross validation*): u prvom koraku izostavlja se jedan ulazni podatak i zatim se na osnovu ostalih poznatih podataka izračunava odnosno procenjuje vrednost u izostavljenoj tački. Razlika između stvarne (izmerene) vrednosti i procenjene vrednosti zove se rezidual i ta vrednost se kvadrira. Izostavljeni podatak se zatim vraća u ulazni skup podataka i postupak ponavlja za svih n tačaka u skupu. Greška procene dobija se kada se kvadrirane razlike sumiraju i podele sa brojem merenja (Andričević, 2006):

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (z_{mereno} - z_{procenjeno})_i^2. \quad (2.14)$$

Kriging metoda dobila je ime po južnoafričkom rudarskom inženjeru Danielu Gerhardusu Krige-u koji je izučavao najoptimalnije metode procena rudnih nalazišta 50-tih godina prošlog veka. Njegova istraživanja produbio je i teorijski nadogradio francuski naučnik Georges Matheron koji se smatra utemeljivačem geostatistike.

U matematičkom pogledu metoda kriginga veoma je slična regresionoj analizi, jer su obe metode zasnovane na prostornoj korelaciji podataka. Za kriging se često vezuje skraćenica B.L.U.E. (engl. *Best Linear Unbiased Estimator*) koja označava najbolju linearnu nepristrasnu ocenu (Bajat i Blagojević, 2007; Malvić, 2008). Ocena je linearna jer u jednačinama figurišu linearne kombinacije merenih podataka, najbolja je zbog nastojanja da se minimizira varijansa razlike između stvarnih i procenjenih vrednosti, a nepristrasna ako nema spoljnih uticaja na promenljive i ako je zbir svih težinskih koeficijenata jednak jedinici.

2.5.4. Obični Kriging

Kriging metodom procenjuju se vrednosti regionalizovane promenljive koja je raspoređena u prostoru na nekom konačnom broju lokacija. Vrednosti promenljive definišu se kao:

$$Z_i = Z(x_i) \quad i = 1 \dots n; \quad (2.15)$$

gde je x_i tačka u kojoj je izmerena vrednost regionalizovane promenljive.

Pored vrednosti promenljive u poznatim tačkama, potrebno je i da se poznaju rastojanja između poznatih i nepoznatih tačaka za koje se radi procena. Rezultat kriging metode je kartografski prikaz odnosno grafički model prostornog rasporeda podataka. Postoji nekoliko tehnika metode kriginga koje se međusobno razlikuju prema obliku matrice jednačine, odnosno prema području i vrsti podataka na koje se primenjuju (jednostavni kriging, obični kriging (engl. *Ordinary Kriging*), univerzalni kriging, indikatorski kriging, disjunktivni kriging).

Vrednost procenjene promenljive opisuje se na sledeći način:

$$Z_k = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot Z_i \quad (2.16)$$

gde je:

λ_i - težinski koeficijent i -tog podatka

Z_i - okolne poznate vrednosti

Z_k - vrednost procenjena krigingom

n - broj okolnih tačaka u kojima su poznate vrednosti promenljive.

U sledećem koraku treba proceniti odgovarajuće težinske koeficijente λ_i , kao i same vrednosti Z_k . Da bi se do tih vrednosti došlo, potrebno je rešiti sistem linearnih jednačina kriginga. Algoritam kriging metode proračunava procenjene vrednosti na osnovu variograma koji ulazi u matricu kriginga. Matrična jednačina kriginga glasi (Malvić, 2005):

$$[W] \cdot [\lambda] = [B] \quad (2.17)$$

$$\begin{bmatrix} \gamma(Z_1 - Z_1) & \gamma(Z_1 - Z_2) & \dots & \gamma(Z_1 - Z_n) & 1 \\ \gamma(Z_2 - Z_1) & \gamma(Z_2 - Z_2) & \dots & \gamma(Z_2 - Z_n) & 1 \\ & & & & 1 \\ \gamma(Z_n - Z_1) & \gamma(Z_n - Z_2) & \dots & \gamma(Z_n - Z_n) & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \\ \lambda_n \\ \mu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma(x_1 - x) \\ \gamma(x_2 - x) \\ \\ \gamma(x_n - x) \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

gde su:

$\gamma(Z_i - Z_1), \gamma(Z_i - Z_2), \dots, \gamma(Z_i - Z_n)$ - vrednosti variograma zavisne od rastojanja između poznatih tačaka

$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ - težinski koeficijenti

$\gamma(x_i - x_1), \gamma(x_i - x_2), \dots, \gamma(x_i - x_n)$ - vrednosti variograma zavisne od rastojanja između tačke koja se procenjuje i okolnih poznatih tačaka

μ - Lagranžov multiplikator

Lagranžovim faktorom minimizira se iznos varijanse kriginga, odnosno dobija se:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = 1. \quad (2.19)$$

Prethodna matrična jednačina izražena vrednostima variograma može se preko varijansi prikazati na sledeći način:

$$\begin{bmatrix} C(Z_1, Z_1) & C(Z_1, Z_2) & C(Z_1, Z_n) & 1 \\ C(Z_2, Z_1) & & & \\ & & & 1 \\ C(Z_n, Z_1) & & C(Z_n, Z_n) & 1 \\ 1 & & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_n \\ \mu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C(Z_1, Z_k) \\ C(Z_2, Z_k) \\ \\ C(Z_n, Z_k) \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

2.5.5. Prostorna analiza podataka pomoću GIS tehnologije

GIS računarski sistem (engl. *Geographic Information System*) je softver za prikupljanje, obradu, analizu i vizuelizaciju podataka zasnovanih na prostornoj raspodeli. Grafički deo GIS-a omogućuje unos, obradu i prikaz podataka o pojavama predstavljenim pomoću odgovarajućih prostornih elemenata - tačaka, linija ili poligona. Pojava se može predstaviti tačkom ukoliko je pokrivena površina mnogo manja od površine celog područja, a svaka tačka je definisana parom prostornih koordinata (x, y) .

Određivanje položaja date tačke na osnovu geografskih koordinata naziva se geokodiranje (Bajat and Blagojević, 2007). Koordinate karakterističnih tačaka mogu se odrediti putem globalnog pozicionog sistema (GPS-a). Pomoću GPS prijemnika primaju se signali sa više navigacionih satelita i na osnovu njih se određuje trenutna pozicija prijemnika. Tačnost određivanja pozicije može biti reda veličine m i zavisi od tipa prijemnika.

Radi lakše manipulacije, prostorni elementi mogu se razvrstati u grupe podataka. Prostorno raspoređeni podaci prikazuju se u formi digitalnih mapa kao niz različitih tematskih slojeva. Slojevi se u zavisnosti od situacije i sadržaja mogu učiniti vidljivim ili nevidljivim. Za izradu mapa koriste se različite interpolacijske metode.

U današnje vreme GIS tehnologija ima široku primenu: u hidrologiji, geofizici, pedologiji, meteorologiji, prostornom planiranju, praćenju saobraćaja, a naročito u ekologiji i analizi različitih uticaja na životnu sredinu.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Analize fizičko-hemijskih svojstava zemljišta, ukupnog i pristupačnog sadržaja metala u zemljištu i sadržaja metala u uzorcima istopljenog snega urađene su u Laboratoriji za zemljište i agroekologiju Odeljenja za soju i agroekologiju Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu. Laboratorija za zemljište i agroekologiju je akreditovana od strane Akreditacionog tela Republike Srbije (ATS), prema standardu *SRPS ISO/IEC 17025:2006* rešenjem broj *01-003*. Laboratorija poseduje i rešenja nadležnog Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije, između ostalog, i za ispitivanje fizičkih i hemijskih osobina zemljišta i ispitivanje opasnih i štetnih materija u zemljištu. Delatnosti svih radnih jedinica Instituta usaglašene su sa standardima: Sistem upravljanja kvalitetom *EN ISO 9001:2008 (BSI No. FM57423)* i Sistem upravljanja zaštitom životne sredine *ISO 14001:2004 (BSI No. 72243)*, oba sertifikovana od strane BSI (British standard Institution).

Aktivnosti radioaktivnog ^{210}Pb i ^{137}Cs u uzorcima zemljišta određene su metodom γ -spektroskopije u Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja Departmana za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Ova laboratorija akreditovana je kod Akreditacionog tela Republike Srbije pod akreditacionim brojem *01 - 167* u skladu sa standardom *SRPS ISO/IEC 17025:2006*.

Semi-kvantitativna analiza čestica u uzorcima istopljenog snega urađena je na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu, merenja veličine čestica istih uzoraka na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, a ispitivanje difraktograma praha za uzorke zemljišta na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

3.1. Ispitivano područje - odabir mesta uzorkovanja

Novi Sad je po broju stanovnika drugi najveći grad u Srbiji posle Beograda. Smešten je u južnom delu Panonske ravnice ($45^{\circ} 15' 0''$ N; $19^{\circ} 50' 0''$ E) na obalama Dunava i Malog bačkog kanala i na severnim obroncima Fruške gore na nadmorskoj visini 72 – 80 m sa bačke strane i 250 – 350 m sa sremske strane. Ispitivano gradsko područje u celosti se nalazi na geološkoj podlozi aluvijalnih nanosa iz najmlađeg geološkog perioda holocena. Nanose sačinjavaju holoceni peščani sprudovi i peskovite gline, kao i holoceni mulj i pesak. Prema bazi podataka World reference base for soil resources (IUSS, 2006), lokalni tip zemljišta

je fluvisol. Klima u Novom Sadu je umereno kontinentalna sa prosečnom temperaturom tokom godine od $11,1^{\circ}\text{C}$. Godišnje u proseku padne oko 600 mm padavina, a broj dana sa padavinama je 122. Srednja temperatura u januaru iznosi 1°C , a u julu $21,6^{\circ}\text{C}$. Vetar je pretežno jugoistočni.

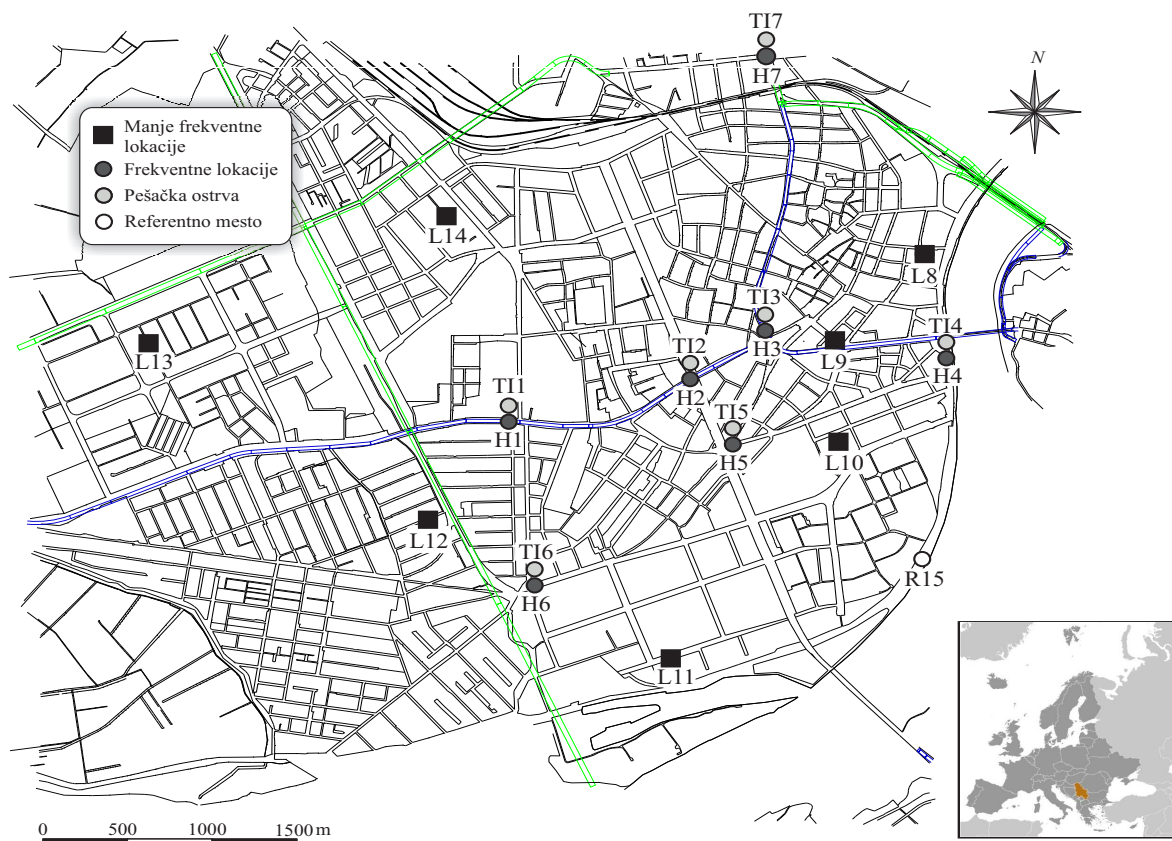
Novi Sad je administrativni i ekonomski centar Vojvodine, najplodnije poljoprivredne regije u Srbiji. Zbog političke situacije, ekonomskih sankcija i lošeg poslovanja tokom 90-tih godina prošlog veka, došlo je do propadanja nekoliko velikih industrijskih kombinata. Industrijske zone pretežno su bile locirane na periferiji u severnim, severoistočnim i severozapadnim delovima grada. Praktično jedini preostali industrijski gigant je rafinerija nafte koja se nalazi 3 km severoistočno od centra grada, zajedno sa termoelektranom - toplanom. U kompleksu rafinerije nalaze se proizvodni pogoni i rezervoari za sirovu naftu i naftne proizvode (uglavnom benzin i dizel gorivo). Na osnovu navedenih podataka može se smatrati da su glavni izvori zagađujućih materija u gradu Novom Sadu transportna sredstva (izduvni gasovi vozila), prerada nafte i sagorevanje goriva za individualno grejanje u pojedinim delovima grada. Najveća koncentracija zagađujućih materija očekuje se u blizini strateški važnih saobraćajnica i puteva sa velikom gustinom saobraćaja. Istraživanja koja su prezentovana u ovom radu fokusirana su na gradsko područje Novog Sada. Za uzorkovanje snega odabrano je četrnaest raskrsnica, a uzorci zemljišta prikupljeni sa 121 lokacije u blizini puteva na užem gradskom području.

3.2. Sakupljanje i priprema uzoraka

3.2.1. Uzorci istopljenog snega

Uzorci snega sakupljeni su sa 15 lokacija (uključujući jedno referentno mesto) u Novom Sadu od 18. do 22. decembra 2009. godine. Sneg je sa prekidima padao od 15. do 23. decembra, a zahvaljujući hladnom vremenu, sa temperaturama vazduha u intervalu od $-10,8^{\circ}\text{C}$ do $-2,5^{\circ}\text{C}$ snežni pokrivač se zadržao 10 dana. Debljina pokrivača bila je od 18 do 25 cm . Mesta na kojima su sakupljeni uzorci prikazana su na mapi na slici 3.1.

Lokacije sa većom gustinom saobraćaja označene su sa „H” (*high traffic*), dok lokacije sa manjom gustinom saobraćaja imaju oznaku „L” (*low traffic*). Procenjena gustina saobraćaja za frekventne puteve, u poslednjih 5 godina, bila je u intervalu 1200 - 2600 vozila po jednom satu u toku dana, dok je za manje frekventne taj broj iznosio od nekoliko stotina do 1000 vozila/h.



Slika 3.1. Mapa lokacija za uzorke snega na gradskom području Novog Sada

Ukupno je prikupljeno 35 uzoraka snega (+1 referentni). Od ukupnog broja, 21 uzorak uzet je sa zemljanih površina u neposrednoj blizini puteva na rastojanju 4 – 5 m od ivice puta, izuzev na pešačkim ostrvima gde su uzorci prikupljeni na manjem rastojanju (1 – 2 m). Direktno sa asfaltnih puteva sakupljeno je 14 uzoraka. Da bi se mogla sprovesti odgovarajuća merenja i analiza rezultata, uzorci su razvrstani u dve grupe:

- grupa 1: u ovoj grupi je 14 uzoraka sa zemljanih površina neposredno pored puteva, pri čemu je prvih sedam uzoraka sa frekventnih lokacija (H1 - H7), a preostalih sedam sa manje frekventnih lokacija (L8 - L14).
- grupa 2: drugu grupu čini ukupno 21 uzorak; sedam je sa zemljanih površina pešačkih ostrva na frekventnim lokacijama „TI” - *traffic islands* (TI1 - TI7), a četrnaest uzoraka prikupljeno je direktno sa asfaltnih površina frekventnih (H1P - H7P) i manje frekventnih lokacija (L8P - L14P).

Referentni uzorak (R15) uzet je na Dunavskom keju u manje naseljenom delu grada, na mestu koje je udaljeno od puteva i mogućih izvora zagađenja. Stoga se polazi od pretpostavke

da je referentno mesto podložno atmosferskim uticajima, ali da nije direktno izloženo antropogenim izvorima teških metala.

Uzorci su prikupljeni pomoću lopatice i pakovani u polietilenske vrećice. Lopatica je pre uzorkovanja tretirana azotnom kiselinom i isprana destilovanom vodom, a potom i dodatno očišćena u snegu da bi se izbegla kontaminacija samom kiselinom i moguća kontaminacija tokom transporta ili prethodnog uzorkovanja. Zapremina uzoraka snega koji su uzeti direktno sa asfaltnih puteva bila je od 1 – 2 ℓ, a za uzorke prikupljene sa zemljanih površina od 10 – 15 ℓ.

Izabrane lokacije nalaze se na raskrsnicama sledećih ulica:

FREKVENTNE LOKACIJE:

- H1 Futoška / Cara Dušana
- H2 Bulevar oslobođenja / Futoška
- H3 Uspenska / Jevrejska
- H4 Kej žrtava racije / Trg Neznanog junaka
- H5 Maksima Gorkog / Bulevar oslobođenja
- H6 Cara Dušana / Bulevar Cara Lazara
- H7 Temerinska / Partizanska

MANJE FREKVENTNE LOKACIJE

- L8 Dušana Vasiljeva / Episkopa Visariona
- L9 Modene / Ilije Ognjanovića
- L10 Lovćenska / Radnička
- L11 Bulevar despota Stefana (kod osnovne škole)
- L12 Romanijska (sredina ulice)
- L13 Braće Dronjak (kod vrtića)
- L14 Pasterova / Đorđa Joanovića

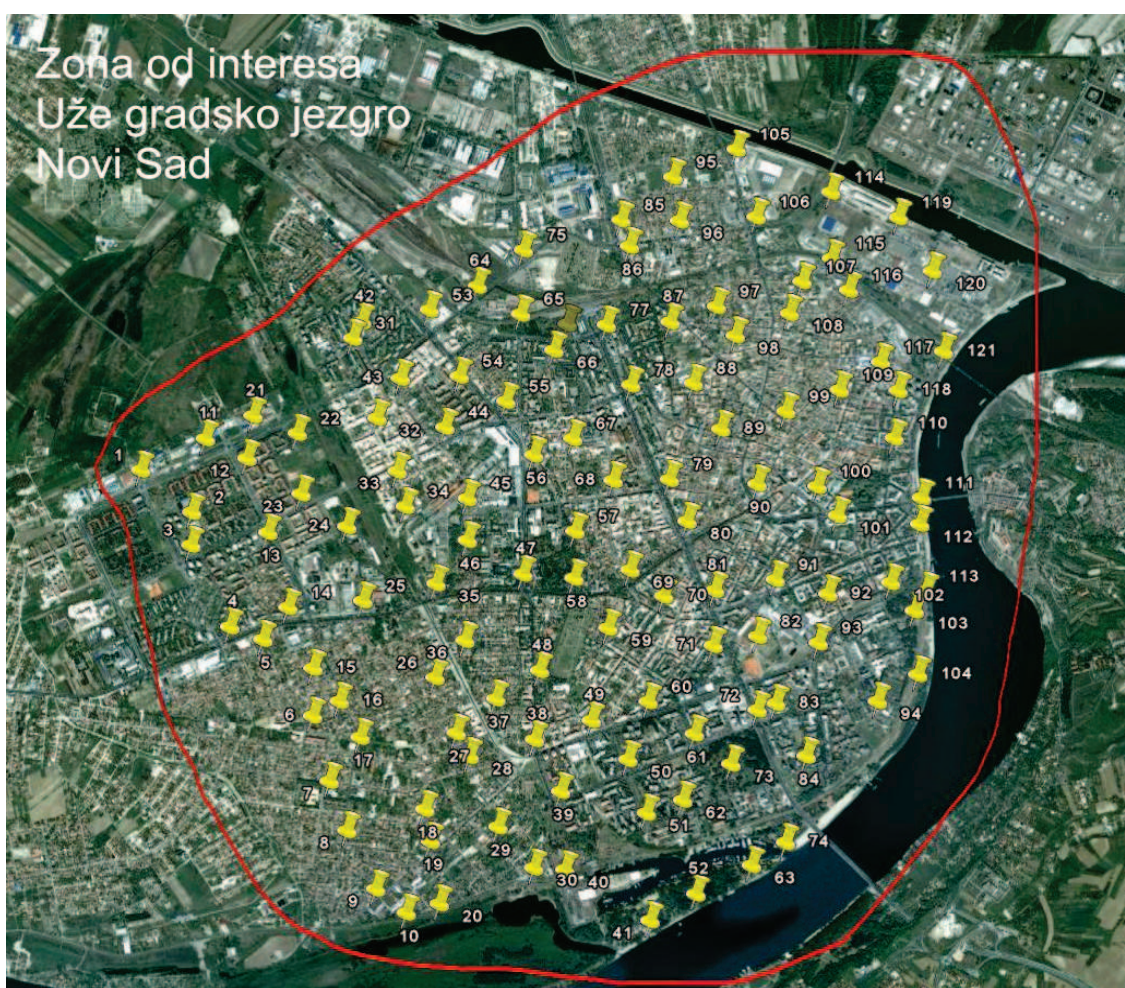
3.2.2. Uzorci zemljišta

U cilju određivanja distribucije ispitivanih teških metala i ispitivanja fizičko-hemijskih svojstava zemljišta na teritoriji grada Novog Sada, tokom meseca jula i avgusta 2010. godine prikupljen je 121 uzorak. Ispitivano gradsko područje obuhvatalo je površinu od 4 x 5 km koja je podeljena na mrežna polja veličine 400 x 400 m. Zemljište je uzorkovano u narušenom stanju agrohemijskom sondom iz površinskog sloja debljine 10 cm. U svakom polju uzeto je 12 – 15 subuzoraka sa površine 20 – 30 m², a reprezentativni uzorak dobijen je mešanjem odgovarajućih subuzoraka.

Za svaku lokaciju tačno mesto uzorkovanja označeno je koordinatama koje daje GPS (Global Position System). Koordinate su određene pomoću uređaja GARMIN Eltrex Venture sa sledećim parametrima:

- *Map projection:* Universal Transverse Mercator
- *UTM Specific Parameters:* Longitude Origin $E21^{\circ}$, Scale 0.9996, False Easting +500000 m False Northing 0 m
- *Zone Number:* 34
- *Datum:* WGS84

Lokacije na kojima su prikupljeni uzorci zemljišta prikazane su na slici 3.2, a GPS koordinate svih lokacija i fotografije nekih mesta uzorkovanja date su u Prilogu A.



Slika 3.2. Grafički prikaz lokacija uzorkovanog zemljišta gradskog područja Novog Sada;
broj lokacija: 121

Specifična aktivnost radionuklida cezijum-137 i „unsupported” olova-210 ispitana je za 35 izabranih uzoraka zemljišta sa gradskog područja Novog Sada i 5 uzoraka zemljišta u industrijskoj zoni u Somboru u neposrednoj blizini fabrike akumulatora. Uzorci zemljišta prikupljeni su već opisanim postupkom. Da bi se ispitala vertikalna distribucija radionuklida „unsupported” olova-210 i stabilnog olova u zemljištu, uzeta su još dva uzorka industrijskog zemljišta u Somboru na različitim dubinama: 0–2; 2–4; 4–6; 6–8; 8–10; 10–15 i 15–20 *cm*.

3.3. Analiza uzoraka istopljenog snega

Uzorci snega ostavljeni su da se polako otapaju na sobnoj temperaturi. Koncentracije metala i raspodela čestica po veličinama dobijeni su posle analize filtriranih uzoraka. Pri filtraciji je korišćen Blue Ribbon filter (Vathman) sa porama veličine 2–4 μm . Da bi se izbegli potencijalni problemi sa granicama detekcije, uzorci prikupljeni sa zemljanih površina pre analize su prekoncentrisani 50 puta. Prekoncentracija je urađena uparavanjem bez ključanja na temperaturi od približno 60 °C. Uzorci za semi- kvantitativnu analizu u obliku suve materije, dobijeni su sušenjem nataloženog ostatka na temperaturi od 90 °C u trajanju od 45 *min*.

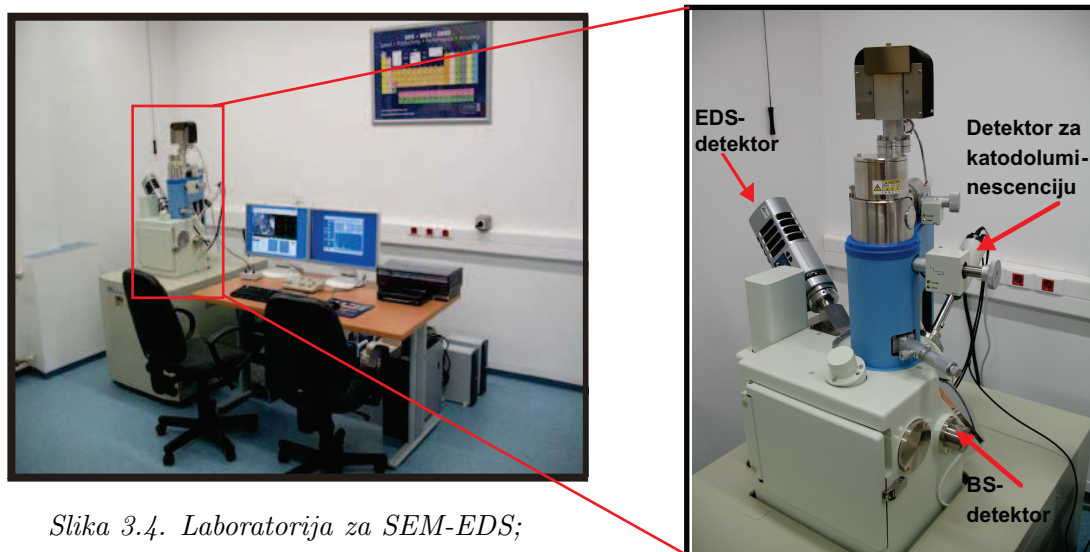
3.3.1. Semi- kvantitativna hemijska analiza čestica

SEM-EDS analiza za četiri uzorka istopljenog snega urađena je pomoću JEOL JSM-6601LV skenirajućeg elektronskog mikroskopa povezanog sa X-Max energijsko-disperzionim spektrometrom u cilju određivanja morfologije i hemijskog sastava uzoraka. Radi potreba SEM-EDS metode, odnosno neophodne provodljivosti, uzorci su napareni zlatom na neparivaču tipa BALTEC-SCD-005 (slika 3.3). Debljina naparenog sloja iznosila je 15 *nm*.

Slika 3.3. Neparivač tipa BALTEC-SCD-005 za neparivanje uzoraka zlatom i grafitom



Analize uzoraka rađene su na skenirajućem elektronskom mikroskopu u uslovima visokog vakuuma (slika 3.4). Snimci uzoraka dobijeni su pomoću detektora za povratno-rasejane (*backscattered*) elektrone (BSE) i detektora za sekundarne elektrone (SE). Kao izvor elektrona korišćeno je volframsko vlakno.



Slika 3.4. Laboratorija za SEM-EDS;
desno - detalj sa prikazanim detektorima

Hemijske analize urađene su na energijsko - disperzionom spektrometru tipa X - Max Large Area Analytical Silicon Drift (Oxford), uz upotrebu unutrašnjih standarda. Rađene su hemijske analize u tački i hemijske analize polja, a hemijski sastav prikazan je kao suma sadržaja oksida elemenata datih u masenim procentima i normalizovanih na 100 %. Granica detekcije sadržaja analiziranih elemenata je oko 0,1 masenih %, što znači da ukoliko neki element nije detektovan pri analizi, taj element može biti prisutan u uzorku, ali u koncentraciji ispod 0,1 masenih %. Ovom metodom nije moguće detektovati elemente sa rednim brojem 1 – 5 (od H do B).

3.3.2. Određivanje raspodele čestica po veličinama

Raspodela čestica po veličinama određena je posle prekoncentracije filtriranih uzoraka metodom difrakcije laserske svetlosti pomoću uređaja Malvern Mastersizer 2000 koji može da analizira čestice čija je veličina u intervalu 0,01 – 2000 μm . Uređaj registruje raspodelu intenziteta rasejane svetlosti na ispitivanim česticama pod različitim uglovima, a zatim se koristi analitički postupak za određivanje raspodele veličina čestica sferičnog oblika. Za svaki uzorak merenje i analiza ponovljeni su tri puta. Rezultati su predstavljeni kao relativni zapreminski udeo veličina čestica u intervalu od 0,02 do 200 μm , posle čega su preračunati na

procentualni udeo broja čestica. Uređaj je radio u sledećem režimu: brzina rotacije mešalice = 2500 *o/min*; ultrazvuk = isključen. Nakon merenja raspodele čestica po veličinama uzorci su konzervirani azotnom kiselinom do $\text{pH} < 2$ da bi se pripremili za dalje analize.

3.3.3. Određivanje sadržaja metala

Koncentracije metala (Al, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mn, Ni, Pb i Zn) u pripremljenim uzorcima istopljenog snega određene su metodom ICP - AES na uređaju Vista - Pro, Axial, Varian (slika 3.5). Merenje je rađeno direktno iz filtrata u skladu sa standardom US EPA method 200.7:2001. Uzorci u koje je dodana azotna kiselina (5% HNO_3) ostavljeni su da stoje preko noći, a pre analize isprani su sa bi-destilovanom vodom. Za proveru tačnosti primenjene metode (Quality assurance and quality control, QA/QC) korišćene su slepe probe i NIST standardni referentni materijal 1643e (Trace elements in water). Dobijene vrednosti su se kretale u intervalu od $\pm 10\%$ od sertifikovanih vrednosti. Granice detekcije ispitivanih metala bile su:

Element	Al	Ca	Cu	Fe	K	Na	Mn	Ni	Pb	Zn
$\mu\text{g}/\ell$	15	1	6	4	5	1,5	0,5	3	15	3

3.4. Analiza uzoraka zemljišta

Za 121 uzorak zemljišta sa gradskog područja Novog Sada određena su osnovna hemijska svojstva i analiziran ukupni i pristupačni sadržaj teških metala (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Ispitan je mehanički i mineraloški sastav zemljišta i urađena frakcionacija čestica zemljišta. Za jedan deo uzoraka gradskog zemljišta Novog Sada, kao i za nekoliko uzoraka industrijskog zemljišta u Somboru, izmerene su aktivnosti radionuklida cezijum - 137 i „unsupported” olova - 210 i ispitana distribucija stabilnog i radioaktivnog olova sa porastom dubine sloja zemljišta.

3.4.1. Određivanje osnovnih hemijskih svojstava zemljišta

Prikupljeni uzorci su prirodno osušeni na vazduhu na sobnoj temperaturi u trajanju od nekoliko dana, a zatim samleveni u mlinu za zemljište do veličine granula $< 2\text{mm}$, prema *SRPS/ISO 11464:2004*. Osnovna hemijska svojstva zemljišta određena su standardnim procedurama:

- pH - vrednost određena je u suspenziji zemljišta sa vodom (aktivna kiselost) i suspenziji zemljišta sa 1 mol/l KCl (supstituciona kiselost), potenciometrijski prema *ISO 10390:1994*;
- sadržaj kalcijum-karbonata CaCO_3 ispitan je volumetrijski pomoću Scheibler-ovog kalcimetra prema *ISO 10693:1995*;
- sadržaj humusa određen je modifikovanom metodom Tjurina na principu oksidacije organskog ugljenika zemljišta sa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ prema metodi *ISO 14235:1998*;
- lako pristupačni fosfor P_2O_5 određen je ekstrakcijom amonijum laktatom (validovana AL metoda po Egner-u i Riehm-u). Detekcija je urađena spektrofotometrijski pri talasnoj dužini od 830 nm na UV/VIS spektrofotometru Cary 3E Varian (JDPZ, 1966).

3.4.2. Mehanički sastav zemljišta

Za određivanje fizičkih osobina zemljišta primenjene su opšte prihvaćene metode Društva za proučavanje zemljišta Srbije (DPZS), odnosno njene Komisije za fiziku zemljišta. Mehanički sastav je određen pipet metodom sa pripremom uzoraka za analizu po međunarodnoj B metodi (Bošnjak, 1997). Zemljište je klasifikovano prema ISSS teksturnoj klasifikaciji (ISSS - International Society of Soil Science, World reference base for soil resources 2006).

3.4.3. Frakcionacija - razdvajanje čestica po veličinama

Granulometrijski sastav agregata zemljišta određen je metodom mokrog prosejavanja za četiri uzorka gradskog zemljišta Novog Sada, prema prilagođenoj metodi koju su koristili Cambardella and Elliot (1994) i Six et al., (1998). Pre početka mehaničkog razdvajanja frakcija, uzorci zemljišta su prosejani kroz sito prečnika 8 mm da bi se eliminisali krupniji organski ostaci. Prva faza bila je razdvajanje frakcija vodootpornih strukturnih agregata zemljišta potapanjem uzoraka zemljišta mase 100 g u dejonizovanoj vodi, a nakon toga su uzorci prosejavani kroz niz sita sledećih veličina:

$1000 \mu\text{m}$; $500 \mu\text{m}$; $250 \mu\text{m}$; $125 \mu\text{m}$; $50 \mu\text{m}$; $25 \mu\text{m}$.

Broj potapanja sita u dejonizovanoj vodi se postepeno smanjivao sa smanjenjem veličine frakcije i kretao se od 25 do 15. Izdvojene su sledeće frakcije zemljišta:

Frakcije	Veličina čestica	Agregati	Tekstura
1	$> 1000 \mu m$;	makroagregati	veoma krupan pesak
2	$500 - 1000 \mu m$;	mali mikroagregati	krupan pesak
3	$250 - 500 \mu m$;	mali mikroagregati	srednje krupan pesak
4	$125 - 250 \mu m$;	mikroagregati	sitan pesak
5	$50 - 125 \mu m$;	mikroagregati	vrlo sitan pesak
6	$23 - 50 \mu m$;	prah i glina	prah i glina
7	$< 25 \mu m$;	prah i glina	prah i glina

Pojedine veličine čestica (intervali krupnoće) predstavljene su procentualnim učešćem u ukupnoj masi agregata. U izdvojenim frakcijama zemljišta analiziran je ukupni sadržaj teških metala metodom ICP - AES kao što je opisano u poglavlju 3.4.5.

3.4.4. Identifikacija minerala zemljišta

Identifikacija minerala u frakciji prah + glina izvršena je pomoću difraktograma praha za uzorke 2/S - 7 i 62/S - 7. Uzorci su dobijeni kao što je opisano u poglavlju 3.4.3. Za snimanje difraktograma praha korišćen je uređaj Powderdiffractometer MZ IV, Rich Seifert & Co. Snimanje je obavljeno u intervalu uglova $2\theta = (5 - 60)^\circ$ sa korakom $0,02^\circ$ i ekspozicijom od 2 s.

3.4.5. Određivanje ukupnog i pristupačnog sadržaja metala

Za određivanje ukupnog sadržaja metala u zemljištu ($n = 121$) uzorci su pripremljeni pomoću mikrotalasne digestije: za razaranje su korišćeni azotna kiselina i vodonik peroksid u odnosu $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 5 : 1$; odnos uzorak zemljišta : digestivna smeša bio je $1 : 12$. Digestija sa višestepenim zagrevanjem do 180°C u trajanju od 55 min urađena je na aparatu Milestone Vario EL III. Koncentracije metala u razorenim uzorcima određene su metodom ICP - AES na uređaju Vista-Pro, Axial, Varian, u skladu sa standardom US EPA method 200.7:2001. U literaturi se često ukupni sadržaj metala određen na opisani način naziva pseudo ukupnim sadržajem jer smeša azotne kiseline i vodonik peroksida, kao ni smeša jakih mineralnih kiselina cHNO_3 i cHCl , ne rastvara silikate i silikatne komplekse. Za razaranje silikata zemljišta upotrebljava se HF kiselina.



Slika 3.5. Uređaj za atomsku emisionu spektroskopiju sa induktivno kuplovanom plazmom (Varian, Vista-Pro Axial)

Granice detekcije bile su:

Element	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
$\mu\text{g}/\ell$	1,5	2,5	5	5	5	1	5	5

Pristupačni sadržaj metala određen je ekstrakcijom sa $0,05 \text{ mol}/\ell$ EDTA $\text{pH} = 7,00$ prema EDTA proceduri BCR European Commission Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements CRM 484 Sewage sludge amended (terra rosa) soil, modifikovanoj prema Chomchoei et al., 2005 i Zemberyova et al., 2006. Iz pripremljenog uzorka sadržaj metala određen je metodom ICP - AES na uređaju Vista-Pro, Axial, Varian, (slika 3.5) prema standardu US EPA method 200.7:2001. Granica detekcije za Ni iznosila je $0,1 \text{ mg}/\text{kg}$, za As $0,01 \text{ mg}/\text{kg}$, a za sve ostale metale $0,5 \text{ mg}/\text{kg}$. Za proveru tačnosti primenjene metode, periodično je korišćen IRMM BCR referentni materijal CRM 484 (Sewage sludge amended (terra rosa) soil). Dobijene vrednosti kretale su se u opsegu od $\pm 10\%$ od sertifikovanih vrednosti.

3.4.6. Određivanje aktivnosti „unsupported” ^{210}Pb i ^{137}Cs

Uzorci osušenog i usitnjenog zemljišta pakovani su u plastične kontejnere cilindričnog oblika ($D = 69 \text{ mm}$; $H = 31 \text{ mm}$) sa zidovima debljine $0,7 \text{ mm}$ i ispitani metodom γ -spektroskopije. Za sva merenja punjena su dva kontejnera, a srednja masa uzorka bila

je 280 g. Kontejneri su hermetički zatvoreni i ostavljeni najmanje 4 nedelje u cilju postizanja ravnoteže između ^{222}Rn i jezgara potomaka. Srednje vreme merenja bilo je približno $70 \cdot 10^3 \text{ s}$. Za određivanje specifične aktivnosti radionuklida korišćen je niskofonski HPGe detektor, relativne efikasnosti 100% sa karbonskim prozorom i olovnom zaštitom debljine 16 cm (slika 3.6). Efikasnost detektora utvrđena je korišćenjem standardnih radioaktivnih materijala pozicioniranih u istu geometriju detekcije koja se koristi za merenja uzoraka. Za kalibraciju gama-spektroskopskog sistema korišćen je *IAEA - CU - 2006-03 World - wide open proficiency test* za određivanje γ -emitera u uzorcima zemljišta. Korekcija zbog efekta samo-apsorpcije nije bila neophodna zbog veoma sličnog sastava i približno jednake gustine uzoraka i referentnih materijala.



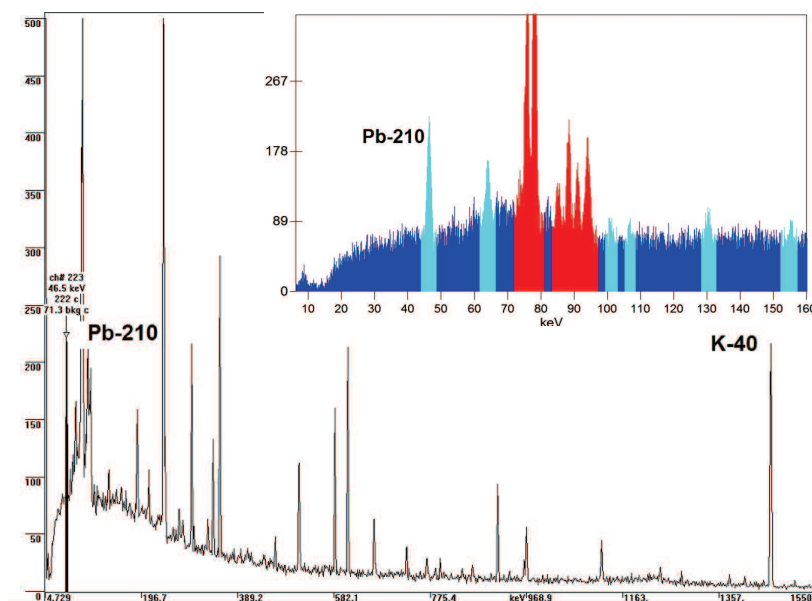
Slika 3.6. HPGe detektor relativne efikasnosti 100% sa karbonskim prozorom

U svim spektrima mogla se uočiti jasna gama linija ^{210}Pb od 46,5 keV (slika 3.7), pri čemu je intenzitet određen pomoću Genie Canberra softvera. Specifična aktivnost ^{210}Pb (u Bq/kg) određena je za sve uzorke zemljišta. Nekoliko najintenzivnijih gama linija ^{214}Pb i ^{214}Bi iskorišćene su da bi se izračunala aktivnost ovih radionuklida u svim merenim uzorcima. Uz pretpostavku da se pomenuta dva radionuklida i ^{210}Pb nalaze u ravnoteži, oduzimanjem srednje vrednosti aktivnosti ^{214}Pb i ^{214}Bi od izmerene vrednosti za koncentraciju ^{210}Pb , dobijen je doprinos ^{210}Pb koji potiče od deponovanja iz atmosfere, u engleskoj literaturi

često nazivan „unsupported” ili „excess” ^{210}Pb :

$$^{210}\text{Pb}_{ex} = ^{210}\text{Pb} - \frac{(^{214}\text{Bi} + ^{214}\text{Pb})}{2}.$$

U spektru je primećena i relativno slaba gama linija od 661,6 keV što ukazuje da je u svim uzorcima ^{137}Cs prisutan u merljivim koncentracijama.



Slika 3.7. Spektar γ -zračenja ^{210}Pb

3.5. Statistička obrada podataka

Parametri deskriptivne statistike za sve uzorke izračunati su u programu Microsoft Office Excel 2007. Prilikom obrade podataka za uzorke snega korišćena je neparametarska korelaciona analiza zbog manjeg broja uzoraka, odstupanja dobijenih rezultata od normalne raspodele i zbog činjenice da ja ta vrsta analize manje osetljiva na ekstremne vrednosti koje znatno odstupaju od ostalih rezultata merenja (engl. *outliers*). Za uzorke zemljišta računati su Pirsonovi koeficijenti korelacije i primenjene metode multivarijacione statističke analize. Korelaciona analiza i postupci klaster analize (CA) i analize glavnih komponentata (PCA) sprovedeni su u programu Statistica 10 software package (StatSoft, 2012). Konturne mape koncentracija ispitivanih metala dobijene su pomoću programa ArcView 9.3 (ESRI, 2012) i Quantum GIS 1.7.0 (QGIS), a korišćena je interpolacijska metoda običnog kriginga.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Uzorci istopljenog snega sa puteva i pešačkih ostrva

Uzorci snega prikupljeni direktno sa asfaltnih puteva i pešačkih ostrva na raskrscinama u Novom Sadu, analizirani su na sadržaj teških metala metodom ICP - AES. U cilju identifikacije izvora zagađenja primenjene su metode deskriptivne statistike i multivarijacione statističke analize. Urađena je i semi-kvantitativna analiza čestica pomoću SEM-EDS mikroskopa.

4.1.1. Semi-kvantitativna analiza čestica

U cilju određivanja morfologije čestica i ispitivanja hemijskog sastava snega pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa energijsko-disperzionim spektrometrom analizirana su 4 uzorka snega:

- H1P - Futoška ulica - uzorak snega sa asfaltnog puta;
- T7 - Temerinska/Partizanska ulica - uzorak snega sa zemljane površine pešačkog ostrva;
- L9 - Ulica Modene - uzorak snega sa zemljane površine u neposrednoj blizini puta;
- L11P - Bulevar Despota Stefana - uzorak snega sa asfaltnog puta.

Ukupno je analizirano 186 čestica u suvoj materiji filtriranih uzoraka. Kako je pri filtraciji korišćen filter sa porama veličine $2-4 \mu m$, analizom su obuhvaćene samo čestice veće od $2 \mu m$. Dobijeni su snimci za povratno-rasejane (engl. *backscattered*) elektrone (BSE) i sekundarne elektrone (SE) malog i srednjeg uvećanja (do $11 \cdot 10^3 \times$). Hemijski sastav prikazan je kao suma sadržaja oksida elemenata datih u masenim procentima i normalizovanih na 100% (tabele 4.1 i 4.2). S obzirom na to, kao i na činjenicu da su snimanja i ispitivanja sastava rađena na uzorcima neravnih površina, izvršene analize mogu se tretirati kao semi-kvantitativne.

Iako je sneg prukupljan na lokacijama koje se međusobno razlikuju po gustini saobraćaja (lokacije broj 1 i broj 20 su više frekventne, a broj 25 i 28 manje frekventne prema broju

vozila) i tipu uzorka (sneg prikupljen sa zemljane površine ili direktno sa asfaltnog puta), među ispitanim uzorcima nisu uočene značajne razlike. Na slikama 4.1 i 4.2 vidi se morfologija nekih tipičnih čestica, a u tabelama 4.1 i 4.2 dat je odgovarajući hemijski sastav dobijen pomoću EDS analize.

Najveći broj čestica u uzorcima čine kvarc, alkalni feldspati (K alumosilikati) i plagioklasi (Na-Ca alumosilikati - slika 4.1 a-c). Ređe se javljaju liskuni (biotit - slika 4.1 d) i muskovit), zatim minerali iz grupe karbonata (kalcit - slika 4.2 a), dolomit, siderit, kao i minerali iz grupe piroksena i amfibola (Ca-Mg-Fe silikati sa ili bez Al - slika 4.1 e) i f). U ispitanim uzorcima uočene su i sferične čestice (porozne ili homogene) koje potiču od nepotpunog sagorevanja goriva. Porozne (ugljenične) čestice posledica su nepotpunog sagorevanja tečnog goriva, a homogene odnosno kompaktne čestice (uglavnom silicijumske) nastaju pri nepotpunom sagorevanju čvrstih goriva (pretežno uglja). Sve ove čestice našle su se u uzorcima usled toga što sneg prilikom padanja efikasno prikuplja i zadržava prašinu iz vazduha, a uzorci mogu biti i naknadno kontaminirani prilikom resuspenzije čestica sa tla. Neke od čestica mogu biti i prirodnog i antropogenog porekla, ali se razlikuju po morfologiji: na primer metalni oksidi koji se emituju iz metalurških postrojenja imaju sferični oblik, dok su oksidi sadžani prirodno u Zemljinoj kori nepravilnog oblika. Sadržaji teških elemenata poput bakra i olova javljaju se u nekim mineralnim fazama u povišenim količinama (oko 1%), na primer u alkalnim feldspatima. Kao što je već rečeno, ovi sadržaji su samo semi- kvantitativni, a za kvantitivne sadržaje bila bi neophodna analiza poliranih uzoraka.

Hemijski sastav čestične materije u atmosferi, u vodenim tokovima nakon padavina (kiša, sneg) ili u sedimentima i prašini nataloženoj na različitim površinama, predmet je istraživanja u mnogim studijama. Pregledom literature može se videti da su i drugi istraživači došli do sličnih rezultata u ispitivanjima morfologije i sastava snega i čestica prašine. Ispitujući čestičnu materiju u vazduhu u Buenos Airesu, Argentina, Bogo et al., (2003) posmatrali su čestice veličine nekoliko stotina *nm* od kojih su mnoge bile približno sferičnog oblika. Za neke od njih, SEM-EDS analiza je ukazala na prisustvo Al, Si, Na, K, O, Fe, zatim ugljenika (C). Izvor ovih čestica bila je pretežno prašina podignuta sa tla, sastavljena uglavnom od alumo-silikata. Acosta et al., (2011) ispitivali su sadržaj teških metala u 7 različitih frakcija čestica prašine u uzorcima koji su prikupljeni direktno sa asfaltnih površina u gradu Mursija, Španija. SEM-EDX analizom utvrđeno je prisustvo karbonata (kalcita i dolomita) i manji sadržaj kvarca, liskuna i feldspata. Sansalone i Ying (2008) u istraživanju sprovedenom u gradu Baton Ruž u Lujzijani, Sjedinjene Američke Države, registrovali su pikove najvećeg intenziteta za Al i Si u sediment frakciji (talog posle kiše), što ukazuje na prisustvo Al-silikata. Veličina čestica ove frakcije bila je $> 75\mu m$. Ispitivanja hemijskog sastava snega

u planinskim predelima u Aziji radili su Dong et al., (2014) (Kilijan planine, Kina) i Cong et al., (2009) (Mont Everest). Dong et al., (2014) su analizirali čestice dijametra većeg od $0,8 \mu m$ među kojima su, pored kalcijum sulfata i alumosilikata pronašli i ugljenične čestice. Cong et al., (2009) su klasifikovali ispitane čestice dimenzija $> 0,4 \mu m$ iz dubljih slojeva snega (1,85 m) u nekoliko grupa: čađ (agregati sferičnih čestica); alumosilikati; leteći pepeo (sferične čestice ($< 1 \mu m$); kalcijum sulfat; Ca/Mg karbonati (1 – 10 μm); metalni oksidi i biološki materijal. Na ovim lokacijama koje su udaljene od izvora zagađenja detektovane su i čestice antropogenog porekla, čime je još jednom potvrđeno da se zagađujuće materije atmosferskim transportom mogu prenositi na veće udaljenosti i putem vlažne ili suve depozicije dospeti na površinu tla.

Tabela 4.1. Hemijski sastav nekih čestica sa slike 4.1 u filtriranim uzorcima istopljenog snega; suva materija

Kvarc (Slika 4.1 a)

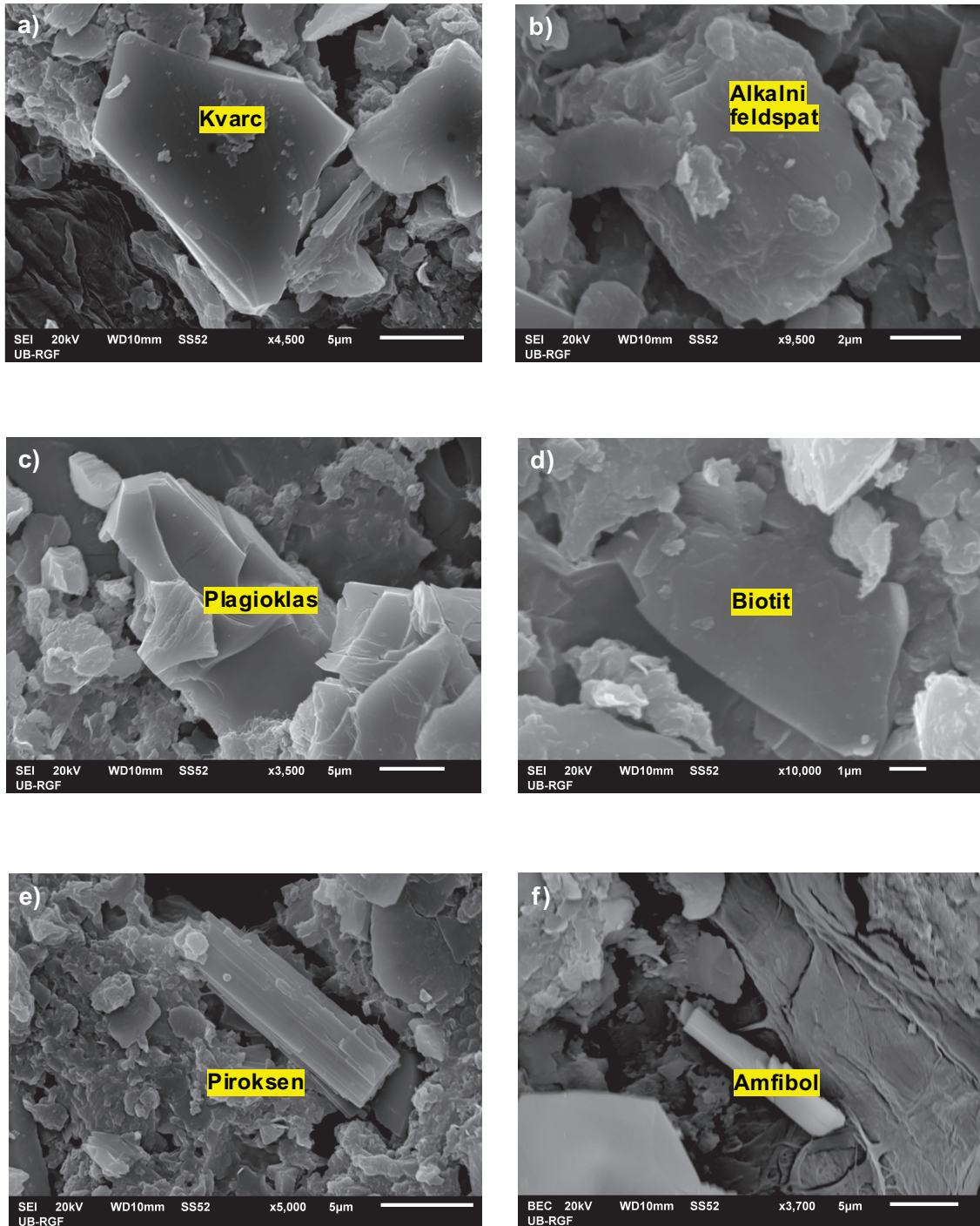
Element	App. Conc.	Intensity Corr.	tež %	tež % Sigma	atomski	% oksida	oksid
Si K	35,73	0,9930	39,0	0,64	33,33	100,0	SiO ₂
O			61,0	1,12	66,67		
Total			100,0			100,0	

Alkalni feldspat (Slika 4.1 b)

Element	App. Conc.	Intensity Corr.	tež. %	tež. % Sigma	atomski	% oksida	oksid
Na K	6,80	0,7131	9,0	0,18	7,95	12,2	Na ₂ O
Al K	7,63	0,7393	9,8	0,14	7,33	18,5	Al ₂ O ₃
Si K	25,02	0,7368	32,2	0,21	23,15	68,8	SiO ₂
K K	0,17	0,8612	0,2	0,06	0,10	0,2	K ₂ O
Fe K	0,19	0,8057	0,2	0,10	0,08	0,3	FeO
O			48,6	0,24	61,40		
Total			100,0			100,0	

Plagioklas (Slika 4.1 c)

Element	App. Conc.	Intensity Corr.	tež %	tež % Sigma	atomski	% oksida	oksid
Na K	2,22	0,7226	4,3	0,17	3,87	5,8	Na ₂ O
Al K	8,13	0,8035	14,1	0,18	10,88	26,7	Al ₂ O ₃
Si K	16,37	0,8514	26,8	0,23	19,85	57,4	SiO ₂
K K	0,28	0,8984	0,4	0,08	0,23	0,5	K ₂ O
Ca K	4,24	0,8638	6,9	0,15	3,55	9,6	CaO
O			47,	0,27	61,62		
Total			100,0			100,0	



Slika 4.1. SEM-EDS snimci (sekundarni elektroni) čestica u uzorcima istopljenog snega: a) kvarc; b) alkalni feldspat; c) plagioklas; d) biotit; e) piroksen; f) amfibol

Tabela 4.1. - nastavak

Biotit (Slika 4.1 d)

Element	App. Conc.	Intensity Corr.	tež %	tež % Sigma	atomski	% oksida	oksid
Na K	0,46	0,6360	1,0	0,16	0,96	1,4	Na ₂ O
Mg K	0,32	0,6384	0,7	0,11	0,63	1,2	MgO
Al K	5,82	0,7632	11,1	0,18	8,65	21,0	Al ₂ O ₃
Si K	15,59	0,7441	30,4	0,27	22,83	65,2	SiO ₂
Cl K	0,24	0,5944	0,6	0,10	0,35	0,0	
K K	2,28	0,8731	3,8	0,13	2,04	4,6	K ₂ O
Ti K	0,25	0,7643	0,5	0,10	0,21	0,8	TiO ₂
Fe K	2,33	0,8100	4,2	0,20	1,58	5,4	FeO
O			47,7	0,32	62,75		
Total			100,0			100,0	

Tabela 4.2. Hemijski sastav nekih čestica sa slike 4.2 u filtriranim uzorcima istopljenog snega; suva materija

Kalcit (Slika 4.2 a)

Element	App. Conc.	Intensity Corr.	tež %	tež % Sigma	atomski	% oksida	oksid
C K	7,54	0,3509	17,8	0,77	26,06	65,2	CO ₂
Ca K	27,79	0,9263	24,9	0,44	10,91	34,8	CaO
O			57,3	0,80	63,03		
Total			100,0			100,0	

Anhidrit (Slika 4.2 b)

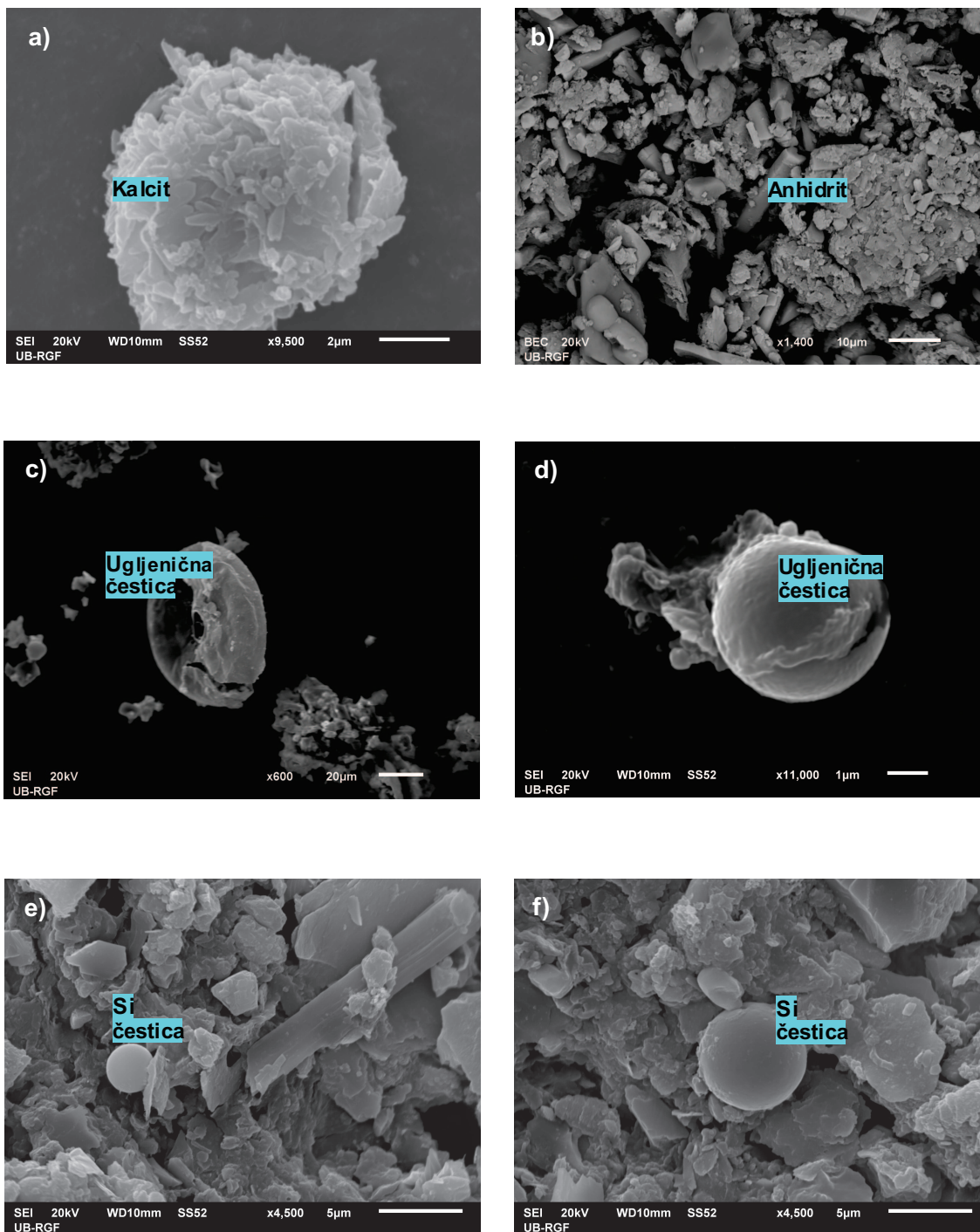
Element	App. Conc.	Intensity Corr.	tež %	tež % Sigma	atomski	% oksida	oksid
Na K	2,27	0,5831	2,7	0,19	2,68	3,7	Na ₂ O
Al K	0,36	0,7169	0,4	0,08	0,29	0,7	Al ₂ O ₃
Si K	0,71	0,8342	0,6	0,08	0,48	1,3	SiO ₂
S K	27,83	0,8359	23,4	0,25	16,39	58,4	SO ₃
Cl K	1,72	0,6362	1,9	0,11	1,20	0,00	
K K	1,49	0,9269	1,1	0,09	0,65	1,4	K ₂ O
Ca K	28,75	0,8834	22,9	0,23	12,82	32,0	CaO
Fe K	0,62	0,7980	0,5	0,12	0,22	0,7	FeO
O			46,5	0,31	65,27		
Total			100,0			100,0	

Ugljenična čestica (Slika 4.2 d)

Element	App. Conc.	Intensity Corr.	tež %	tež % Sigma	atomski	% oksida	oksid
C K	34,04	0,3568	27,3	0,52	33,33	100,0	CO ₂
O			72,7	0,52	66,67		
Total			100,0			100,0	

Si čestica (Slika 4.2 e)

Element	App. Conc.	Intensity Corr.	tež %	tež % Sigma	atomski	% oksida	oksid
Mg K	0,44	0,6782	1,1	0,14	0,92	1,8	MgO
Al K	1,41	0,8141	3,0	0,14	2,25	5,6	Al ₂ O ₃
Si K	23,75	0,9883	41,2	0,29	29,97	88,1	SiO ₂
K K	0,41	0,8716	0,8	0,11	0,42	1,0	K ₂ O
Fe K	1,48	0,9287	2,7	0,22	1,00	3,5	FeO
O			51,2	0,31	65,44		
Total		100,0				100,0	



Slika 4.2. SEM-EDS snimci (sekundarni elektroni) čestica u uzorcima istopljenog snega: a) kalcit; b) anhidrit i NaCl; c) i d) ugljenične čestice; e) i f) Si-čestice

4.1.2. Ukupni sadržaj metala

Zajedno sa referentnim mestom (R15) analizirana su ukupno 22 uzorka snega (tabela 4.3). Prvih sedam uzoraka je sa asfaltnih puteva manje frekventnih lokacija L8P - L14P, a drugih sedam sa frekventnih lokacija H1P - H7P. Sa pešačkih ostrva frekventnih lokacija takođe je ispitano sedam uzoraka TI1-TI7 pri čemu su uzorci snega prikupljeni sa zemljanih površina. Koncentracije metala na referentnom mestu bile su: 2,6 (Al), 545 (Ca), 1,5 (Cu), 11 (Fe), 129 (K), 1,6 (Mn), 603 (Na), 0,7 (Ni), 1,3 (Pb) i 14 mg/ℓ (Zn). Koncentracije svih metala na navedenim lokacijama veće su za nekoliko redova veličine od vrednosti dobijenih za referentni uzorak. Referentno mesto (R15) nalazi se u park zoni u blizini Dunava, udaljeno od puteva i mogućih izvora zagađenja. Stoga se pretpostavlja da je ono podložno atmosferskim uticajima, ali nije direktno izloženo antropogenim izvorima zagađenja. Od svih metala, najmanja koncentracija izmerena je za Ni (0,0265 mg/ℓ) dok je, kako je očekivano, najveća vrednost bila za Na (10.786 mg/ℓ). Visoka koncentracija Na koja prevazilazi koncentracije drugih metala za više redova veličine, potiče od korišćenja

Tabela 4.3. Multielementalna analiza uzoraka istopljenog snega sa asfaltnih puteva i pešačkih ostrva; koncentracije metala date su u [mg/ℓ]

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
Lokacije				<i>low</i>	<i>traffic</i>	asfaltni	putevi			
L8P	0,61	586,5	0,0958	8,54	19,24	1,1320	5104,5	0,031	0,255	1,394
L9P	2,96	400,1	0,26	23,79	9,54	1,17	628,2	0,051	0,35	0,93
L10P	0,81	102,7	0,16	4,68	3,23	0,27	233,8	nd	0,06	0,34
L11P	2,61	506,2	0,23	29,39	10,66	2,01	1007,8	0,058	0,49	0,97
L12P	2,74	311,6	0,19	16,21	14,18	0,89	2062,5	0,045	0,25	0,82
L13P	1,75	290,5	0,15	21,00	4,86	1,26	2983,5	0,040	0,26	1,14
L14P	1,57	234,4	0,15	16,01	12,89	1,01	1449,8	0,030	0,24	0,85
				<i>high</i>	<i>traffic</i>	asfaltni	putevi			
H1P	1,75	0,20	418,4	13,10	10,04	0,88	2398,5	0,033	0,37	0,82
H2P	1,56	0,18	247,7	15,21	7,78	0,77	1149,8	0,030	0,20	0,71
H3P	1,27	0,14	192,9	11,70	7,43	0,52	2507,5	0,027	0,22	0,45
H4P	1,85	0,16	255,7	13,42	5,67	0,67	1194,6	0,039	0,32	0,73
H5P	2,51	0,24	385,4	17,71	8,15	0,90	2032,5	0,086	0,32	0,85
H6P	1,58	0,32	823,9	9,82	10,44	0,92	4395,5	0,030	0,41	0,68
H7P	6,14	0,05	849,4	30,82	34,25	1,99	10.786,0	0,073	1,37	2,37
				<i>high</i>	<i>traffic</i>	pešačka	ostrva			
TI1	0,37	47,18	0,04	3,50	2,15	0,14	0,09	nd	0,16	2174,5
TI2	0,34	61,37	0,05	3,08	2,26	0,18	0,09	nd	0,18	1239,0
TI3	0,30	46,79	0,04	2,69	1,55	0,14	0,07	nd	0,14	797,0
TI4	0,74	116,30	0,09	5,72	3,20	0,30	0,23	nd	0,43	1118,2
TI5	0,22	34,85	0,05	1,78	1,90	0,10	0,06	nd	0,16	534,2
TI6	0,23	59,86	0,04	1,83	0,88	0,11	0,05	nd	0,12	235,3
TI7	0,26	49,00	0,04	2,49	1,50	0,11	0,08	nd	0,15	785,0

nd - nije detektovan

NaCl kao sredstva za posipanje puteva tokom hladnih zimskih dana. Natrijum hlorid se smatra zagađujućom materijom od 2001. godine (Ruth, 2003).

Osnovni statistički parametri podataka dati su u tabeli 4.4. Metali su po opadajućim vrednostima sadržaja poređani u sledeći niz:

$$\text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni}.$$

Redosled je bio identičan za asfaltne puteve na frekventnim i manje frekventnim lokacijama kao i za pešačka ostrva na kojima je koncentracija Ni bila ispod granice detekcije. Male varijacije u sastavu snega na ispitanim lokacijama gradskog područja Novog Sada ukazuju na činjenicu da nađeni metali potiču iz istog izvora. Smatra se da glavni izvori zagađenja na ovom području mogu biti transportna sredstva (izduvni gasovi vozila), sagorevanje goriva za daljinsko grejanje u pojedinim delovima grada i prerada nafte. Jedino preostalo veliko industrijsko postrojenje je rafinerija nafte koja se nalazi u severoistočnom delu grada.

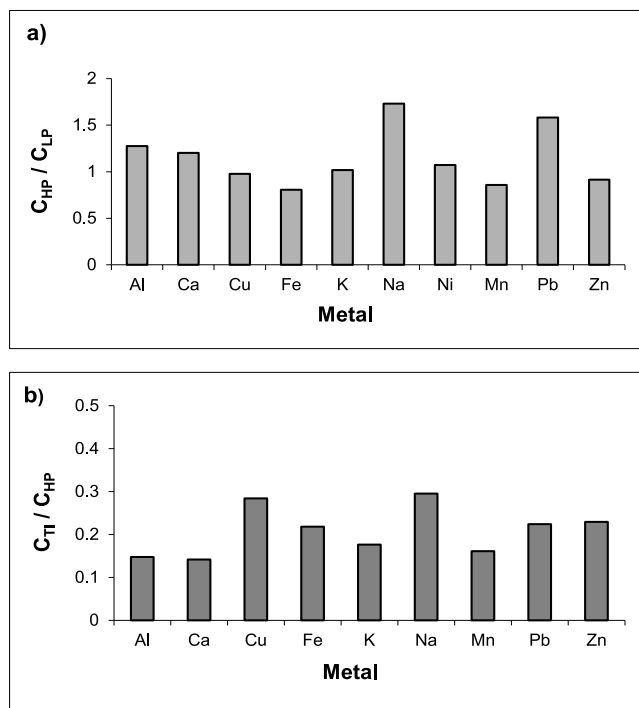
Tabela 4.4. Osnovni statistički parametri koncentracija metala ispitivanih uzoraka sa asfaltnih puteva i pešačkih ostrva; vrednosti su u [mg/ℓ]

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
				<i>low</i>	<i>traffic</i>	asfaltni	putevi			
min	0,61	102,7	0,10	4,68	3,23	0,27	233,8	0,030	0,06	0,34
max	2,96	586,5	0,26	29,39	19,24	2,01	5104,5	0,058	0,49	1,39
mean	1,86	347,4	0,18	17,09	10,66	1,10	1924,3	0,042	0,27	0,92
SD	0,94	164,5	0,06	8,57	5,49	0,52	1676,2	0,011	0,13	0,32
				<i>high</i>	<i>traffic</i>	asfaltni	putevi			
min	1,27	192,9	0,14	9,81	5,67	0,52	1149,8	0,027	0,20	0,45
max	6,14	849,4	0,32	30,82	34,25	1,99	10786,0	0,086	1,37	2,37
mean	2,38	453,3	0,20	15,97	11,96	0,95	3494,9	0,045	0,46	0,94
SD	1,70	273,6	0,06	7,01	9,96	0,48	3393,1	0,024	0,41	0,64
				<i>high</i>	<i>traffic</i>	pešačka	ostrva			
min	0,22	34,8	0,04	1,78	0,88	0,10	235,3	-	0,05	0,12
max	0,74	116,3	0,09	5,72	3,20	0,30	2174,5	-	0,23	0,43
mean	0,35	59,3	0,05	3,01	1,92	0,15	983,3	-	0,10	0,19
SD	0,18	26,6	0,02	1,35	0,73	0,07	624,2	-	0,06	0,11

SD - standardna devijacija

Druga najveća koncentracija na svim lokacijama dobijena je za Ca, koji najverovatnije potiče od resuspendovanih čestica sa okolnog zemljišta koje sadrže minerale Ca. Izvor kalcijuma (takode i kalijuma) jesu i čestice prašine koje se nalaze u atmosferi. Prema sertifikatu o kvalitetu i bezbednosti soli za puteve koja se koristila u Novom Sadu u vreme uzimanja uzoraka, ona pored NaCl sadrži i 0,281 % Ca, 0,040 % Mg i 0,012 % K. So je bila uvezena iz Ukrajine, a proizvedena je u rudnicima soli u Soledaru.

Na slici 4.3 a) prikazan je količnik srednjih vrednosti koncentracija metala na frekventnim i manje frekventnim lokacijama koji ukazuje na uticaj gustine saobraćaja na zagađenost uzoraka snega. Najveće vrednosti količnika dobijene su za Na (1,73) i Pb (1,58). U cilju rešavanja ekoloških problema, mnoge zemlje (Japan, SAD, Austrija, Švedska, Brazil, zemlje EU) isključile su iz upotrebe benzin sa olovnim aditivima još devedesetih godina prošlog veka. Srbija je među poslednjim zemljama u Evropi koja je nastavila sa korišćenjem olovnog benzina i posle 2000. godine. Naftna industrija Srbije prekinula je proizvodnju olovnog benzina u junu 2010. godine, a uredbom Vlade Republike Srbije iste godine, zabranjen je i uvoz ove vrste benzina. Kako je u vreme uzimanja uzoraka (decembar 2009.) olovni benzin još uvek bio u upotrebi, može se smatrati da povećana koncentracija olova u uzorcima snega na frekventnim lokacijama potiče od izduvnih gasova motornih vozila. Što se tiče značajno viših koncentracija Na na prometnim putevima u odnosu na one manje prometne, to se može objasniti činjenicom da su mnogo veće količine soli za posipanje upotrebljene na putevima sa većom gustinom saobraćaja.



Slika 4.3. Količnik srednjih vrednosti koncentracija metala u uzorcima snega:
a) sa asfaltnih puteva frekventnih (HP) i manje frekventnih lokacija (LP);
b) sa pešačkih ostrva (TI) i asfaltnih puteva frekventnih lokacija (HP)

Iako su na pešačkim ostrvima uzorci snega prikupljeni sa podloge koja je zemljana površina, na tim mestima se nalazila i ona količina snega koja je tu prebačena sa asfalta prilikom čišćenja puteva. Prema očekivanju, srednje vrednosti koncentracija metala na pešačkim ostrvima bile su značajno niže u odnosu na koncentracije metala za uzorke sa asfaltnih puteva frekventnih lokacija (tabela 4.3). Međutim, kod količnika srednjih vrednosti koncentracija metala za pešačka ostrva i frekventne lokacije nisu zapažena značajnija odstupanja (slika 4.3 b).

Dobijeni rezultati poređeni su sa rezultatima drugih studija u kojima je ispitivan ukupni sadržaj metala (Cu, Zn, Pb, odnosno Al, Ca, Cu, Fe, Na, Pb i Zn) u uzorcima snega u gradskim područjima. Vrednosti koncentracija Cu, Pb i Zn izmerenih u Novom Sadu bile su u približno istom intervalu kao i vrednosti prikazane u istraživanju u Insbruku, Austrija (Engelhard et al., 2007). Srednje vrednosti za Cu i Zn bile su nešto niže, ali ipak istog reda veličine kako za frekventne tako i za manje frekventne lokacije. Za Pb su zabeležene približno iste vrednosti za manje frekventne lokacije, a za frekventne je izmerena vrednost bila veća od one dobijene u Insbruku. Sadržaj metala (Al, Ca, Cu, Fe, Na, Pb i Zn) u uzorcima snega prikupljenim na autoputevima u Sinsinatiju (Ohajo, SAD), ispitivali su Glenn i Sansalone (2002). Maksimalne koncentracijene dobijene u istraživanju u Novom Sadu za Cu, Al, Fe i Zn bile su za jedan red veličine manje od odgovarajućih vrednosti u Sinsinatiju, a najsličniji rezultati dobijeni su za Ca i Pb. Najveća koncentracija izmerena je za Na i bila je za jedan red veličine veća od one koju su dobio Glenn i Sansalone (2002).

4.1.3. Neparametarska korelaciona analiza ispitivanih metala

Korelaciona analiza sprovedena je da bi se procenio stepen povezanosti između bilo koje dve promenljive u grupi ispitivanih metala. Spirmanovi rang koeficijenti korelacije izračunati su za prometne i manje prometne puteve, a rezultati su prikazani u tabeli 4.5. Svi koeficijenti korelacije na pragu značajnosti 0,05 bili su pozitivni. Pokazalo se da ne postoji značajna korelacija između koncentracije Na i drugih ispitivanih metala, što je u skladu sa činjenicom da su određivane ukupne koncentracije metala. Prema podacima iz literature za kontaminirani sneg, povećane vrednosti koncentracija rastvorljivih oblika metala dobro koreliraju sa povišenim nivoima Na iz soli za posipanje puteva (Ruth, 2003; Vućinić Vasić et al., 2012). Hloridni jon je veoma pokretljiv i uzrokuje ispiranje polutanata (kao što su teški metali) iz deponovanih sedimenata. (Amrhein et al., 1992; Bäckström et al., 2003; Marsalek, 2003). Prema očekivanjima, metali za koje se pretpostavilo da potiču pretežno iz prirodnih izvora snažno su povezani, tako na primer, između Ca i K postoji značajna pozitivna korelacija.

Tabela 4.5. Spirmanovi rang koeficijenti korelacije između merenih parametara za kombinovani set podataka sa frekventnih i manje frekventnih lokacija

	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
Al	0,45	0,81*	0,86*	0,30	0,52	0,03	0,87*	0,67*	0,45
Ca		0,39	0,32	0,68*	0,68	0,52	0,57*	0,85*	0,60*
Cu			0,67*	0,23	0,28	0,28	0,73*	0,56*	0,25
Fe				0,28	0,70	0,05	0,83*	0,51	0,64*
K					0,56	0,46	0,36	0,43	0,56*
Mn						0,28	0,64*	0,64*	0,88*
Na							0,09	0,30	0,36
Ni								0,66*	0,67*
Pb									0,51

* Korelacije su značajne na pragu 0,05 ($p \leq 0,05$)

Jaka pozitivna korelacija postoji između koncentracija Fe i Ni što može biti posledica habanja čeličnih delova automobila. Statistički značajna pozitivna korelacija između Cu i Ni objašnjava se emisijom ova dva metala iz sistema za kočenje automobila i habanjem galvanizovanih delova (Barber et al., 2006). I za par metala Ni i Zn utvrđena je značajna pozitivna korelacija, a potencijalni izvori cinka su habanje automobilskih guma i emisija iz motornih ulja (Kobringer, 1984). Jake statistički značajne korelacije između parova metala Al-Ni; Al-Fe; Al-Cu; Fe-Cu; Fe-Zn u skladu su sa činjenicom da transportna sredstva doprinose emisiji ovih metala u životnu sredinu (Amrhein et al., 1992; Novotny, 1995).

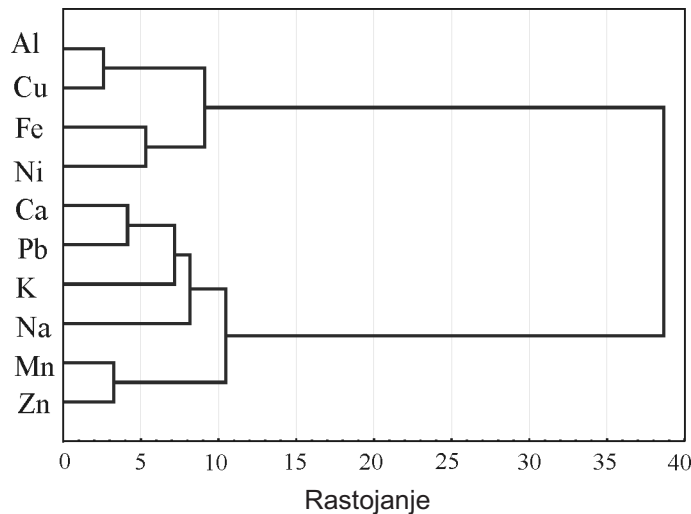
Zanimljivo je da je utvrđena i jedna neočekivana veza - jaka pozitivna korelacija između Ca i Pb. Ovaj rezultat nije u skladu sa prethodnom pretpostavkom da glavni izvor emitovanog olova predstavljaju izduvni gasovi motornih vozila. Za Ca je pretpostavljeno da potiče prevashodno od minerala iz čestica prašine u atmosferi ili onih čestica koje su resuspendovane sa zemljišta u okolini puteva.

4.1.4. Analiza grupisanja

Analiza grupisanja ili klaster analiza (CA) je veoma efikasna tehnika za identifikaciju izvora zagađenja (teških metala). Primarni cilj ove statističke analize je grupisanje objekata u relativno homogene grupe (klastere) s obzirom na njihovu sličnost ili različitost prema nekim mernim obeležjima. Grupisanje se može sprovesti kako za varijable, u ovom slučaju metale, tako i za uzorke odnosno lokacije uzorkovanja. Kada se radi multielementalna analiza, dobijene vrednosti koncentracija mogu dosta da se razlikuju što zahteva „pripremu” podataka korišćenjem odgovarajućih tehnika standardizacije. U ovoj analizi primenjena je tehnika z-score standardizacije. Iako neki postupci klaster analize ne zahtevaju da se podaci pokoravaju normalnoj raspodeli, dobijene vrednosti su transformisane pomoću Box-

Cox transformacije kako bi se izbegli problemi zbog eventualnih varijabilnosti u originalnom setu podataka.

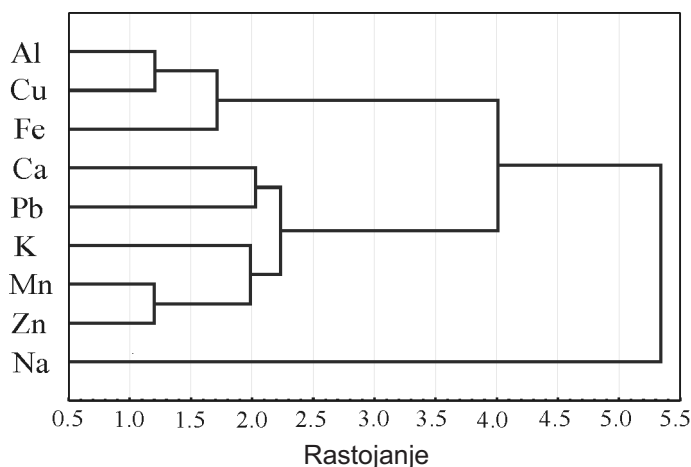
Hijerarhijska klaster analiza sprovedena je za set podataka frekventnih i manje frekventnih lokacija korišćenjem Ward-ovog metoda sa kvadratima euklidskog rastojanja kao merilima sličnosti. Ovim postupkom metali su grupisani u dva različita klastera koji se međusobno značajno razlikuju. Grafički prikaz hijerarhijske klaster analize za ukupne koncentracije metala u uzorcima snega na prometnim i manje prometnim putevima dat je na slici 4.4. Prvi klaster koji se sastoji od Al, Cu, Fe i Ni, prema stepenu povezanosti između metala podeljen je na dva podklastera: Al-Cu i Fe-Ni. Kao što je rečeno u delu o korelacionoj analizi, jake pozitivne statistički značajne korelacije dobijene su za parove metala unutar ove grupe. Ovi metali su tipični *road runoff* polutanti koji se emituju iz motornih vozila prilikom trošenja kočnica (Cu), habanja čeličnih površina (Ni, Cd i Cr), procesa korozije i dr.



Slika 4.4. Dendrogram hijerarhijske klaster analize ukupnih koncentracija metala za set podataka: frekventne i manje frekventne lokacije

Drugi klaster čine K, Ca, Pb, Mn, Zn i Na. Ovakvo grupisanje bilo je neočekivano pre svega zbog bliske povezanosti između Ca i Pb, kao i između Mn i Zn. Pretpostavlja se da Ca i Mn uglavnom potiču iz prirodnih izvora geohemijskog porekla (procesa erozije ili podizanja čestica prašine u atmosferu). Nasuprot njima, kao što je već pomenuto, Pb i Zn imaju antropogeno poreklo - Pb najviše potiče od sagorevanja olovnog benzina, a Zn se nalazi u motornom ulju i emituje se pri trošenju automobilskih guma. Prilikom interpretacije rezultata, treba imati na umu da se na lokacijama sa emisijom metala iz antropogenih izvora ne može u potpunosti isključiti doprinos iz prirodnih izvora. Drugim rečima, značajna emisija metala iz antropogenih ne isključuje emisiju iz prirodnih izvora i obrnuto.

Kada se u hijerarhijsku klaster analizu pored uzoraka sa frekventnih i manje frekventnih lokacija uključe i uzorci sa pešačkih ostrva, izdvajaju se tri zasebna klastera (slika 4.5). Nikl nije uključen u ovu analizu zbog toga što nije bio detektovan na pešačkim ostrvima. Kao što se može videti na slici 4.5, prvi klaster sadrži Al, Cu i Fe, a u drugom klasteru su K, Ca, Pb, Mn i Zn. Treći klaster čini samo Na, što je u skladu sa rezultatima multivarijacione statističke analize. Već je pomenuto ranije da je glavni izvor Na u uzorcima snega so za posipanje puteva.



Slika 4.5. Dendrogram hijerarhijske klaster analize ukupnih koncentracija metala za set podataka: frekventne i manje frekventne lokacije i pešačka ostrva

Za grupisanje lokacija uzorkovanja korišćena je nehijerarhijska metoda klaster analize, poznata i kao metoda k -sredina. Nasuprot hijerarhijskim metodama, nehijerarhijske procedure ne podrazumevaju dendrogram kao grafički prikaz podataka, a broj klastera mora biti poznat pre analize. Uzimajući u obzir da je gustina saobraćaja jedna od primarnih varijabli koja utiče na koncentracije metala, postavljena je hipoteza da bi uzorci mogli biti podeljeni u dve grupe. Ideja je bila da se proveri kako će se uzorci grupisati ako postoji mogućnost da se razdvoje u dva klastera. Korišćen je k -sredina algoritam sa unapred predodređenim brojem klastera. Postupak je prvobitno sproveden za podatke na frekventnim i manje frekventnim lokacijama, a zatim su i podaci za gustinu saobraćaja priključeni kao dodatna varijabla. Dobijeni rezultati bili su isti u oba slučaja: jedan od klastera uključivao je lokacije L2, L4, H5 i H7, a drugom su pripadale lokacije L1, L3, L5, L6, L7, H1 - H4 i H6. Oba klastera bila su sastavljena od mernih mesta i sa prometnih puteva i sa manje prometnih puteva. Na osnovu navedenog, može se zaključiti da gustina saobraćaja nije bila niti jedini niti najvažniji faktor koji bi podelio uzorke u dve različite grupe.

4.2. Uzorci istopljenog snega u okolini puteva

Od ukupno 15 uzoraka snega, 14 je prikupljeno u neposrednoj blizini (okolini) raskrsnica, a jedan na referentnom mernom mestu. Prva grupa uzoraka sa frekventnih lokacija nosi oznake H1-H7 (*high traffic*), druga grupa sa manje frekventnih lokacija označena je sa L8-L14 (*low traffic*), a referentno mesto sa R15. U obradi dobijenih rezultata merenja primenjene su metode deskriptivne statistike i neparametarske korelacione analize.

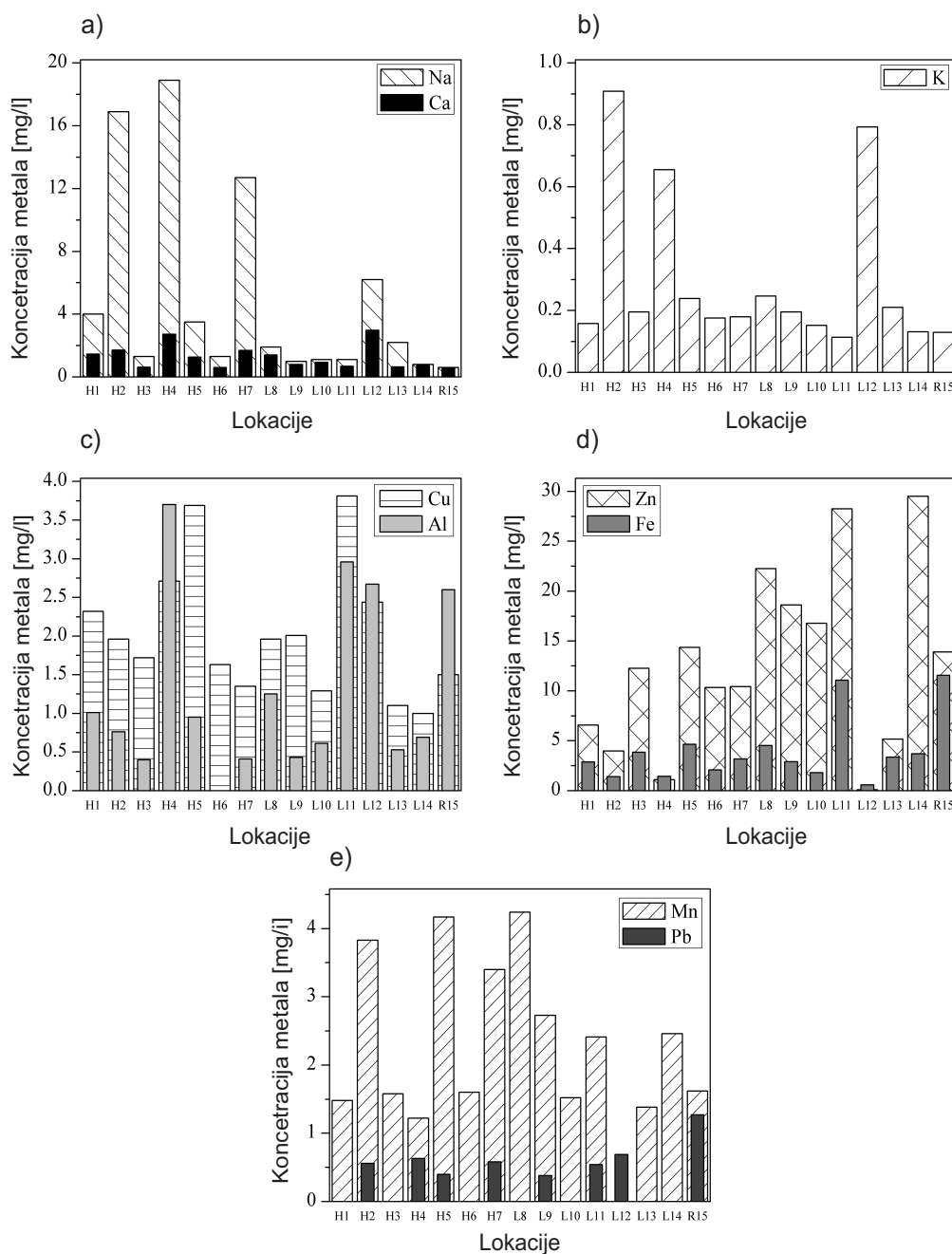
4.2.1. Ukupni sadržaj metala

Rezultati multielementalne analize (ICP - AES) prikazani su na slici 4.6. Na ispitivanim lokacijama koncentracije metala varirale su od $0,0004 \text{ mg}/\ell$ za Pb do $18,9 \text{ mg}/\ell$ za Na. Iako su uzorci bili prekoncentrisani na način kako je opisano u poglavlju 3.3, koncentracije nekih analiziranih metala bile su ispod granice detekcije: na jednom mernom mestu za Al i Mn, a na sedam lokacija za Pb. Kao i kod prethodno opisanih uzoraka sa asfaltnih puteva, najveća izmerena koncentracija na svim lokacijama dobijena je za Na što je i u ovom slučaju posledica korišćenja NaCl kao sredstva za posipanje soli na putevima. S obzirom na to da su uzorci uzimani na rastojanju od oko $4 - 5 \text{ m}$ od ivice puta, očigledno je da kontaminacija snega natrijum - hloridom zahvata i prostor u okolini puteva. Poređenjem rezultata sa lokacija H1-H7 i L8-L14 sa referentnim mernim mestom R15, uočava se da je koncentracija natrijuma za manje prometne puteve 2-5 puta veća dok je na prometnim putevima čak 10-30 puta veća nego na referentnoj lokaciji. Iz navedenog je jasno da je na frekventnim lokacijama H1-H7, upotrebljena znatno veća količina soli u odnosu na lokacije L8-L14.

Prema nekim podacima iz literature (Glenn and Sansalone, 2002) zabeležen je porast koncentracije zagađujućih materija u snegu pored autoputeva već nakon izlaganja u trajanju od 12 h . Iako je ispitivani sneg u Novom Sadu bio izložen uticaju saobraćaja u nešto dužem periodu od nekoliko dana, utvrđeno je da, izuzev za Na, ne postoji značajna razlika između srednjih vrednosti koncentracija metala na ispitivanim frekventnim i manje frekventnim lokacijama i koncentracija metala na referentnom mestu. Po opadajućim vrednostima, od najviše do najniže srednje vrednosti koncentracija, ispitivani metali poređani su u sledeći niz:

Na > Ca > K > Zn > Fe > Mn > Cu > Al > Pb za frekventne lokacije i

Na > Ca > K > Zn > Fe > Cu > Mn > Al > Pb za manje frekventne lokacije.



Slika 4.6. Ukupni sadržaj metala u uzorcima snega u okolini puteva na frekventnim (H1 - H7) i manje frekventnim lokacijama (L8 - L14)

Ovakvi rezultati ukazuju na male varijacije u sastavu snega na izabranim lokacijama u okolini puteva u gradskom području Novog Sada, kao i na to da ispitivani metali u uzorcima snega u najvećoj meri potiču od istog izvora. Činjenica da je prosečna koncentracija Mn veća na frekventnim lokacijama nego na manje frekventnim, verovatno je posledica smanjene

emisije Mn na manje prometnim putevima. Mangan je jedan od najčešće korišćenih aditiva koji se umesto tetraetil olova dodaju bezolovnom benzinu u cilju poboljšanja performansi automobila (Geivanidis et al., 2003). Druga najveća koncentracija metala na svim lokacijama dobijena je za Ca, a objašnjenje je veoma slično kao za uzorke snega na asfaltnim putevima i pešačkim ostrvima. Prirodni izvor kalcijuma su čestice minerala koje se nađu na tlu ili u vazduhu posle procesa hemijske ili mehaničke erozije minerala (najviše kalcita). Ca se nalazi i u sastavu soli koja se zimi koristi za održavanje puteva što takođe doprinosi povećanoj koncentraciji kalcijuma u uzorcima snega pored puteva.

Izračunati količnik srednjih vrednosti koncentracija metala na frekventnim i manje frekventnim lokacijama može da ukaže na uticaj gustine saobraćaja na sadržaj metala u ispitivanim uzorcima. Dobijene vrednosti bile su: 0,92 (Al); 1,23 (Ca); 1,13 (Cu); 0,70 (Fe); 1,00 (Mn); 1,00 (Pb); 0,49 (Zn); 1,36 (K); 4,09, (Na). Nisu uočene značajne razlike u koncentraciji elemenata koji uglavnom potiču iz antropogenih izvora na lokacijama u blizini prometnih i manje prometnih puteva, osim za Na i Zn: za Na je količnik bio najveći, a za Zn najmanji. Kao što je pomenuto u poglavlju 3.2.1, u vreme prikupljanja uzoraka (decembar 2009.), u Srbiji se još uvek upotrebljavao olovni benzin. U skladu sa tom činjenicom, u uzorcima snega sa asfaltnih puteva izmerena je povećana koncentracija olova na frekventnim lokacijama. Međutim, za uzorke snega u okolini puteva na svim lokacijama zabeležene su slične vrednosti koncentracija Pb, a najveća vrednost izmerena je na referentnom mestu. Koncentracije olova su za jedan red veličine manje od koncentracija Cu, Fe, Ni, Mn i Al, ali je raspodela pomenutih metala dosta slična. Utvrđeno je i da su koncentracije Al, Cu, Fe i Zn, za referentni uzorak bile veće nego na pojedinim lokacijama. Srednje vrednosti koncentracija za Fe i Al na manje frekventnim lokacijama bile su manje od referentnih vrednosti. Na osnovu dobijenih rezultata sledi da izduvni gasovi iz motornih vozila, u slučajevima kratkog vremena trajanja snežnog pokrivača, bez obzira na gustinu saobraćaja, nemaju značajan uticaj na zagađivanje snega u blizini puteva.

Na području Vojvodine do sada nisu rađena istraživanja o zagađenosti i hemijskom sastavu snega. Bez obzira na to što su na različitim područjima klima i izvori zagađenja različiti i što postoje razlike u prikupljanju i tretmanu uzoraka, dobijeni rezultati su poređeni sa nekoliko drugih studija. U poglavlju 4.1 u kojem su analizirani uzorci snega sa asfaltnih puteva i pešačkih ostrva razmatrani su rezultati do kojih su došli Engelhard et al., (2007) za gradsko područje u Insbruku, Austrija i Glenn and Sansalone (2002) za autoputeve u Sinsinatiju, Ohajo. U ovom poglavlju porede se rezultati za uzorke snega u okolini puteva na gradskom području Novog Sada sa podacima dobijenim u Insbruku, Austrija (Engelhard et al., 2007), mestu Lulea u Švedskoj (Westerlund et al., 2003) i u nenaseljenom području u

Dolomitima, Italija (Gabrielli, 2008). Vrednosti koncentracija za Cu, Zn i Pb bile su za dva - tri reda velične manje od odgovarajućih vrednosti za manje frekventne lokacije u Insbruku, a istog reda veličine u poređenju sa referentnim mestom koje se nalazilo u rezidencijalnoj zoni u Insbruku. Koncentracije rastvorljive frakcije Cu, Pb i Zn u *runoff* uzorcima u Lulei, Švedska (Westerlund et al., 2003), bile su veće od koncentracija izmerenih za Novi Sad, iako je gustina saobraćaja u ovom švedskom gradu znatno manja nego na frekventnim lokacijama u Novom Sadu. Međutim, treba imati u vidu da snežni pokrivač u Švedskoj traje nekoliko meseci tako da je i vreme akumulacije metala mnogo duže, čime se mogu objasniti povišene vrednosti sadržaja Cu, Pb i Zn. Poređenje rezultata sa vrednostima koncentracija metala u nenaseljenom području u Dolomitima, Italija (Gabrielli, 2008) pokazalo je da su dobijene vrednosti za Zn, Cu i Mn, istog reda veličine ili veće od onih u Dolomitima. Najveća razlika u vrednostima koncentracija uočena je za Ca i K, što je verovatno posledica uticaja različitih prirodnih izvora na zagađivanje snežnog pokrivača.

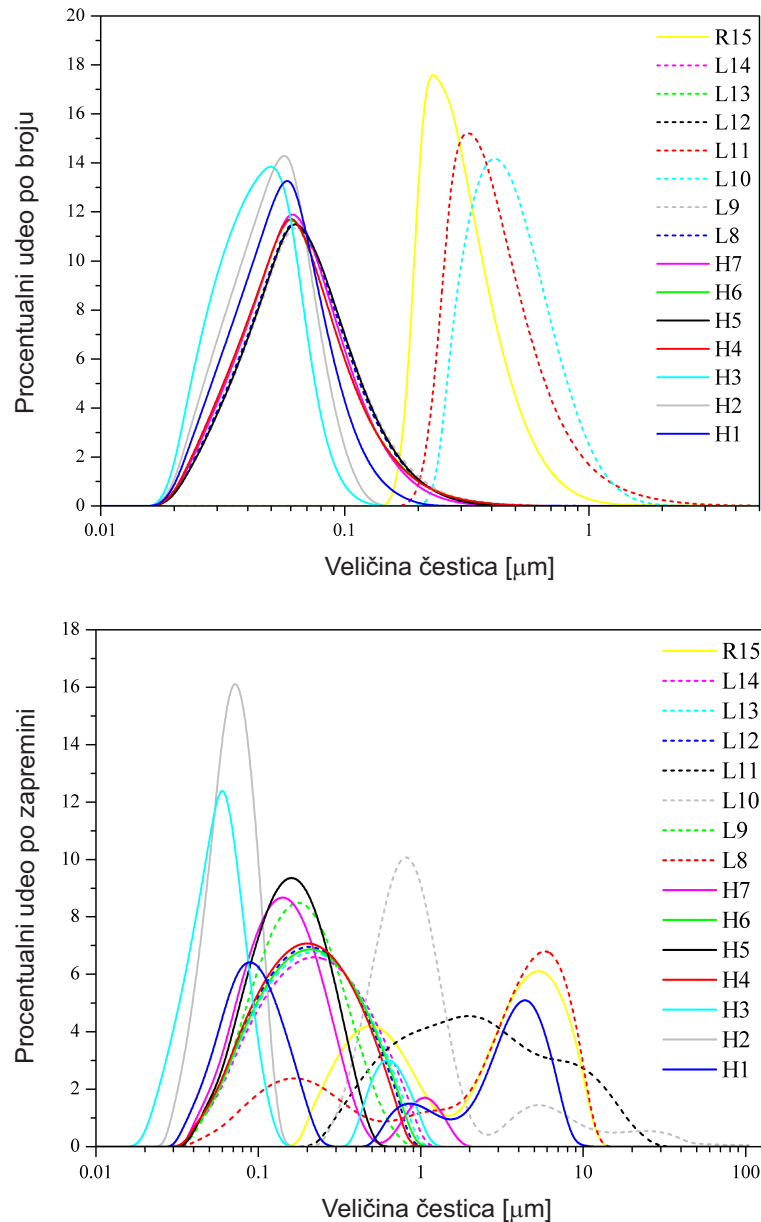
4.2.2. Raspodela čestica po veličinama

Srednje vrednosti parametara raspodele čestica po veličinama (engl. *particle size distribution*, PSD), filtriranih uzoraka istopljenog snega date su u tabeli 4.6. Parametri $d(0,1)$, $d(0,5)$ i $d(0,9)$ predstavljaju vrednosti u odnosu na koje je 10 %, 50 %, odnosno 90 % čestica manje ili jednako po veličini. $D[4,3]$ i $D[1,0]$ su otežinjene srednje vrednosti zapreminskog udela veličine čestica i procentualnog udela broja čestica izračunatih iz dobijenih setova

Tabela 4.6. Raspodela čestica po veličinama i pH vrednost za uzorke snega u okolini puteva

Lokacija	$d(0,1)$ v.b. [μm]	$d(0,5)$ v.b. [μm]	$d(0,9)$ v.b. [μm]	$D[4,3]$ [μm]	$d(0,1)$ n.b. [μm]	$d(0,5)$ n.b. [μm]	$d(0,9)$ n.b. [μm]	$D[1,0]$ [μm]	pH
H1	0,065	0,180	5,487	1,828	0,003	0,058	0,098	0,06	6,95
H2	0,046	0,074	0,107	0,074	0,031	0,054	0,083	0,05	6,98
H3	0,036	0,065	0,622	0,161	0,028	0,047	0,073	0,05	6,41
H4	0,082	0,207	0,501	0,253	0,035	0,065	0,129	0,08	7,38
H5	0,079	0,165	0,324	0,185	0,037	0,069	0,133	0,08	5,67
H6	0,083	0,216	0,539	0,268	0,035	0,065	0,130	0,08	6,89
H7	0,075	0,158	0,402	0,248	0,035	0,066	0,124	0,07	6,90
L8	0,140	3,145	8,389	3,734	0,036	0,068	0,133	0,08	6,59
L9	0,084	0,185	0,403	0,219	0,037	0,069	0,137	0,08	6,74
L10	0,500	0,905	6,329	3,040	0,324	0,489	0,847	0,55	6,74
L11	0,580	2,268	10,864	4,153	0,285	0,410	0,785	0,50	6,50
L12	0,083	0,212	0,522	0,261	0,035	0,065	0,129	0,08	6,96
L13	0,084	0,221	0,561	0,277	0,035	0,065	0,130	0,08	6,95
L14	0,085	0,230	0,598	0,291	0,035	0,065	0,131	0,08	6,26
R15	0,374	2,892	8,038	3,477	0,219	0,299	0,516	0,35	5,49

podataka za odgovarajuće udele. Na slici 4.7 a) i b) prikazane su krive distribucije veličina čestica prema zapreminskom udelu a) i procentualnom udelu broja čestica b). PSD analiza je pokazala da je kod svih uzoraka zanemarljiv broj čestica čije su dimenzije $> 2 \mu m$.



Slika 4.7. Raspodela veličine čestica u uzorcima filtriranog snega;
a) obračunata po broju čestica; b) obračunata po zapremini čestica

Svi uzorci osim onih sa lokacija L10, L11 i R15 imaju vrlo slične krive raspodele broja čestica (slika 4.7 b). Kriva raspodele veličine čestica po broju za uzorke H1, H7, L8, L9 i L12 - L14 pokazuje da se najveći broj čestica nalazi u intervalu $0,05 - 0,07 \mu m$, a za uzorke

L10, L11 i R15 interval je bio za jedan red veličine veći: $0,2 - 0,5 \mu m$. Rezultati raspodele čestica po zapreminskom udelu ukazuju i na to u kom je intervalu najviše skoncentrisana masa suspendovane materije. Na krivoj raspodele po zapreminama za lokacije H1, L8, L10, L11 i R15 uočava se prisustvo čestica većih od $4 \mu m$. Najveće čestice, veličine do $50 \mu m$, bile su u uzorku na lokaciji L10. Ovo znači da nisu sve čestice bile približno sfernog oblika - neke su bile izdužene sa jednom dimenzijom većom od $4 \mu m$, ali je njihov broj bio mali.

4.2.3. Neparametarska korelaciona analiza

Korelaciona analiza izvedena je da bi se procenio nivo povezanosti između bilo kojeg para varijabli u grupi ispitivanih metala (Al, Ca, Cu, Mn, Fe, Pb, Zn i K) jedan prema drugom, kao i između parametara distribucija veličine čestica istopljenog snega i pH vrednosti. Korelacije su urađene za tri seta podataka: prvi set čine uzorci sa manje frekventnih lokacija (tabela 4.7), u drugom setu su uzorci sa frekventnih lokacija (tabela 4.8), a na kraju se

Tabela 4.7. Spirmanovi rang koeficijenti za izmerene parametre na lokacijama sa manjom gustinom saobraćaja

Metal	Ca	Cu	Fe	Mn	Zn	K	Na	pH
Al	0,25	0,54	0,36	0,20	0,21	-0,07	0,21	-0,25
Ca		0,28	-0,50	0,66	-0,32	0,61	0,36	0,31
Cu			0,04	0,31	-0,14	0,07	0,21	0,18
Fe				0,31	0,78*	-0,50	-0,39	-0,77*
Mn					0,54	0,26	-0,37	-0,46
Zn						-0,71	-0,82*	-0,99*
K							0,78	0,74
Na								0,79*
Metal	d(0,1) v.b.	d(0,5) v.b.	d(0,9) v.b.	D[4,3]	d(0,1) n.b.	d(0,5) n.b.	d(0,9) n.b.	D[1,0]
Al	0,34	0,54	0,61	0,61	0,00	0,00	-0,07	0,22
Ca	-0,23	0,00	-0,14	-0,14	0,04	0,04	-0,11	-0,09
Cu	0,09	0,00	0,11	0,11	0,37	0,37	0,18	0,22
Fe	0,63	0,68	0,71	0,71	0,11	0,11	0,25	0,04
Mn	-0,03	0,25	0,09	0,09	-0,06	-0,06	0,03	-0,44
Zn	0,61	0,50	0,54	0,54	0,18	0,18	0,39	0,09
K	-0,70	-0,28	-0,46	-0,46	-0,48	-0,48	-0,64	-0,58
Na	-0,40	-0,04	-0,11	-0,11	-0,30	-0,30	0,50	-0,13

* p - vrednost $\leq 0,05$

podaci posmatraju zajedno, tako da treći set podataka čine i frekventne i manje frekventne lokacije (kombinovani set, tabela 4.9). Rezultati Spirmanove korelacione analize za prvu grupu podataka za lokacije sa manjom gustinom saobraćaja prikazani su u tabeli 4.7. Korelacije između Pb i gore pomenutih parametara izračunate su samo za kombinovani set podataka jer su koncentracije olova bile ispod granice detekcije na tri frekventne i četiri manje frekventne lokacije.

Kada se tumače koeficijenti korelacije treba imati u vidu da korelaciona analiza ne može u potpunosti da dokaže uzročno - posledičnu vezu između dve varijable, ali može dati informaciju o tome da li su te dve varijable povezane na određeni način i koliki je stepen povezanosti. U sva tri seta podataka uočava se jaka negativna korelacija između koncentracija Na i Zn. Ovaj rezultat je u suprotnosti sa rezultatom koji su dobili Helmreich et al. (2010) gde je utvrđena jaka pozitivna korelacija između pomenutih metala. Međutim, treba uzeti u obzir

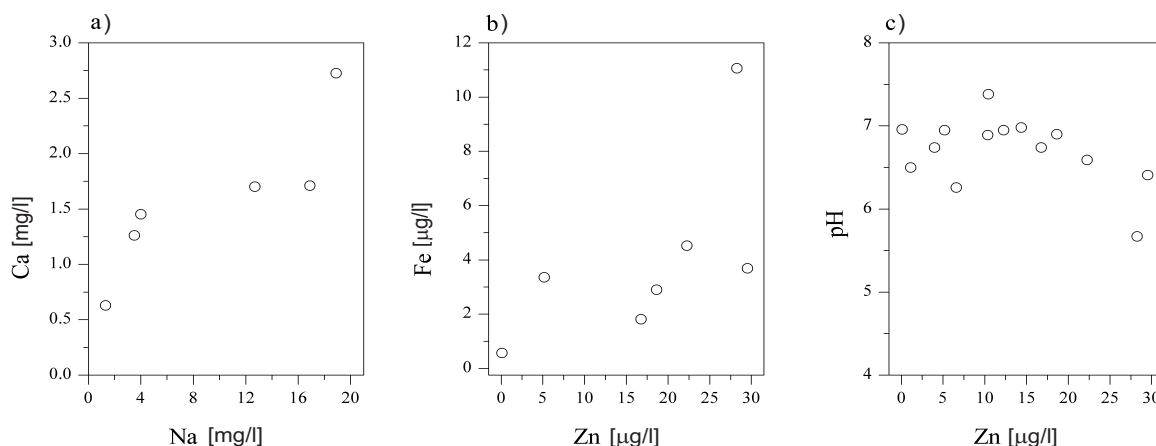
Tabela 4.8. Spirmanovi rang koeficijenti za izmerene parametre na lokacijama sa većom gustinom saobraćaja

Metal	Ca	Cu	Fe	Mn	Zn	K	Na	pH
Al	0,54	0,77	-0,37	-0,43	-0,54	0,14	0,54	0,54
Ca		0,28	-0,54	-0,18	-0,68	0,57	0,96*	0,82*
Cu			0,07	-0,04	-0,11	0,39	0,25	0,07
Fe				0,28	0,93*	-0,32	-0,64	-0,86*
Mn					0,54	0,28	-0,14	-0,50
Zn						-0,25	-0,78*	-0,96*
K							0,50	0,28
Na								0,86*
Metal	d(0,1) v.b.	d(0,5) v.b.	d(0,9) v.b.	D[4,3]	d(0,1) n.b.	d(0,5) n.b.	d(0,9) n.b.	D[1,0]
Al	-0,37	0,94*	0,14	0,66	0,14	0,37	0,60	0,62
Ca	-0,54	-0,07	-0,42	-0,14	0,00	0,04	-0,14	-0,07
Cu	0,07	0,18	-0,14	0,00	0,18	0,18	0,32	0,28
Fe	1,00	-0,2	0,18	-0,07	0,22	0,34	0,18	0,09
Mn	0,28	-0,36	-0,75	-0,57	0,48	0,38	0,25	-0,02
Zn	0,93*	-0,36	0,00	-0,25	0,30	0,31	0,18	0,04
K	-0,32	-0,36	-0,75	-0,75	0,30	-0,07	-0,07	-0,09
Na	-0,64	0,14	-0,46	0,00	0,11	0,16	0,04	0,09

* p- vrednost $\leq 0,05$

da su u Novom Sadu uzorci uzimani na rastojanju 4 - 5 m od ivice puta dok su Helmreich et al. ispitivali talog sa puteva zaostao od istopljenog snega (*road runoff*). Analiza uzoraka pokazala je jaku i statistički značajnu pozitivnu korelaciju između Na i Ca za set podataka sa

frekventnih lokacija i jaku pozitivnu korelaciju između Na i K za manje frekventne lokacije i kombinovani set podataka. Poslednji rezultat može se objasniti činjenicom da se u soli koja se koristi za posipanje puteva kalijum sadrži kao nečistoća.



Slika 4.8. Izabrane korelacije između ispitivanih parametara: a) za frekventne lokacije; b) manje frekventne lokacije i c) za kombinovani set podataka

Koeficijenti korelacije između pH vrednosti i koncentracija metala (tabele 4.7 - 4.9) ukazuju na jaku negativnu korelaciju između pH vrednosti i koncentracija Zn i Fe za sve tri grupe podataka. Na slici 4.8 c) prikazana je korelacija između koncentracije Zn i pH vrednosti za kombinovani set podataka. Veza pH - Zn (Fe) bila je očekivana zbog uticaja pH vrednosti na rastvorljivost ovih metala. Bourg and Bertin (1996) utvrdili su da su varijacije u koncentracijama rastvorljive frakcije Zn u vodi obrnuto proporcionalne pH vrednosti. Veće koncentracije Zn na manje frekventnim lokacijama mogu se objasniti u smislu negativne korelacije koja je dobijena između pH vrednosti i koncentracije Zn: srednja vrednost koncentracije Zn veća je za manje frekventne nego za frekventne lokacije, dok obrnuto važi za srednju vrednost pH. Pored navedenog, analiza pokazuje da postoje jake pozitivne korelacije između pH vrednosti i koncentracije Na za sva tri seta podataka, kao i pozitivne korelacije između koncentracije Ca i pH vrednosti za frekventne lokacije i kombinovani set podataka. Ranije je rečeno da je glavni izvor Ca na svim lokacijama najverovatnije mineral kalcijum karbonat. Poznato je da se sa porastom pH vrednosti povećava rastvorljivost karbonata. Sa druge strane, NaCl kao glavni izvor Na u uzorcima istopljenog snega ne utiče na promenu kiselosti. Pozitivna korelacija između Na i pH vrednosti mogla bi biti posledica prisustva nečistoća u soli za posipanje puteva i/ili pozitivne korelacije između koncentracije Na i Ca.

Prema očekivanjima, neki od metala antropogenog porekla međusobno su jako povezani na pragu značajnosti 0,05. Za kombinovani set podataka, utvrđene su pozitivne korelacije između Al i Cu. To je bio slučaj i za Fe i Zn kod kojih jaka statistički značajna pozitivna korelacija postoji za sve tri grupe podataka. Na slici 4.8 b) prikazana je korelacija između Fe i Zn za uzorke sa manje frekventnih lokacija. Ova pozitivna korelacija u skladu je sa činjenicom da emisija metala iz antropogenih izvora doprinosi povećanju nivoa ovih elemenata u atmosferi, a samim tim i u sastavu snega. Za sva tri seta podataka takođe je utvrđena pozitivna korelacija između Ca i K što ukazuje da ova dva elementa potiču iz istog izvora. Ono što nije bilo očekivano je jaka pozitivna korelacija između Ca i Pb. Koeficijent korelacije između ova dva elementa veći je od prethodno pomenutog (između Ca i K) za kombinovani set podataka, ali treba uzeti u obzir da je Pb - Ca korelacija računata za 50 % manje podataka u odnosu na podatke za Ca - K korelaciju. Realizovane vrednosti *t*-testa za ova dva koeficijenta bile su: $t = 3,72$ za Pb - Ca i $t = 2,37$ za Ca - K. Poznato je da što je broj uzoraka veći, kritična vrednost za koeficijent korelacije na datom pragu značajnosti je manja, što znači da i veličina uzorka ima uticaja na ishod statističkog testa.

Tabela 4.9. Spirmanovi rang koeficijenti za izmerene parametre na svim lokacijama: kombinovani set podataka

Metal	Ca	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	K	Na	pH
Al	0,49	0,70*	-0,10	-0,05	0,36	-0,15	0,24	0,30	0,28
Ca		0,38	-0,53	0,18	0,86*	-0,50	0,56*	0,74*	0,58*
Cu			0,09	0,14	-0,18	-0,13	0,26	0,27	0,06
Fe				d0,37	-0,61	0,73*	-0,39	-0,49	-0,81*
Mn					-0,37	0,45	0,21	-0,07	-0,45
Pb						-0,86*	-0,43	0,71	0,71
Zn							-0,64*	-0,82*	-0,85*
K								0,69*	0,49
Na									0,73*
Metal		d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	D[4,3]	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	D[1,0]
		v.b.	v.b.	v.b.		n.b.	n.b.	n.b.	
Al		-0,18	-0,08	0,05	0,04	-0,07	0,00	-0,25	-0,07
Ca		-0,16	-0,32	-0,24	-0,31	0,24	0,30	0,01	-0,09
Cu		-0,13	-0,14	-0,17	-0,22	0,01	-0,01	-0,21	-0,06
Fe		0,33	0,51	0,54*	0,54*	0,02	-0,05	0,13	0,13
Mn		0,28	0,29	0,14	0,20	0,36	0,33	0,40	0,22
Pb		0,14	0,14	0,21	0,25	0,02	0,05	0,00	0,02
Zn		0,12	0,24	0,38	0,38	-0,08	-0,07	0,05	0,01
K		0,16	0,10	-0,21	-0,03	0,31	0,33	0,20	0,12
Na		0,01	-0,18	-0,27	-0,30	0,34	0,38	0,17	0,07

* p- vrednost $\leq 0,05$

U mnogim studijama pokazano je da se sa porastom veličine čestica smanjuju korelacije između suspendovane materije i hemijskog sastava elemenata (Sansalone et al., 1995; German and Svensson, 2002; Westerlund and Viklander, 2006). Hemijska analiza izvršena za filtrirane uzorke istopljenog snega dala je za rezultat kumulativnu vrednost: koncentracije rastvorenih frakcija metala + koncentracije finih (sitnih) čestica koje su prošle kroz filter. Korelaciona analiza često se koristi za postavljanje hipoteza. U ovom slučaju pošlo se od hipoteze da je za metale koji su preferentno vezani za sitnije čestice, porast koncentracije praćen rastom veličine čestica. Glenn i Sansalone (2002) ispitivali su sadržaj teških metala u snegu koji je bio izložen intenzivnom saobraćaju kao i aktivnostima održavanja autoputeva. Njihovi rezultati pokazali su da su Pb, Cu, Cd, Zn, Al, Mg i Fe bili veoma vezani za čestičnu materiju, dok su Na i Ca bili uglavnom u rastvorljivom obliku za sve ispitivane lokacije na autoputu. Rezultati koji su dobijeni za Novi Sad u saglasnosti su sa onima koje su objavili i Glenn i Sansalone (2002): ni za Na ni za Ca nije utvrđena statistički značajna korelacija sa parametrima raspodele veličine finih čestica. Ovaj rezultat bio je očekivan zato što je so za posipanje puteva praktično jedini izvor Na i zato što je NaCl skoro u potpunosti u rastvorenom obliku u uzorcima istopljenog snega.

Prema navodima u literaturi, najveći deo ukupnog sadržaja metala u snegu u blizini puteva povezan je sa srednjim i krupnijim česticama (Sansalone et al., (2003); Magill and Sansalone, 2010). Prilikom ispitivanja snega u Novom Sadu utvrđeno je da postoji veza između koncentracija metala i frakcije finih čestica. Ustanovljena je pozitivna korelacija između sadržaja elemenata koji uglavnom potiču iz antropogenih izvora (Fe, Zn, Al) i parametara raspodele veličine čestica prema zapreminskom udelu (Vučinić Vasić et al., 2012). Iz toga se može zaključiti da su ovi elementi skoncentrisani u česticama koje zauzimaju najveći deo zapremine finih čestica. Između koncentracija metala i parametara raspodele zasnovane na broju čestica nije utvrđena statistički značajna korelacija.

4.3. Uzorci gradskog zemljišta u Novom Sadu

Ispitan je ukupno 121 uzorak gradskog zemljišta Novog Sada. Najveći broj uzoraka prikupljen je u neposrednoj blizini puteva i raskrsnica. Analizirana su fizičko-hemijska svojstva zemljišta (mehanički i mineraloški sastav, pH (KCl), organska materija, CaCO₃, lakopristupačni fosfor), ukupni i pristupačni sadržaj 8 metala u zemljištu (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) i njihova prostorna raspodela, kao i specifične aktivnosti radionuklida ²¹⁰Pb i ¹³⁷Cs i vertikalna distribucija ²¹⁰Pb u zemljištu. Pored korelacione analize pri obradi rezultata merenja korišćene su multivarijacione statističke metode (klaster analiza i analiza glavnih komponenta). Pri određivanju prostorne raspodele ukupnih metala primenjene su geostatističke metode. Mape distribucije zagađenosti zemljišta Novog Sada teškim metalima dobijene su pomoću kriging interpolacijske metode.

4.3.1. Fizičko - hemijske osobine zemljišta

- Osnovna hemijska svojstva zemljišta

Za ocenu zagađenosti zemljišta organskim i neorganskim polutantima veoma je bitno poznavanje mehaničkog sastava zemljišta i osnovnih hemijskih svojstava kao što su pH-vrednost, sadržaj humusa, kalcijum-karbonata i lako pristupačnog fosfora. Rasponi i srednje vrednosti hemijskih svojstava i udeo frakcija gline, praha i peska dati su u tabeli 4.10, a pojedinačne vrednosti navedenih parametara sa svih ispitivanih lokacija gradskog zemljišta Novog Sada u Prilogu B i C.

Tabela 4.10. Hemijska svojstva zemljišta i udeo frakcija peska, praha i gline na gradskom području Novog Sada

	pH(KCl)	CaCO ₃ [%]	OM [%]	P ₂ O ₅ [mg/100 g]	Pesak [%]	Prah [%]	Glina [%]
Srednja vrednost	7,53	11,6	2,86	36,3	76,3	15,3	8,4
Medijana	7,54	11,4	2,92	29,8	78,0	15,2	6,8
Min	7,19	3,8	1,47	6,0	46,8	2,3	1,6
Max	7,89	19,4	3,86	131,5	95,9	29,7	23,5
SD	0,13	3,5	0,56	22,8	9,0	5,1	4,4
RSD	0,02	0,3	0,20	0,63	0,12	0,33	0,52

Vrednost pH zemljišta ima presudan uticaj na dinamiku teških metala u zemljištu jer se u kiseloj sredini oslobađaju veće količine metala u zemljišni rastvor, što može biti toksično za biljke. Potencijalna supstitucionna kiselost (pH u KCl) bila je u intervalu (7,2 – 7,9) tako da svi uzorci pripadaju klasi slabo alkalnih zemljišta. Kako su metalni katjoni više pokretljivi u kiseloj sredini, ovo je povoljan podatak u pogledu manje pristupačnosti teških metala biljkama.

Prema sadržaju karbonata, više od polovine uzoraka (68,6 %) pripada jako karbonatnom tipu zemljišta, 28,9 % srednje karbonatnom, a samo 2,5 % uzoraka slabo karbonatnom tipu zemljišta. Sadržaj CaCO_3 analiziranih uzoraka zemljišta varirao je od 3,8 do 19,4 % sa prosečnom vrednošću od 11,6 %. Karbonati kao mineralni deo zemljišta značajno utiču na fizičko-hemijske osobine zemljišta, a karakteristično je da se njihov sadžaj sporo menja u zemljištu tokom vremena. Ekstremno visoke vrednosti karbonata imobilisu usvajanje pojedinih mikorelemenata od strane biljaka.

Sadržaj humusa (organske materije) bio je u intervalu od 1,47 do 3,86 % sa srednjom vrednošću od 2,86 %, a svi uzorci su ravnomerno raspoređeni u dve klase zemljišta: 52,9 % uzoraka pripada slabo humoznom, a 47,1 % dosta humoznom zemljištu. Nijedan uzorak ne nalazi se u kategoriji jako ili vrlo jako humoznog zemljišta. Humus je jedan od faktora imobilizacije metala, na primer olova u zemljištu, tako da njegov povećani sadržaj značajno utiče na smanjenje udela pristupačnog olova u zemljištu.

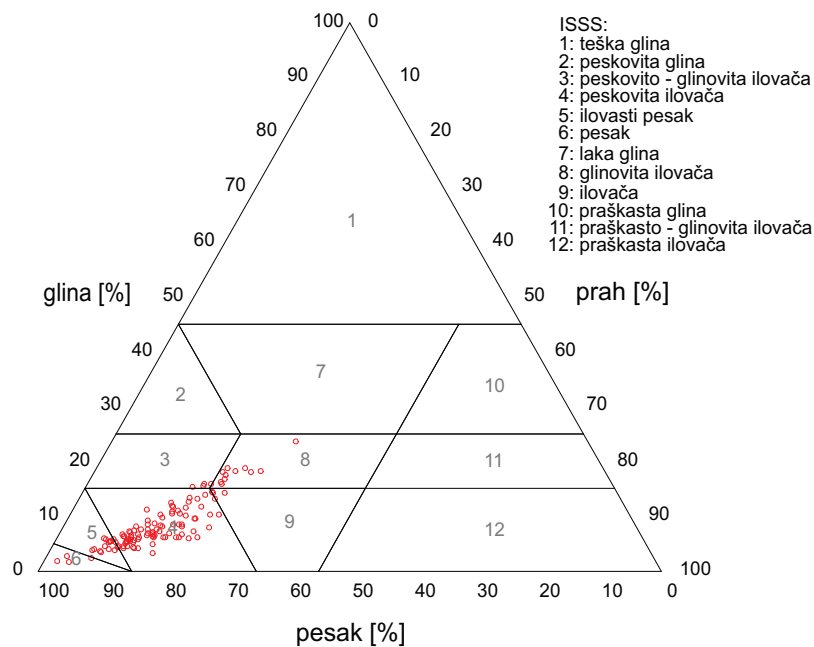
Tabela 4.11. Stanje obezbeđenosti zemljišta fosforom

Nivo	P_2O_5	$\frac{mg}{100g}$	Broj uzoraka	[%]
vrlo nizak	< 5		0	0
nizak	5 – 10		6	4,96
srednji	10 – 15		11	9,09
optimalan	15 – 25		36	29,75
visok	25 – 50		36	29,75
vrlo visok	50 – 100		31	25,62
toksičan	> 100		1	0,83

Najveće varijacije zabeležene su kod vrednosti nivoa lako pristupačnog fosfora, a rezultati su prikazani u tabeli 4.11. Po 30 % uzoraka zemljišta nalazi se u klasi optimalnog i visokog sadržaja fosfora, a 25 % je u kategoriji vrlo visokog sadržaja. Toksični nivo fosfora zabeležen je za jedan uzorak. Ovakvi rezultati idu u prilog manjoj mobilnosti nekih metala naročito olova, jer visok sadržaj fosfora pogoduje jačem vezivanju olova za čestice zemljišta.

• Mehanički sastav zemljišta

Koncentracije pristupačnih oblika metala zavise i od mehaničkog sastava zemljišta, odnosno sadržaja frakcije gline. Generalno, koncentracije metala su manje u zemljištima lakšeg mehaničkog sastava (peskovitim zemljištima), a veće u teškim, glinovitim zemljištima. Slika 4.9 prikazuje raspodelu čestica po veličinama za sve uzorke zemljišta. Srednje vrednosti frakcija peska, praha i gline bile su 76,3 %, 15,3 % i 8,4 %, respektivno. Zemljište ispitivanog područja pretežno je lake, peskovite teksture. Najveći broj uzoraka (70 %) pripada teksturnoj klasi sitnopeskovite ilovače, 14,9 % klasi ilovastog sitnog peska, 12,4 % glinovitoj ilovači, a u najmanjem procentu bila je zastupljena klasa ilovače.



Slika 4.9. Teksturna klasifikacija prikupljenih uzoraka zemljišta

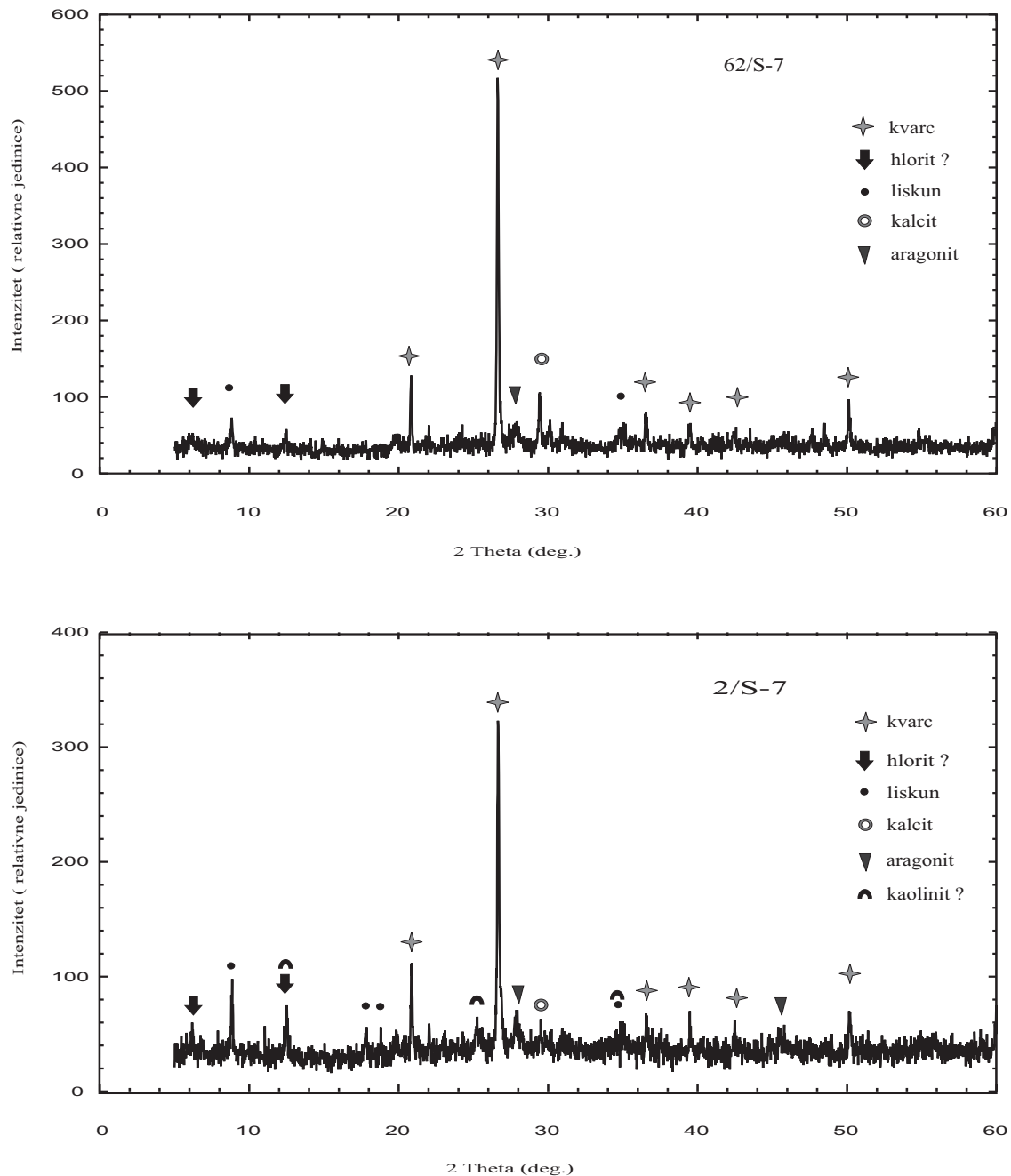
• Identifikacija minerala zemljišta

Minerali u frakciji prah + glina identifikovani su pomoću difraktograma praha za uzorke 2/S-7 i 62/S-7. Na osnovu određivanja mehaničkog sastava sastava zemljišta kao što je opisano u poglavlju 3.4.2, a prema udelu frakcije sitne zemlje, uzorak 2/S-7 pripada teksturnoj klasi ilovače, a uzorak 62/S-7 klasi ilovastog sitnog peska. Snimljeni difraktogrami prikazani su na slici 4.10. Identifikacija minerala izvršena je na osnovu karakterističnih međuravanskih rastojanja (d) za pojedine minerale, preuzetih iz literature (Brindley and

Brown, 1980). Najintenzivniji difrakcioni pik na oba difraktograma koji se javlja na difrakcionom uglu $2\theta = 26,63^\circ$ ($d = 3,34 \text{ \AA}$), ukazuje na prisustvo kvarca u značajnom procentu. Na difraktogramima se uočava još nekoliko difrakcionih pikova karakterističnih za mineral kvarca čija međuravanska rastojanja iznose: $4,26 \text{ \AA}$; $2,46 \text{ \AA}$; $2,28 \text{ \AA}$; $1,98 \text{ \AA}$ i $1,82 \text{ \AA}$. Mineral kvarc koji je po hemijskom sastavu silicijum oksid značajno je zastupljen u ilovači. Na najverovatnije prisustvo hlorita ukazuju difrakcioni pikovi čija međuravanska rastojanja iznose $14,24 \text{ \AA}$ i $7,13 \text{ \AA}$. Minerali iz grupe hlorita su generalno po hemijskom sastavu magnezijско - gvožddeviti hidratizirani alumosilikati, a od sadržaja Mg i Fe zavisi tip hlorita (na primer: klinohlor, šamozit). Difrakcioni maksimumi na oko 14 \AA i 7 \AA (kod klasično snimljenih rendgenskih difraktograma) karakteristični su, osim za hlorit, još i za smektitisku grupu minerala (14 \AA) i kaolinit (7 \AA). Za precizno određivanje ovih mineralnih vrsta neophodno je sporo snimanje orijentisanih preparata glinovite frakcije samo malih uglova 2θ . U oba uzorka identifikovano je prisustvo liskuna - minerala koji su značajno zastupljeni u glinama. Liskuni su po hemijskom sastavu hidratizirani Al-silikati K, Na, Mg, Fe. Ove minerale karakteriše savršena cepljivost u jednom pravcu. Najrasprostranjeniji minerali koji pripadaju grupi liskuna su muskovit i biotit. Pored pomenuta dva minerala, značajni predstavnici liskuna koji se javljaju u zemljištima su još glaukonit i ilit. Difrakcioni maksimumi koji ukazuju na prisustvo ove grupe minerala u ispitivanim uzorcima malog su intenziteta i ne mogu se iskoristiti za preciznu identifikaciju pojedinih minerala. Na osnovu njihovih intenziteta može se jedino pretpostaviti da je procentualna zastupljenost ove grupe minerala u uzorku 2/S-7 veća. Iz grupe karbonatnih minerala utvrđeno je prisustvo kalcita i aragonita i to kod oba uzorka. Kalcit i aragonit su dva prirodna polimorfna oblika kalcijum karbonata, hemijske formule CaCO_3 . Karbonatni minerali su značajno prisutni u ilovači. Difrakcioni pik kalcita za uzorak 62/S-7 je nešto izraženiji nego za uzorak 2/S-7, što bi se moglo objasniti činjenicom da je i u polaznom uzorku broj 62 utvrđen veći sadržaj karbonata (8,5%) u poređenju sa polaznim uzorkom 2, u kojem je sadržaj karbonata bio 3,8% (tabela 4.21).

Slični podaci o identifikaciji minerala u zemljištu mogu se pronaći i u literaturi. Za gradsko zemljište sa niskim sadržajem gline (2,3 – 5,7%) u gradu Huzhou, Kina, kao glavne mineraloške faze Wang et al. (2006) identifikovali su ilit, kaolinit, hlorit i ilit-montmorilonit. Mineraloška analiza industrijskog i gradskog zemljišta u Kingstonu, Jamajka (Mandal and Voutchkov, 2011) pokazala je da su od minerala bili prisutni kvarc, kalcit, albit i K-feldspat. Veličina čestica zemljišta najvećim delom bila je u rangu finog peska i praha ($105 - 149 \mu\text{m}$ i $< 53 \mu\text{m}$). Hardy and Cornu (2006) ispitivali su mineraloški sastav šumskog i poljoprivrednog zemljišta u Francuskoj za različite veličine čestica u intervalima: $0 - 0,02 \mu\text{m}$; $0,02 - 2 \mu\text{m}$; $2 - 5 \mu\text{m}$; $5 - 10 \mu\text{m}$; $10 - 20 \mu\text{m}$ i $20 - 50 \mu\text{m}$. Oni su utvrdili da se intenzitet difrakcionog

pika kvarca ($3, 34 \text{ \AA}$) povećava sa povećanjem veličine čestica. Nasuprot tome, pikovi hlorita ($14, 24 \text{ \AA}$) i liskuna (10 \AA) smanjivali su se sa povećanjem veličine čestica.



Slika 4.10. Difraktogrami praha dva uzorka zemljišta u frakciji prah + glina ($< 25 \mu\text{m}$)

4.3.2. Ukupni sadržaj metala

Vrednosti koncentracija ispitivanih metala u gradskom zemljištu Novog Sada za sve uzorke ($n = 121$) date su u Prilogu D. U tabeli 4.12 prikazani su osnovni statistički parametri originalnog seta podataka zajedno sa vrednostima koncentracija metala za zemljišta u svetu i fonskim koncentracijama za nezagađena poljoprivredna zemljišta u Vojvodini (Ubavić et al., 1993). U cilju procene stepena kontaminacije kao i procene rizika zbog prisustva teških metala u zemljištu, u mnogim zemljama ustanovljeni su standardi za kvalitet zemljišta (Bia-sioli et al., 2007; Luo et al., 2012a; Guagliardi et al., 2013). Dobijeni rezultati poređeni su sa vrednostima koje su propisane zakonskom regulativom u Republici Srbiji (Službeni glasnik RS 88/2010). Prema važećem pravilniku Republike Srbije granične i remedijacione vrednosti za zemljišta koja se ne koriste za poljoprivrednu proizvodnju, iste su kao ciljne i interventne vrednosti za teške metale u zemljištu i sedimentu ustanovljene od strane holandskog Mini-starstva građevine, prostornog planiranja i zaštite životne sredine.

Tabela 4.12. Koncentracije metala [mg/kg] u gradskom zemljištu Novog Sada ($n = 121$)

	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Srednja vrednost	6,5	7,3	28,0	38,8	368,6	28,7	82,3	100,3
Medijana	6,3	7,2	28,4	27,7	363,6	27,7	48,7	100,5
Moda	6,27	7,18	26,51	/	373,6	27,68	/	108,3
Min	2,1	3,5	10,6	4,4	199,7	10,2	8,9	46,2
Max	11,1	11,2	50,8	459,2	622,6	74,2	999,1	193,8
SD	1,7	1,4	6,7	58,0	70,0	8,7	110,9	29,9
RSD	0,26	0,19	0,24	1,49	0,19	0,30	1,35	0,30
Kurtozis	0,17	0,34	0,82	41,79	1,22	8,77	38,66	0,11
Skjunis (<i>Skewness</i>)	0,16	0,03	0,07	6,29	0,40	2,05	5,17	0,57
a_p (S-W test)	0,388*	0,829*	0,497*	0,00	0,062*	0,00	0,00	0,011
^b Fonske koncentracije	2,2		30,0	17,1		14,8	17,2	60,3
^c Zemljišta u svetu	6,0	8,0	70,0	30,0		50,0	35,0	90,0
^d GV	29	9	100	36		35	85	140
^e RV	55	240	380	190		210	530	720

^a p - vrednosti Shapiro-Wilk testa normalnosti za originalni set podataka: raspodela je normalna za vrednosti veće od 0,05

^b Fonske koncentracije - vrednosti koncentracija metala za nezagađeno poljoprivredno zemljište regiona (Ubavić et al., 1993)

^c Zemljišta u svetu (Adriano, 2001)

^d GV: Granične vrednosti teških metala u zemljištu (Službeni glasnik RS 88/2010)

^e RV: Preporučene vrednosti za remedijaciju metala iz zemljišta (Službeni glasnik RS 88/2010)

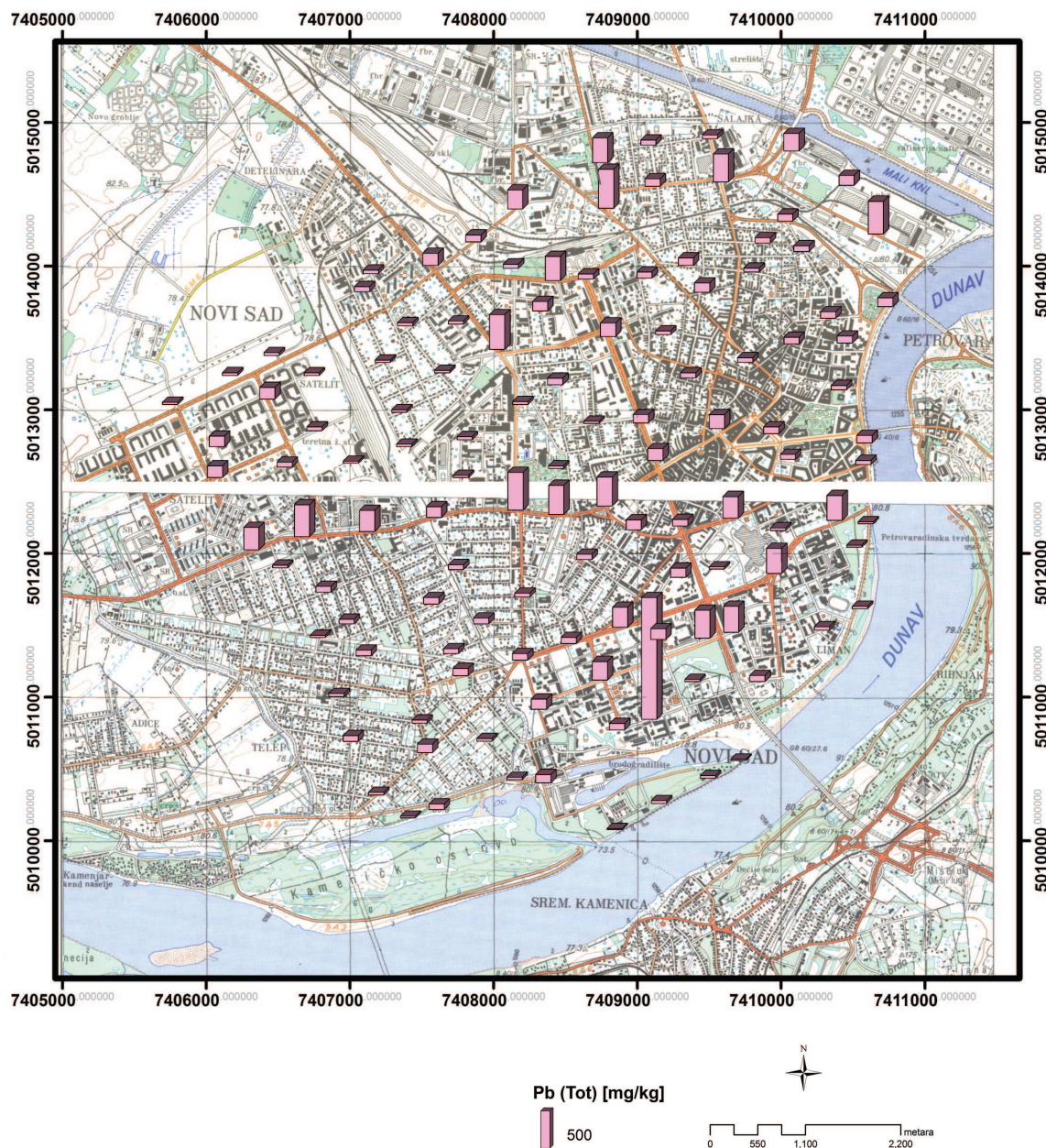
Ispitivani metali poređani su po opadajućim koncentracijama (srednje vrednosti) u sledeći niz: Mn, Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, Co, i As. Najveća srednja vrednost bila je za Mn ($368,6 \text{ mg/kg}$), što je uporedivo sa prosečnim sadržajem mangana u gornjim slojevima Zemljine kore (530 mg/kg : Wedepohl, 1995). Srednja koncentracija Cu ($38,8 \text{ mg/kg}$) neznatno prelazi graničnu vrednost standarda (36 mg/kg) za kvalitet zemljišta u Srbiji, dok je koncentracija Pb ($82,3 \text{ mg/kg}$) veoma blizu granične vrednosti (85 mg/kg). Remedijacione vrednosti premašene su za dva metala: na tri lokacije za Cu, sa najvećom koncentracijom od $459,2 \text{ mg/kg}$, i na jednoj lokaciji za Pb gde je izmerena koncentracija od 999 mg/kg . Na slici 4.11 dat je histogramski prikaz ukupnog sadržaja olova na ispitivanim lokacijama.

Jedan od parametara koji može ukazati na antropogeno poreklo teških metala u zemljištu je faktor obogaćenja EF (engl. *Enrichment Factor*) koji pokazuje koliko puta je koncentracija posmatranog metala u uzorku veća od fonske koncentracije u zemljištu. U tabeli 4.13 dati su faktori obogaćenja zemljišta metalima u odnosu na prosečne koncentracije metala u nezagađenim poljoprivrednim zemljištima u Vojvodini. Minimalno obogaćenje nađeno je kod svih uzoraka za Co i Cr. Kod većine uzoraka zemljišta za Cu, Ni i Zn zabeleženo je minimalno obogaćenje, a kod približno trećine uzoraka ovih metala umereno obogaćenje (2 - 5 puta veće vrednosti od fonskih koncentracija). Najveća zagađenost utvrđena je za Pb: za 20 % uzoraka vrednosti koncentracija bile su značajno veće (5 - 20 puta) od fonskih koncentracija. Veoma visoka vrednost faktora obogaćenja za Pb ($20 < EF < 40$) registrovana je za jedan uzorak zemljišta. Iako je za As takođe dobijena vrednost EF koja pokazuje umerenu zagađenost, ovaj rezultat trebalo bi uzeti sa rezervom iz sledećih razloga: fonska koncentracija sa kojom je računat EF faktor za ovaj element bila je $2,2 \text{ mg/kg}$. Međutim, prema rezultatima do kojih su došli Mrvić et al. (2013), za Centralnu Srbiju, fonske koncentracije As (u zavisnosti od tipa zemljišta) varirale su od $4,2 - 8 \text{ mg/kg}$, a za zemljište istog tipa kao na ispitivanom području Novog Sada (fluvisol) vrednost je bila 8 mg/kg . Kada bi se to uzelo u obzir, vrednosti EF faktora za As bile bi znatno manje za sve ispitivane uzorke.

Tabela 4.13. Klasifikacija nivoa zagađenosti zemljišta teškim metalima na osnovu vrednosti faktora obogaćenja

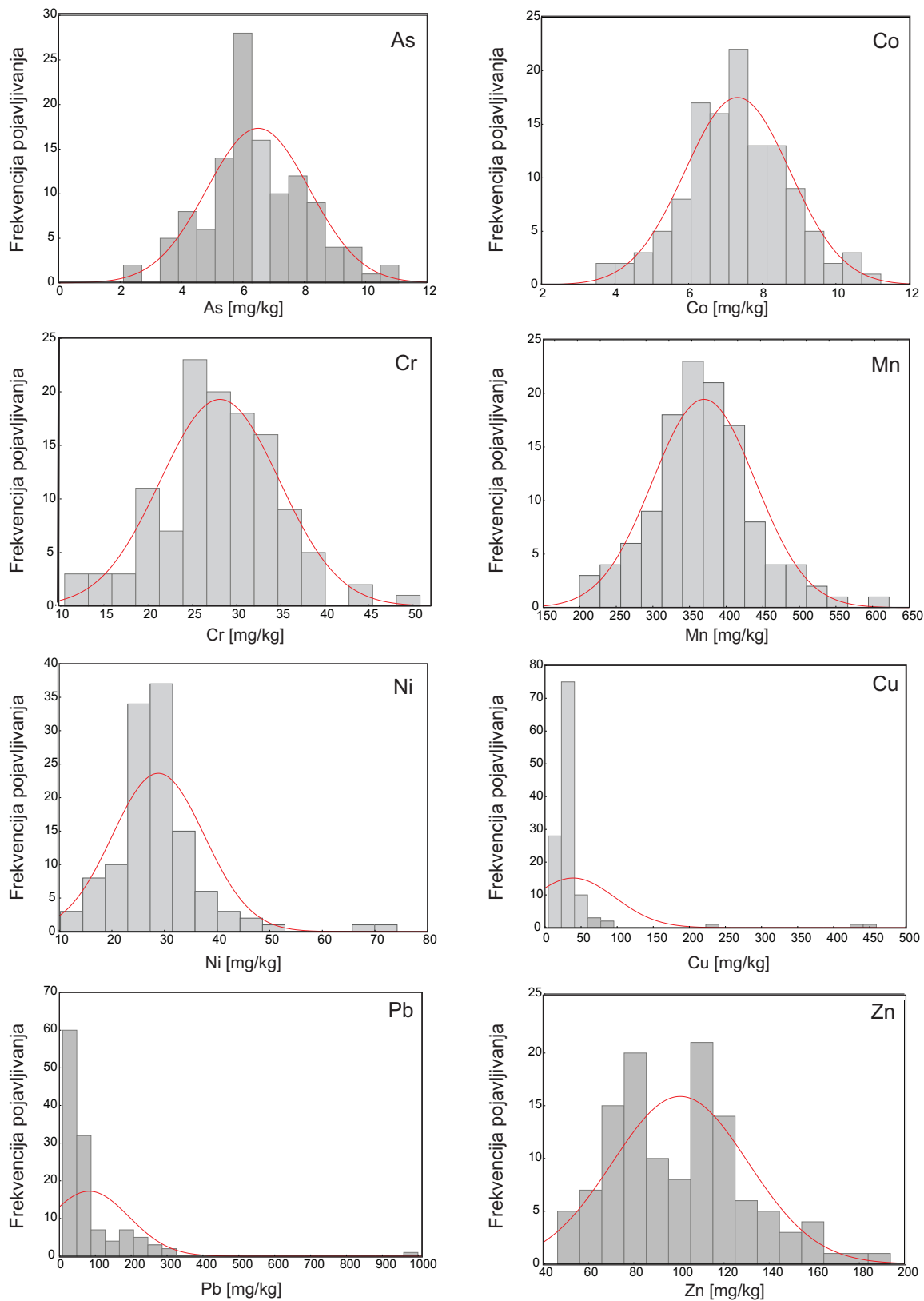
EF	Zagađenost	As	*Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
< 2	neznatna do niska	12,4	100	100	67,8	59,5	34,7	75,2
2 – 5	umerena	87,6	0	0	28,9	39,7	39,7,3	24,8
5 – 20	znatna	0,8	0	0	3,3	0,8	24,8	0
20 – 40	veoma visoka	0	0	0	0	0	0	0
> 40	ekstremno visoka	0	0	0	0	0	0,8	0

* Za izračunavanje EF faktora kobalta korišćena je vrednost koncentracije za nezagađena zemljišta u svetu (8 mg/kg)



Slika 4.11. Ukupni sadržaj Pb u zemljištu na užem gradskom području Novog Sada

Histogrami učestalosti pojavljivanja koncentracija 8 ispitivanih metala (As, Co, Cr, Mn, Ni, Cu, Pb i Zn) prikazani su na slici 4.12. Statistička raspodela podataka proverena je pomoću Šapiro-Vilk testa normalnosti. Primenom ovog testa (na pragu značajnosti $p > 0,05$) utvrđeno je da su normalno distribuirani originalni skupovi podataka za As, Co, Cr i Mn.



Slika 4.12. Frekvencijski histogrami koncentracija ispitivanih metala

Pregled objavljenih rezultata istraživanja o sadržaju teških metala u zemljištima u regionu i nekim evropskim gradovima dat je u tabeli 4.14. Poređenje rezultata sa drugim istraživanjima pokazalo je da su srednje vrednosti koncentracija Cu, Pb i Zn dobijenih u ovoj studiji nešto manje od vrednosti datih u studiji koja je obuhvatila 34 evropska grada (Luo et al., 2012a). Srednje vrednosti koncentracija za Co i Ni, bile su nešto veće u odnosu na vrednosti koje su prikazali Luo et al. (2012a). Uzimajući u razmatranje gradove u regionu, može se videti da su rezultati iz Novog Sada veoma slični rezultatima koji su dobijeni u Ljubljani (Biasioli et al., 2007). U Beogradu, jednom od najvećih gradova u regionu, zabeležena je znatno veća koncentracija Pb (Marjanović et al., 2009) što je verovatno posledica veće gustine saobraćaja, jer je u Srbiji u to vreme još uvek bio u upotrebi olovni benzin. Poređenje srednjih vrednosti koncentracija metala u ovoj studiji sa fonskim koncentracijama metala u nezagađenom poljoprivrednom zemljištu u Vojvodini i nezagađenim zemljištima u svetu (tabela 4.12) ukazuje da je gradsko zemljište Novog Sada znatno zagađeno sa takozvanim „urbanim” metalima (Cu, Pb i Zn).

Tabela 4.14. Srednje vrednosti koncentracija metala [mg/kg]
u gradskom zemljištu nekih evropskih gradova

Ispitivano područje	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Literatura
Gradsko područje Novog Sada	6,5	7,3	28	38,8	368,6	28,7	82,3	100,3	Ova studija (Mihailović et al., 2014c)
^a 34 evropska grada	13	6.4	59	46		22	102	130	Luo et al., 2012a
Beograd (Srbija)		16.5		46.3	417.6		298.6	174.2	Marjanović et al., 2009
Zagreb (Hrvatska)		10.9	54.6	56.1		35.2	23.2	77.9	Sollito et al., 2010
Ljubljana Slovenija)			34	39		26	87	148	Biasioli et al., 2007
Sevilla (Španija)			34	55		28	123	105	Biasioli et al., 2007
Torino (Italija)			171	90		185	169	182	Biasioli et al., 2007
Murcia (Španija)			19.2	11.8	149.7	11.7	67.9	21.57	Acosta et al., 2010
Berlin (Nemačka)	5,1		35	79,5		10,7	119	243	Birke and Rauch, 2000

^a Medijane

• Korelacije i analiza grupisanja

Korelaciona analiza sprovodi se da bi se procenio stepen zavisnosti između bilo kojeg para varijabli u grupi odabranih metala. Veze između elemenata mogu da pruže informacije o poreklu metala, odnosno jake korelacije između koncentracija metala mogu da ukažu na

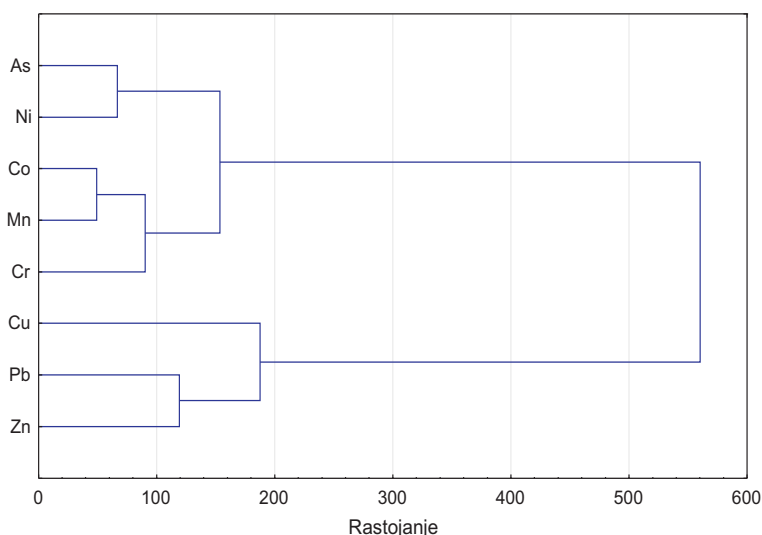
zajednički izvor (Romić and Romić, 2003). U tabeli 4.15 dati su Pirsonovi koeficijenti korelacije između ispitivanih metala. Jaka pozitivna korelacija postoji između As, Co, Cr, Mn i Ni, na primer: As - Co ($r = 0,73$); As - Ni ($r = 0,73$); Co - Mn ($r = 0,80$); Cr - Mn ($r = 0,63$) i Cr - Ni ($r = 0,64$). Ovakvi rezultati, zajedno sa relativno niskim vrednostima koncentracija i standardnih devijacija, ukazuju na verovatno prirodno poreklo ovih metala. Sa druge strane, postoje statistički značajne korelacije između Cu, Pb i Zn: Pb - Zn ($r = 0,50$) i Cu - Zn ($r = 0,40$), što označava mogućnost zajedničkog izvora ova tri metala. Uzimajući u obzir da su u uzorcima zemljišta dobijene visoke koncentracije Cu, Pb i Zn može se zaključiti da oni potiču iz antropogenih izvora. Do sličnih zapažanja došli su i drugi autori (Manta et al., 2002; Massas et al., 2010).

Tabela 4.15. Korelaciona matrica koncentracija metala u zemljištu ispitivanog područja

	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
As	0.73*	0.57*	-0.10	0.57*	0.73*	-0.10	0.14
Co		0.70*	-0.16	0.80*	0.54*	-0.21	-0.11
Cr			0.05	0.63*	0.64*	0.16	0.32
Cu				-0.10	0.04	0.18	0.40*
Mn					0.34	0.01	0.02
Ni						0.03	0.29
Pb							0.50*

* Korelacije su značajne na pragu 0,01 ($p \leq 0,01$)

U cilju identifikacije grupa metala koji potiču iz različitih izvora sprovedena je i hijerarhijska analiza grupisanja na originalnom setu podataka. Rezultati su ilustrovani dendrogramom na slici 4.13. Manje rastojanje između klastera označava jaču povezanost između varijabli (Lee et al., 2006). Metali su se izdvojili u dva klastera: prvi se sastoji od As, Co, Cr, Mn, Ni, a u drugom klasteru nalaze se Cu, Pb i Zn. Ovakav rezultat u skladu je sa relacijama koje se uočavaju u matrici korelacija i takođe podržava tezu o prirodnom poreklu As, Co, Cr, Mn i Ni. Metali grupisani u drugom klasteru, Pb, Cu i Zn, pretežno potiču iz antropogenih izvora. Prema podacima iz literature, izvori emisije ova tri metala su motorna vozila (Davis et al., 2001; Barber et al., 2006; Chen et al., 2010). Pb se u većoj ili manjoj meri emituje pri sagorevanju goriva, Zn se emituje iz motornih ulja i prilikom abrazije guma, dok se bakar oslobađa pri habanju kočnica i nekih mehaničkih delova vozila.



Slika 4.13. Hijerarhijski dendrogram ispitivanih metala

• Analiza glavnih komponenata

Osnovni cilj PCA analize je da se redukuje višedimenzionalnost prostora uzorak/promenljive, projektovanjem podataka u mnogo manje podskupove novih nekoreliranih varijabli zvanih glavne komponente (eng. „Principal Components”, PCs) (Einax et al., 1997). Originalne polazne varijable transformišu se u glavne komponente pomoću *eigen* analize. Svojtvene vrednosti su odgovarajuće varijanse glavnih komponenata u opadajućem nizu po veličini. Strategija analize je takva da se zadržava onaj broj glavnih komponenata koji će dati kumulativne varijanse čije su vrednosti $> 50-70\%$. Kaiser-ov kriterijum zadržava samo svojtvene vrednosti koje su > 1 . Rotacija dobijenih glavnih komponenata rađena je pomoću varimax algoritma normalizacije.

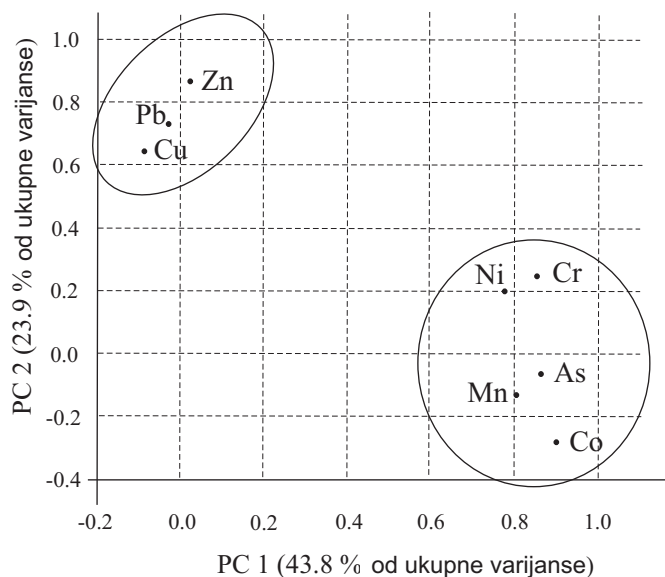
Rezultati PCA analize dobijenih u ovoj studiji (set čini osam varijabli i 121 uzorak) prikazani su u tabeli 4.16 i na slici 4.14. Dve glavne komponente sa svojtvenim vrednostima (*eigenvalues*) > 1 izdvajaju se iz ulaznih podataka, sa kumulativnom varijansom $67,6\%$. Nakon varimax rotacije korekcije za varijanse bile su zanemarljivo male. Prva komponenta (PC1) objašnjava $43,8\%$ od kumulativne varijanse i ima visoke vrednosti koeficijena korelacije za As, Co, Cr, Mn i Ni, što indicira da ovi elementi potiču iz istih (prirodnih) izvora. Druga komponenta (PC2) objašnjava $23,9\%$ od kumulativne varijanse, a koeficijenti korelacije su visoki za tri metala: Cu, Pb i Zn. Rezultati dobijeni postupkom PCA analize

u potpunosti se slažu sa rezultatima analize grupisanja kod koje su se jasno izdvojila dva klastera sa jednako grupisanim metalima.

*Tabela 4.16. PCA analiza: Koeficijenti korelacije
dve zadržane glavne komponente*

	Komponenta	
	PC1	PC2
As	0,860	-0,068
Co	0,892	-0,291
Cr	0,848	0,258
Cu	-0,092	0,629
Mn	0,788	-0,125
Ni	0,771	0,207
Pb	-0,031	0,737
Zn	0,159	0,869
Svojstvena vrednost	3,5	1,7
Var. [%] ^a	43,8	23,9

^a Procenat ukupne varijanse ulaznih podataka

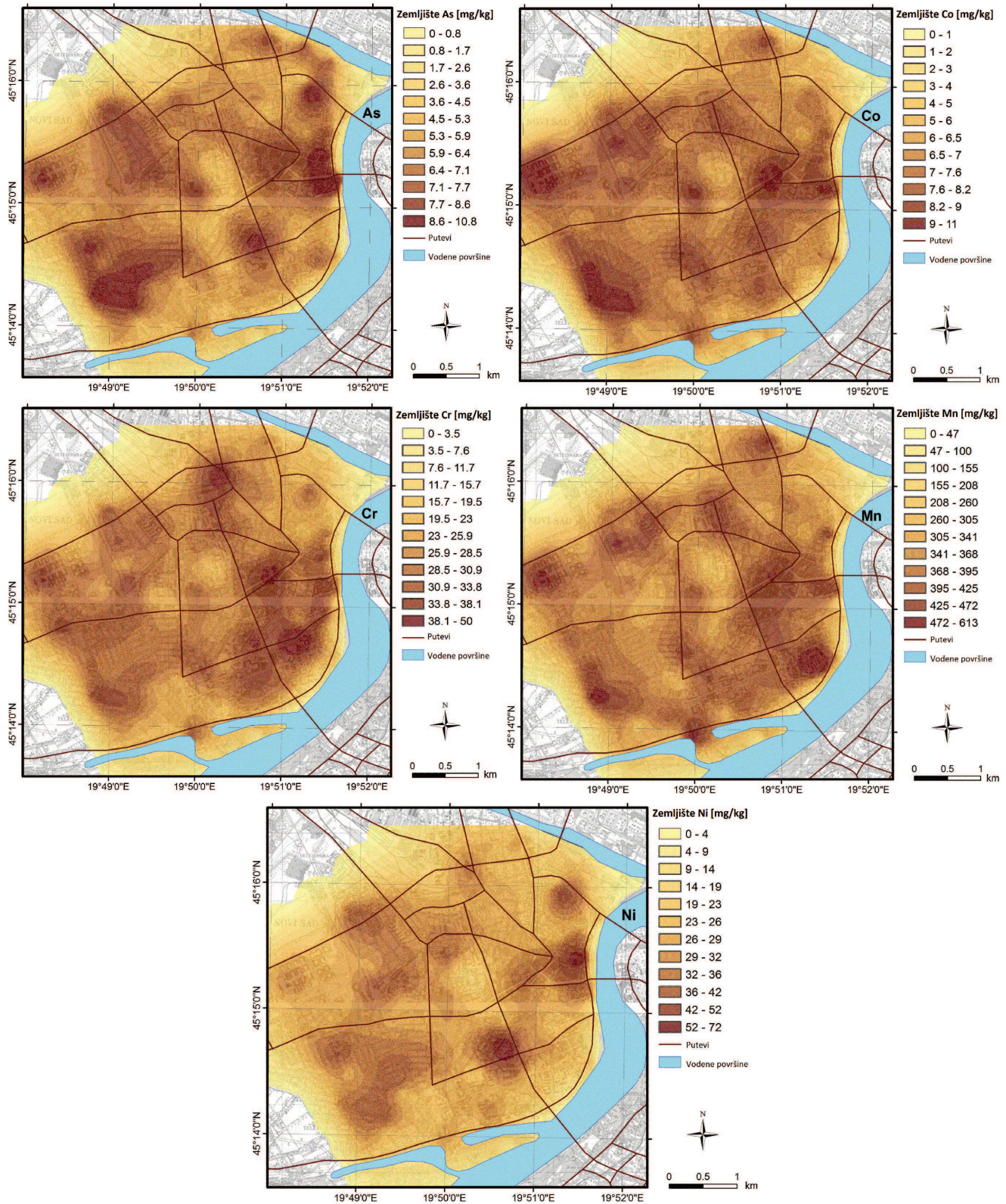


Slika 4.14. Grafički prikaz zavisnosti koeficijenta korelacije prve dve glavne komponente metala u uzorcima zemljišta (n = 121)

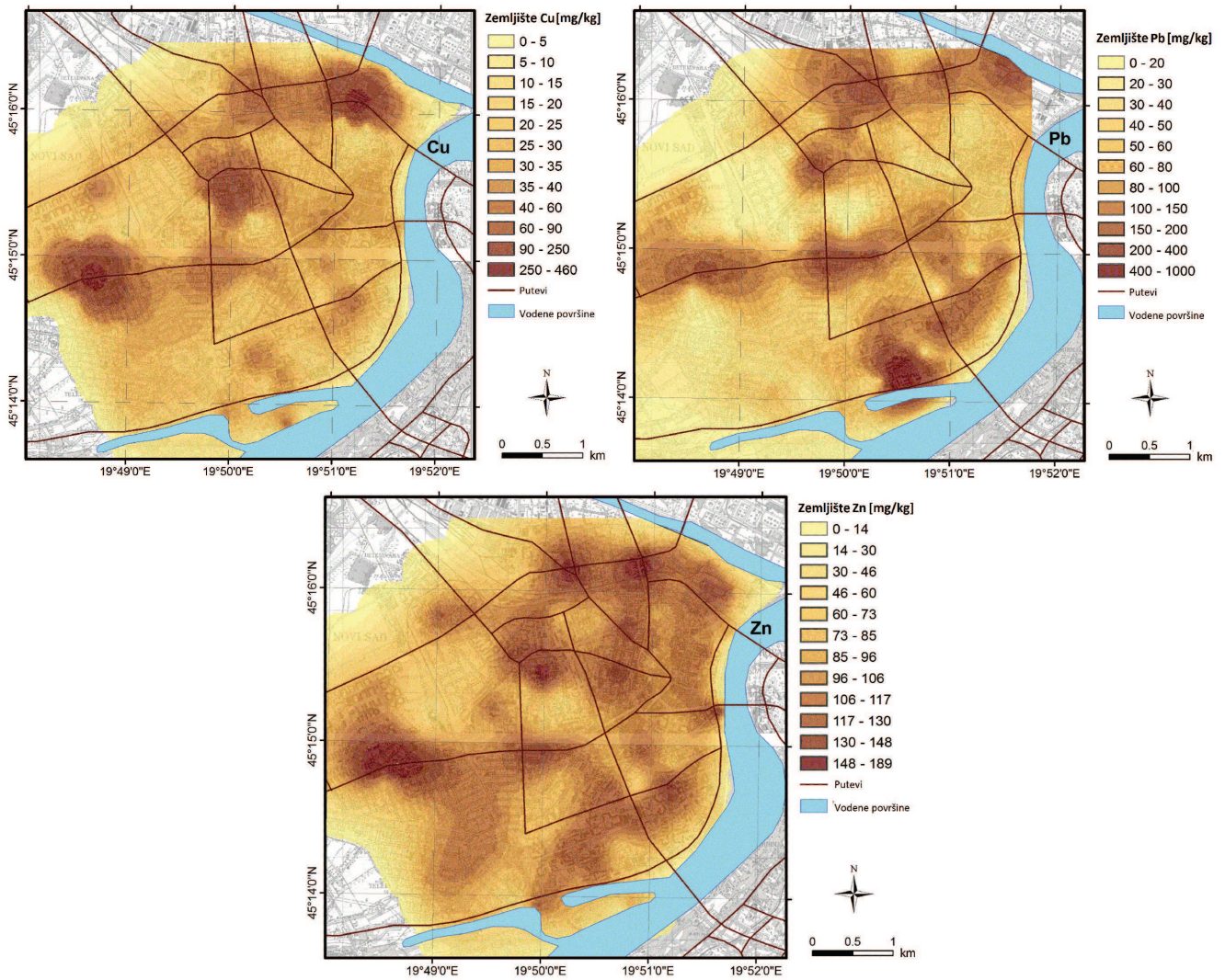
4.3.3. Prostorna analiza zagađenosti zemljišta teškim metalima

Ulazni podaci za izradu konturnih mapa distribucije metala u ispitivanom zemljištu bile su ukupne koncentracije metala. Kao teorijski model variograma korišćen je linearni model i zatim primenjena napredna interpolacijska metoda običnog kriginga. Vrednosti regionalizovane varijable na odabranoj lokaciji izračunate su na osnovu postojećih okolnih vrednosti. Kao rezultat kriging metode dobijen je kartografski prikaz (grafički model) koji ilustruje prostorni raspored podataka.

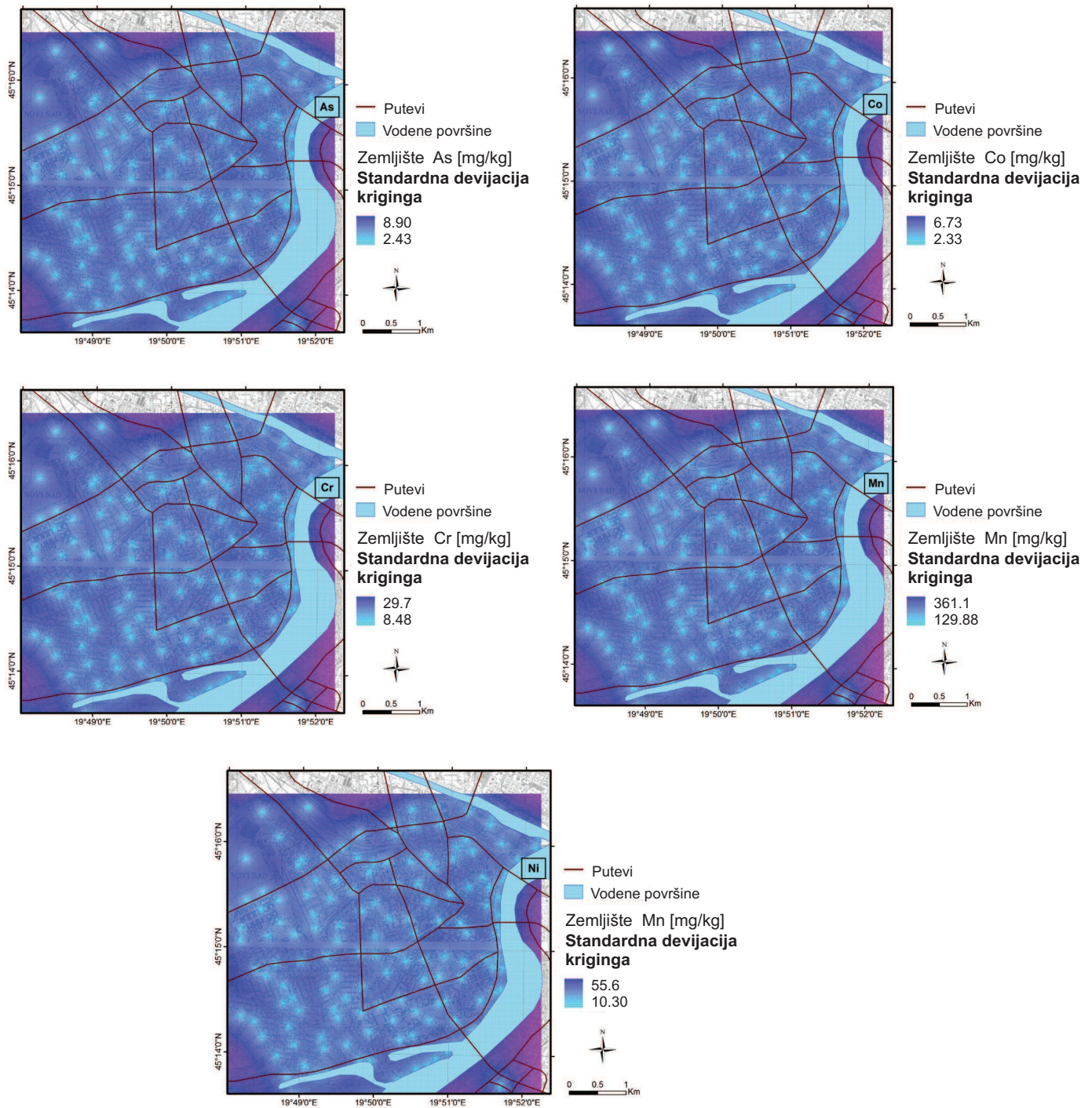
Konturne mape koncentracija ispitivanih metala u površinskom sloju gradskog zemljišta Novog Sada prikazane su na slikama 4.15 i 4.16, a mape kriging standardne devijacije na slikama 4.17 i 4.18. Sa slika 4.15 i 4.16 vidi se da se prostorne raspodele As, Co, Cr, Mn i Ni izrazito razlikuju od raspodele Cu, Pb i Zn. Oblik raspodele As, Co, Cr, Mn i Ni, kao i činjenica da je nivo ovih 5 metala u zemljištu prilično nizak, ukazuju na njihovo prirodno poreklo, najverovatnije iz peščanih aluvijalnih nanosa. Prema navodima iz literature, matični supstrat u aluvijalnim oblastima, pre svega na krečnjačkom terenu, determiniše sadržaj Mn, Cr i Ni (Adriano, 2001). U drugim studijama takođe je potvrđeno prisustvo Cr i Ni u aluvijalnim zemljištima regiona (Facchinelli et al., 2001; Abollino et al., 2002; Biasioli et al., 2006). Nasuprot prethodno opisanim raspodelama za As, Co, Cr, Mn i Ni u zemljištu, kod Cu, Pb i Zn izgled raspodele je drugačiji, a primetne su i veće varijacije u sadržaju ova tri metala. Na lokacijama u blizini puteva sa većom gustinom saobraćaja zabeleženi su viši nivoi metala: koncentracije olova uglavnom su bile u intervalu od 200 do 320 mg/kg , cinka od 100 do 190 mg/kg i bakra od 30 do 90 mg/kg . Zanimljivo je da se na mapi Pb uočava jedna kritična tačka (*hot-spot*) sa veoma visokom vrednošću koncentracije (999 mg/kg) u jugoistočnom delu grada u blizini manje prometnog puta, na lokaciji broj 62. Utvrđeno je da je izvor zagađenja na ovom mestu pogon za izradu akumulatora „Melbat” koji se nalazi na udaljenosti od nekoliko desetina metara od ispitivanog mernog mesta. Takođe su registrovana i dva mesta na mapi raspodele Cu sa koncentracijama bakra $> 400 mg/kg$. Jedna od lokacija bila je u blizini prometnog puta, a druga nedaleko od manje prometnog puta. Ovakav rezultat najpre bi se mogao objasniti postojanjem različitih izvora zagađenja zemljišta bakrom. Rezultati sprovedene prostorne analize u skladu su sa rezultatima koji su proistekli iz Pirsonovih korelacija, klaster analize i analize glavnih komponenata: povećane koncentracije i varijacije u nivou Cu, Pb i Zn u gradskom zemljištu Novog Sada ukazuju na to da ova tri metala potiču iz zajedničkog antropogenog izvora, a to su transportna sredstva (motorna vozila).



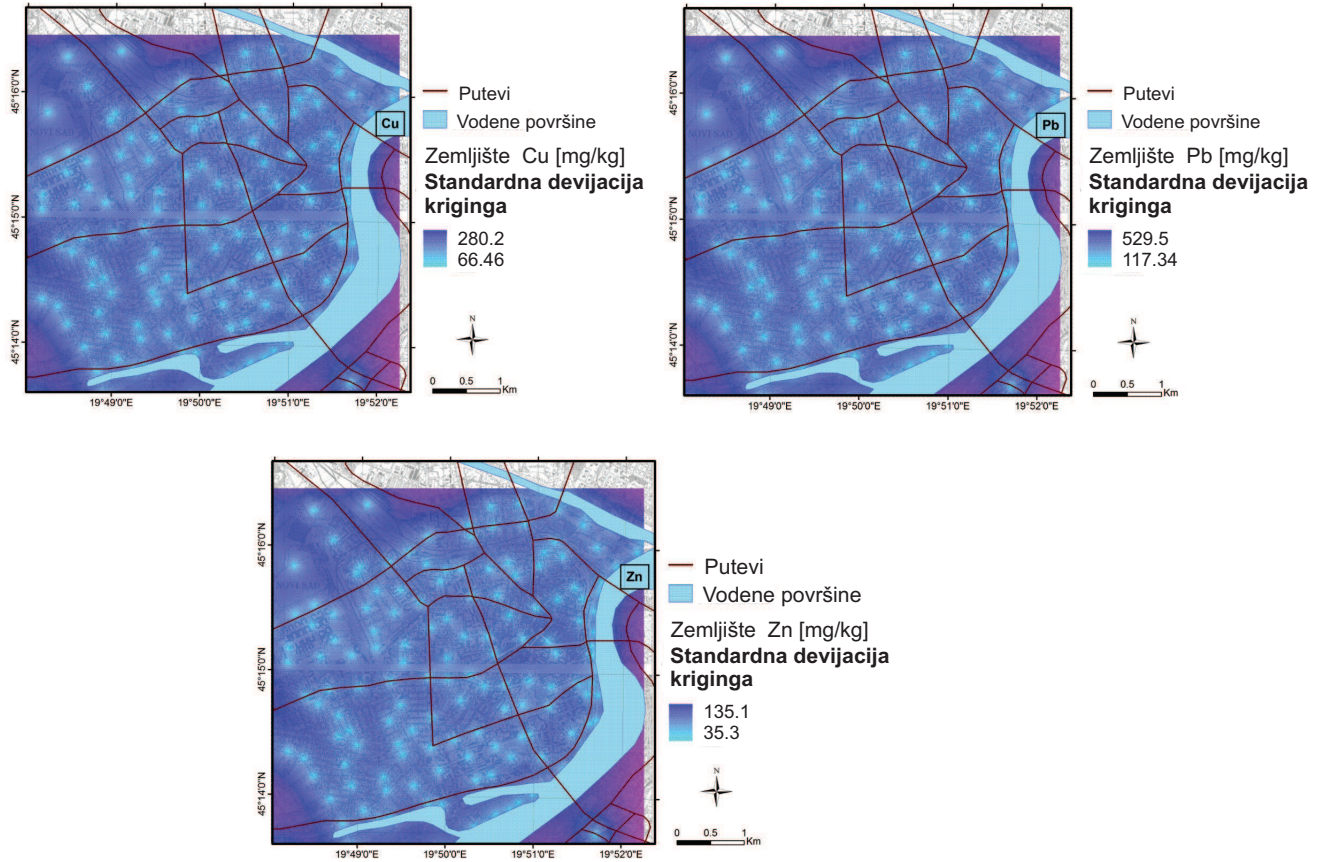
Slika 4.15. Mapa distribucije As, Co, Cr, Mn i Ni u gradskom zemljištu Novog Sada



Slika 4.16. Mapa distribucije Cu, Pb i Zn u gradskom zemljištu Novog Sada



Slika 4.17. Mapa kriging standardne devijacije As, Co, Cr, Mn i Ni u gradskom zemljištu Novog Sada



Slika 4.18. Mapa kriging standardne devijacije Cu, Pb i Zn u gradskom zemljištu Novog Sada

4.3.4. Sadržaj pristupačnih metala u zemljištu

Sadržaji pristupačnih metala za 121 uzorak gradskog zemljišta Novog Sada određeni su ekstrakcijom zemljišta sa EDTA, a rezultati su prikazani u Prilogu E. Vrednosti koncentracija nekih analiziranih metala bile su ispod granice detekcije: pristupačni sadržaji za Co i Cr nisu detektovani ni za jedan uzorak, a za As je izmerena vrednost pristupačnog sadržaja samo kod 7 uzoraka. Iz tog razloga ova tri metala nisu uzeta u razmatranje prilikom analize pristupačnih sadržaja metala na ispitivanom području.

Koncentracije pristupačnih teških metala u zemljištu značajno su niže od ukupnih koncentracija, ali to pre svega zavisi od svojstava zemljišta i pojedinačnih metala (Lončarić et al., 2012). Koncentracije metala određene sa EDTA ekstrakcijom sadrže vodorastvorljivu frakciju, izmenjivu frakciju i frakciju udruženu sa karbonatima (Ramos, 2006). Smatra se da je EDTA ekstrakcija pouzdaniji test za predviđanje nakupljanja teških metala u biljkama u odnosu na druge ekstrakcione metode (DTPA, NH_4NO_3 i CaCl_2) (Hooda, 1997). U opštem slučaju, udeo teških metala ekstrahovanih sa EDTA veći je u poređenju sa DTPA ekstrakcijom, što takođe zavisi od kiselosti zemljišta i sadržaja karbonata.

Tabela 4.17. Pristupačni sadržaj metala [mg/kg] u gradskom zemljištu Novog Sada (n = 121)

	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Srednja vrednost	8,6	15,9	0,8	28,3	13,8
Medijana	5,6	13,7	0,7	13,6	13,4
Min	1,2	7,4	0,2	2,5	1,7
Max	151,6	69,8	2,8	665,6	43,7
25-ti percentil	3,8	11,9	0,6	6,9	7,2
75-ti percentil	9,6	17,9	0,8	28,5	17,4
SD	14,1	7,7	0,4	63,4	7,9
RSD	1,64	0,49	0,48	2,24	0,58

U tabeli 4.17 date su srednje vrednosti i drugi statistički parametri pristupačnog sadržaja Cu, Mn, Ni, Pb i Zn. Za svih 5 metala vrednosti relativne standardne devijacije su veće nego kod ukupnog sadržaja ovih metala. Pristupačni sadržaji najviše su varirali kod Cu (RSD = 1,64) i Pb (RSD = 2,24), a za preostala tri metala vrednost RSD bila je u intervalu 0,5 - 0,6.

Biopristupačni sadržaji metala češće su predmet istraživanja poljoprivrednih zemljišta, ali se u literaturi mogu pronaći podaci i o koncentracijama pristupačnih metala u gradskim zemljištima (tabela 4.18). Pristupačni sadržaji Cu, Pb i Zn dobijeni u ovom istraživanju veći su nego u nekim poljoprivrednim zemljištima (tabela 4.18), dok je izmerena vrednost za Ni bila nešto manja. Za Mn je vrednost u gradskom zemljištu Novog Sada bila oko tri puta manja nego u poljoprivrednom zemljištu u Hrvatskoj. Ovo se najverovatnije može objasniti činjenicom da se Mn sa EDTA mnogo više ekstrahuje iz kiselih zemljišta (srednja vrednost pH (u KCl) za zemljište u Hrvatskoj bila je 5,58). Kada se rezultati uporede sa vrednostima dobijenim za druga gradska zemljišta vrednosti su veoma slične, opet sa izuzetkom Mn, čija je koncentracija u gradskom zemljištu u Sevilji bila 50 mg/kg . Vrednosti pristupačnog sadržaja metala u zemljištu zavise od različitih hemijskih svojstava zemljišta, upotrebljenog ekstrakcionog sredstva i od koncentracija ukupnih metala. Na primer, za koncentraciju ukupnog Mn dobijeni interval za gradsko zemljište u Sevilji ($323 - 709 \text{ mg/kg}$) veći je u poređenju sa vrednostima izmerenim u Novom Sadu: $199 - 622 \text{ mg/kg}$. Srednje vrednosti iznosile su 368 i 471 mg/kg , respektivno.

Tabela 4.18. Srednje vrednosti koncentracija pristupačnih metala [mg/kg] u poljoprivrednim i gradskim zemljištima

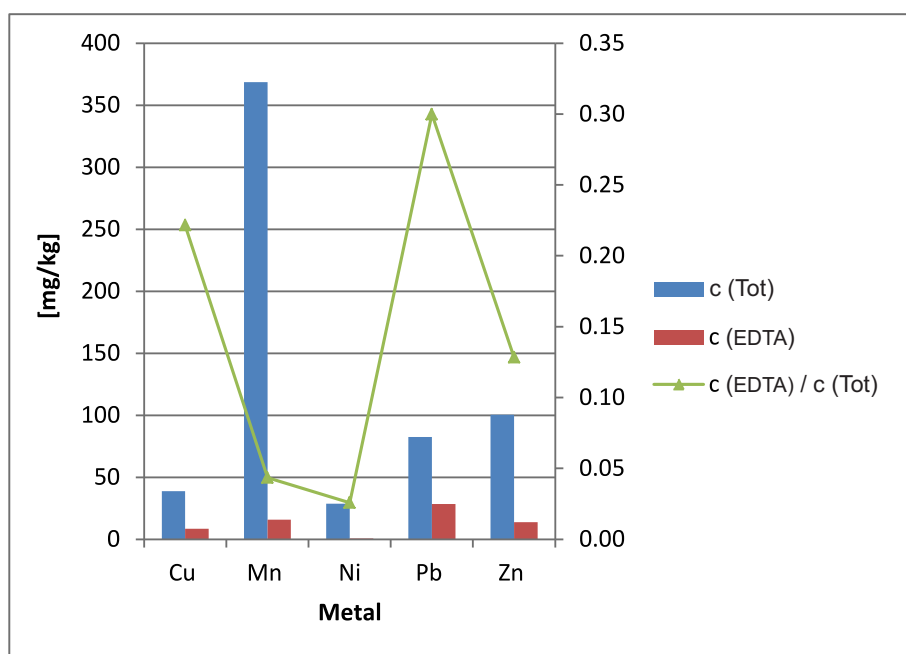
Ispitivano područje	Tip zemljišta	Ekstrakciono sredstvo	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Literatura
Gradsko područje Novog Sada	gradsko	EDTA	8,6	15,9	0,8	28,3	13,8	Ova studija
Hrvatska	obradivo	EDTA	4,1	40,9	1,4		2,4	Lončarić et al., 2010
Irska	poljopr.	EDTA	5,42		1,98	7,60	5,36	McGrath, 1996
Hong-Kong	gradsko	DTPA	4,2			17	13	Luo et al., 2012b
Atina, Grčka	gradsko	EDTA	2,5	8,4	1,3	5,8	7,8	Massas et al., 2010
Sevilja, Španija	gradsko	EDTA	18,0	50,8	0,58	33,3	28,4	Madrid et al., 2002

Iako koncentracije ukupnih metala u zagađenom zemljištu nisu uvek izrazito visoke, rizik ipak postoji ako su povišene vrednosti koncentracija pristupačnih metala jer je tada veća verovatnoća ulaska metala u lanac ishrane putem apsorpcije od strane biljaka. Za pristupačni sadržaj metala ne postoje pravilnicima strogo definisane granične vrednosti kao za koncentracije ukupnih metala. Međutim, jedan od kriterijuma je i udeo pristupačnog sadržaja metala prema ukupnom (pseudo-ukupnom) sadržaju. Vrednosti udela pristupačnih oblika metala za sve uzorke dati su u prilogu F, a srednje vrednosti u tabeli 4.19. Na slici 4.19 dat je histogramski prikaz ukupnih koncentracija metala i pristupačnih sadržaja i tendencija porasta (opadanja) udela pristupačnog oblika u zavisnosti od pojedinačnog metala.

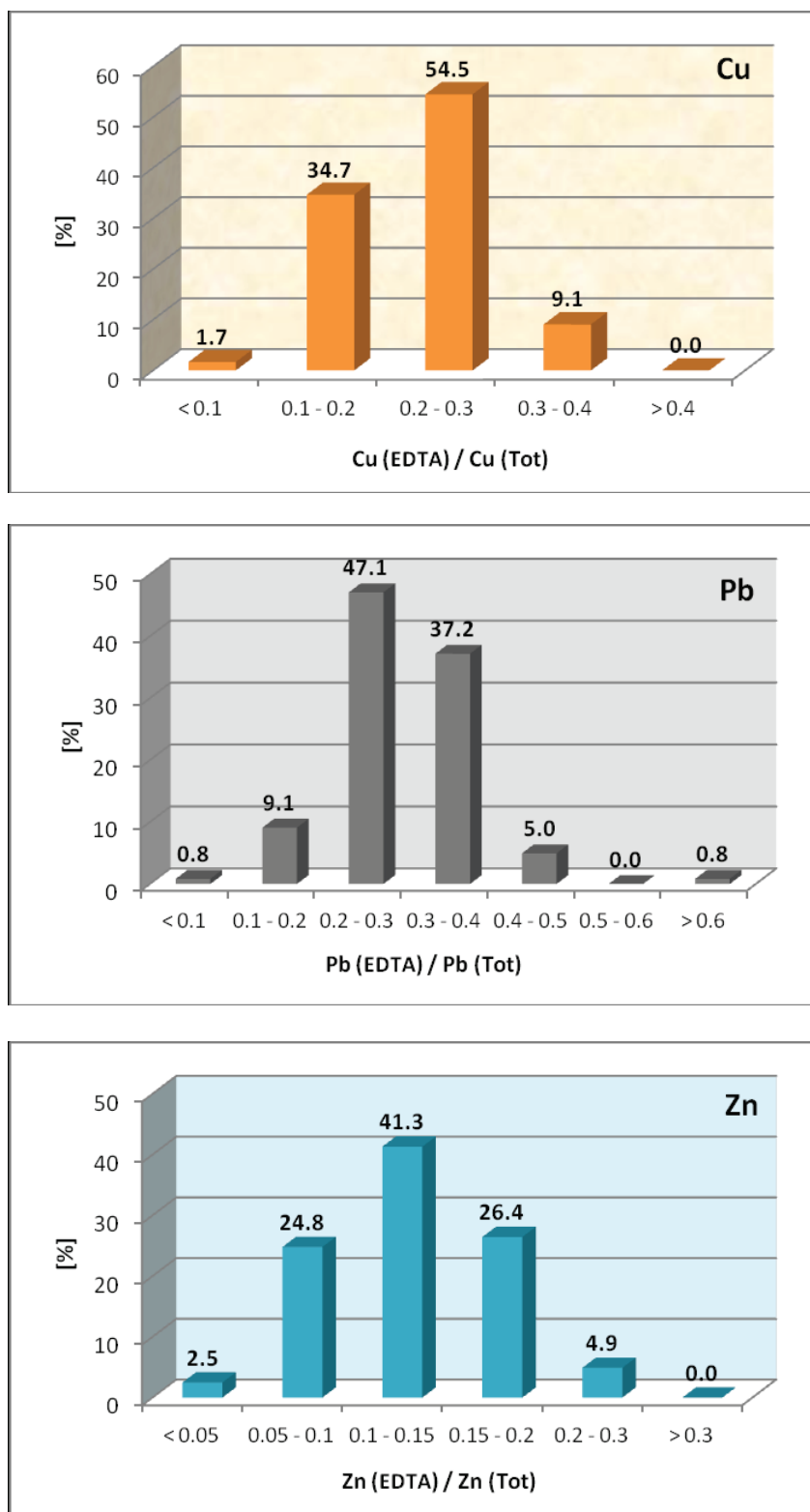
Najveća srednja vrednost za udeo pristupačnih metala dobijena je za Pb (0,3) zatim za Cu (0,22) i Zn (0,13). Vrednosti su znatno manje za Ni (0,03) i Mn (0,04). Na slici 4.20 prikazan je procentualni broj uzoraka prema pristupačnim udelima metala. Za Cu je kod 50 % uzoraka udeo u intervalu 0, 2 – 0, 3, a kod 10 % udeo prelazi vrednost od 0, 3. Za Pb su dobijene još veće vrednosti: kod 1/2 uzoraka interval je 0, 2 – 0, 3, kod 1/3 uzoraka 0, 3 – 0, 4, a za jedan uzorak je zabeležena vrednost udela > 0, 6. Za Zn su vrednosti udela bile manje u odnosu na Cu i Pb, ali veće u poređenju sa Mn i Ni. S obzirom da se smatra da veće vrednosti pristupačnog udela ukazuju na antropogene izvore zagađenja, to je još jedna činjenica koja ide u prilog tezi da Pb, Cu i Zn potiču iz antropogenih izvora. I u literaturi je potvrđeno da je povišeni udeo pristupačnih sadržaja metala karakteristika zagađenih zemljišta u poređenju sa nezagađenim (Wilcke et al., 1998; Massas et al., 2010). To je naročito zapaženo kod zemljišta koja su pretrpela skorašnju kontaminaciju pa se metali još nisu vezali za sastojke zemljišta (na primer adsorbovali na koloide ili organsku materiju).

Tabela 4.19. Srednje vrednosti ukupnog i pristupačnog sadržaja metala i udela $c(\text{EDTA})/c(\text{Tot})$ u gradskom zemljištu Novog Sada ($n = 121$)

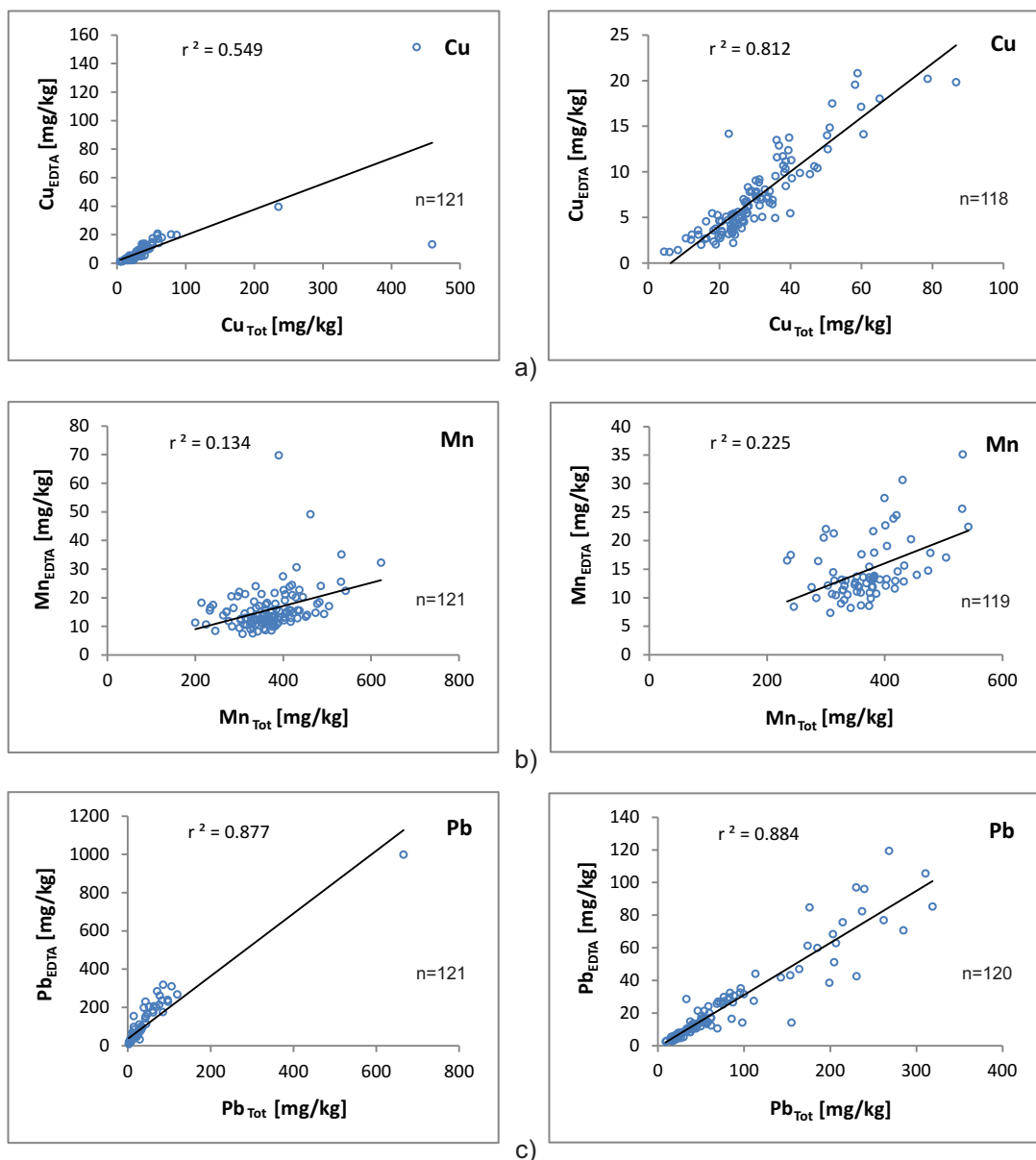
	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
$c(\text{Tot})$ [mg/kg]	38,77	368,62	28,74	82,33	100,29
$c(\text{EDTA})$ [mg/kg]	8,5	15,9	0,8	28,3	13,8
$c(\text{EDTA})/c(\text{Tot})$	0,222	0,043	0,026	0,300	0,128



Slika 4.19. Ukupni i pristupačni sadržaj i udeo metala u zemljištu (srednje vrednosti; $n = 121$)



Slika 4.20. Procentualni broj uzoraka zemljišta i udeo pristupačnih sadržaja metala

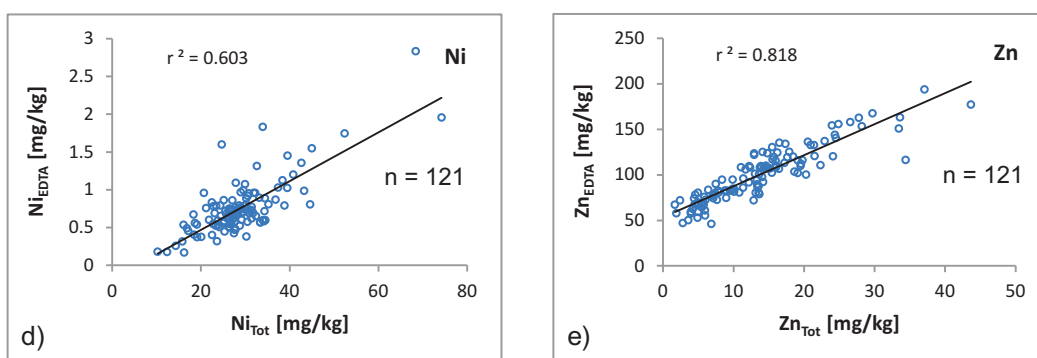


Slika 4.21. Korelacije između ukupnih koncentracija metala i pristupačnih sadržaja:

a) Cu; b) Mn; c) Pb

Na slikama 4.21 i 4.22 prikazana je zavisnost između koncentracija ukupnih metala i pristupačnih sadržaja. Pirsonova korelaciona analiza za 5 razmatranih metala pokazala je da su svi koeficijenti korelacije bili pozitivni i statistički signifikantni na pragu značajnosti 0,01. Dobijeni rezultati u skladu su sa literaturnim podacima (Fernandez - Calvino et al., 2008; Chenery et al., 2012). Na slici 4.21 a) data je korelacija ukupnog i pristupačnog sadržaja Cu. Za polazni set podataka ($n = 121$) koeficijent korelacije iznosi $r = 0,741$, a ukoliko se iz seta isključe podaci sa tri merna mesta (*outliers*), vrednost koeficijenta je $r = 0,901$, što odgovara srednje pozitivnoj i jako pozitivnoj korelaciji, respektivno. Za Mn (slika 4.21 b),

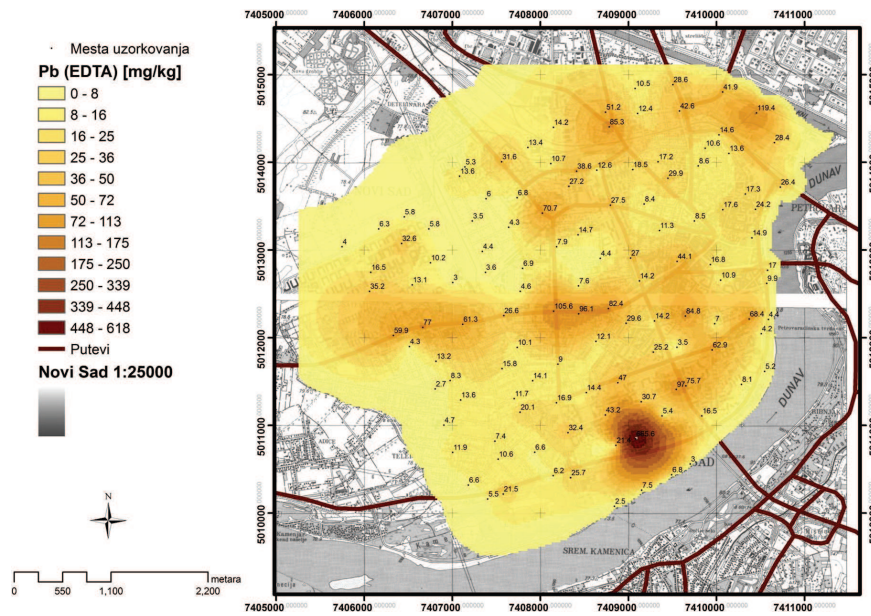
koeficijent za polazni set ($n = 121$) ima vrednost $r = 0,366$, a sa dva para podataka manje ($n = 119$) $r = 0,474$. Iako su vrednosti koeficijenata za Mn manje u poređenju sa onima za Cu, oba rezultata su takođe statistički značajna i predstavljaju pozitivnu korelaciju. Naime, poznato je da i veličina uzorka ima uticaja na ishod statističkog testa - što je veći broj uzoraka, kritični nivo za koeficijent korelacije na datom pragu značajnosti je manji. Za Pb je ustanovljena jaka pozitivna korelacija (slika 4.21 c) i za polazni set podataka $n = 121$: $r = 0,936$ i za slučaj kada je $n = 120$: $r = 0,940$. Na slici 4.22 prikazane su korelacije za Ni i Zn ($n = 121$), sa vrednostima koeficijenata $r = 0,776$ i $r = 0,904$, koje predstavljaju srednju i jaku pozitivnu korelaciju, respektivno.



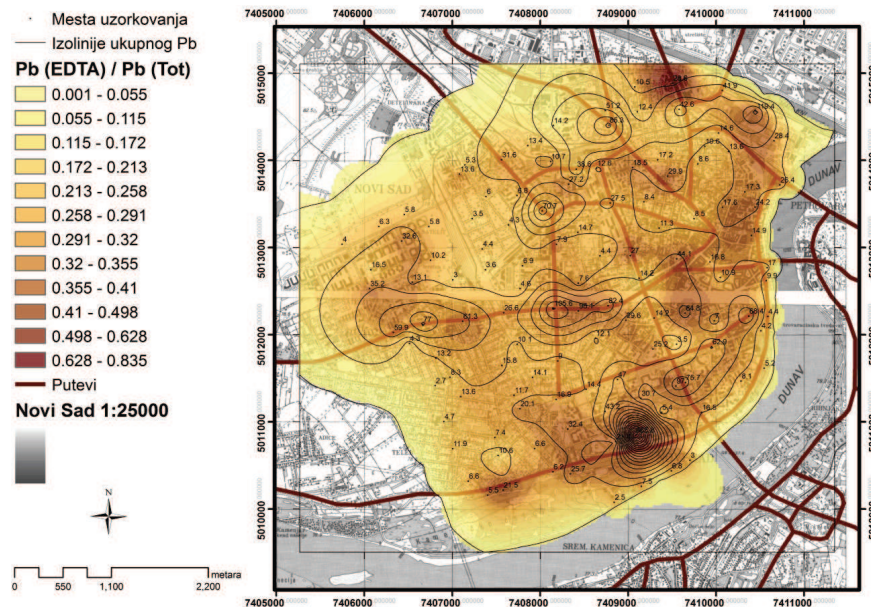
Slika 4.22. Korelacije između ukupnih koncentracija metala i pristupačnih sadržaja:

d) Ni; e) Zn

U poglavlju 4.3.2 pomenuto je da je od svih ispitivanih metala najizraženija zagađenost zemljišta olovom. Povišene koncentracije ovog metala izmerene su pored puteva sa većom gustinom saobraćaja i na jednoj manje frekventnoj lokaciji (merno mesto br. 62). Na mapi distribucije ukupnog olova (slika 4.16) uočava se direktna veza između visokih koncentracija olova (tamnija polja na mapi) i mreže puteva, posebno glavnih putnih pravaca u gradu. Na mapi pristupačnog olova (slika 4.23) ova veza nije tako izražena, a razlog tome je što pristupačni sadržaj olova zavisi od brojnih faktora kao što su: pH - vrednost zemljišta, sadržaj fosfora i sadržaj organske materije. Na slici 4.24 prikazana je mapa udela pristupačnog olova zajedno sa izolinijama ukupnog olova. Kritična su ona mesta gde se velika gustina izolinija poklapa sa braon poljima koja označavaju visok udeo pristupačnog olova. I ovde se kao kritična tačka (*hot-spot*), za koju se poklapa veoma visoka vrednost koncentracije ukupnog olova (999 mg/kg) i udela pristupačnog olova, ističe merno mesto na lokaciji br. 62.



Slika 4.23. Mapa distribucije pristupačnog olova u gradskom zemljištu Novog Sada



Slika 4.24. Mapa udela pristupačnog olova u gradskom zemljištu Novog Sada

4.3.5. Sadržaj metala u zavisnosti od veličine čestica zemljišta

Razdvajanje čestica po veličinama na sedam frakcija izvršeno je metodom mokrog prosejavanja za četiri uzorka gradskog zemljišta Novog Sada: br. 2; 62; 76 i 86. U ovako dobijenom granulometrijskom sastavu određeno je procentualno učešće pojedinih frakcija (intervala krupnoće) u ukupnoj masi uzoraka. U izdvojenim frakcijama zemljišta ispitan je ukupni sadržaj teških metala metodom ICP - AES i analizirana raspodela metala po veličini čestica.

U tabeli 4.20 prikazana su hemijska svojstva polaznih („bulk”), nefrakcionisanih uzoraka. Za sva četiri uzorka pH vrednosti su veoma slične (od 7,29 - 7,66) i svi pripadaju kategoriji slabo alkalnih zemljišta. Sadržaj organske materije približno je jednak za tri uzorka (3,3 – 3,72% - klasa dosta humoznog zemljišta), a za jednak uzorak vrednost je bila manja od 3% (klasa slabo humoznog zemljišta). Ni u sadržaju fosfora ne postoje veća odstupanja (interval je od 14,3 – 24,6 mg/100 g), što odgovara srednjem do optimalnom sadržaju lako pristupačnog fosfora. Sadržaj karbonata varirao je od 3,8 do 17,3%. Uzorak broj 2 spada u grupu slabo karbonatnih a preostala tri u grupu jako karbonatnih zemljišta.

Tabela 4.20. Hemijska svojstva četiri polazna („bulk”) uzorka zemljišta

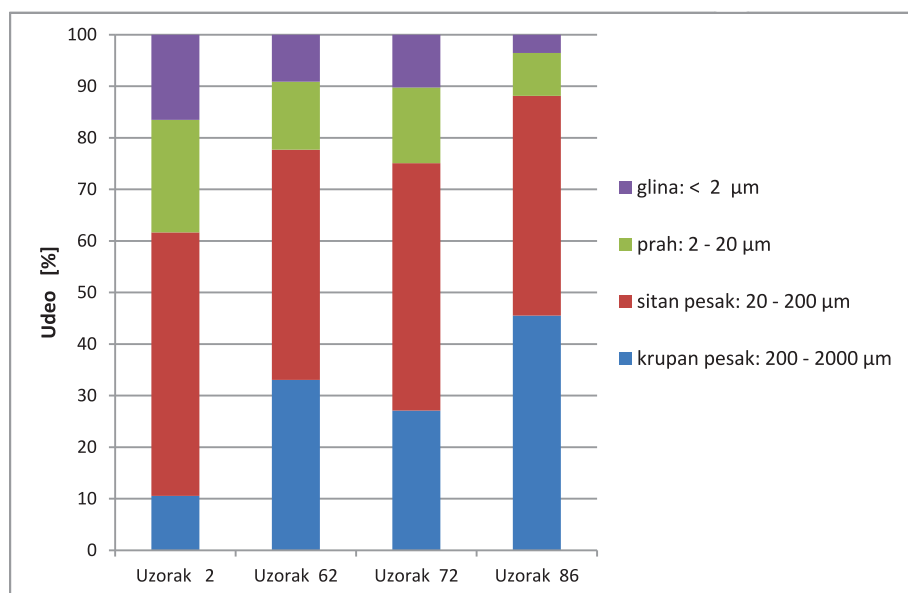
Uzorak	pH (KCl)	CaCO ₃ [%]	Humus [%]	P ₂ O ₅	$\frac{mg}{100g}$
2	7,29	3,80	3,58		14,3
62	7,61	8,45	2,72		17,4
72	7,39	6,33	3,23		20,8
86	7,66	12,67	3,30		23,0

Mehanički sastav za 4 uzorka zemljišta određen je pipet - metodom po Thun-u, a grafički prikaz dat je na slici 4.25. Ovom metodom može se odrediti procentualni udeo frakcije gline, praha, sitnog i krupnog peska u uzorcima zemljišta ali nije moguće njihovo razdvajanje.

Tabela 4.21. Procentualni udeo gline, praha i peska u polaznim uzorcima zemljišta

Redni broj	Glina < 2 μm	Prah 2 – 20 μm	Sitan pesak 20 – 200 μm	Krupan pesak 200 – 2000 μm	Teksturna klasifikacija prema frakciji sitne zemlje
2	16,5	21,8	51,1	10,5	glinovita ilovača
62	9,1	13,2	44,7	33,1	sitnopeskovita ilovača
72	10,2	14,7	48,0	27,1	sitnopeskovita ilovača
86	3,6	8,3	42,6	45,5	ilovasti sitni pesak

Prema analizi mehaničkog sastava, zemljište sa četiri ispitivane lokacije pretežno je lake, peskovite teksture (tabela 4.21). Dva uzorka (br. 62 i 72) pripadaju teksturnoj klasi sitno-peskovite ilovače, a po jedan klasi ilovastog sitnog peska (br. 86) i glinovite ilovače (br. 2). Kod uzorka broj 2, zabeležen je najveći procenat gline od 16,5%. Na slici 4.25 uočava se sličnost između uzoraka br. 62 i 72 i, u nešto manjoj meri, sa uzorkom 86. Uzorak broj 2 se znatno razlikuje i to po povećanom sadržaju gline i smanjenom sadržaju krupnog peska.



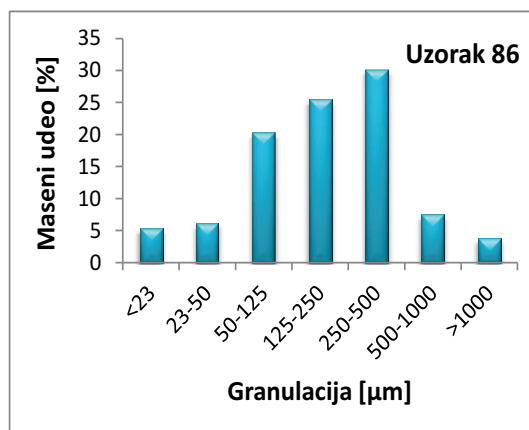
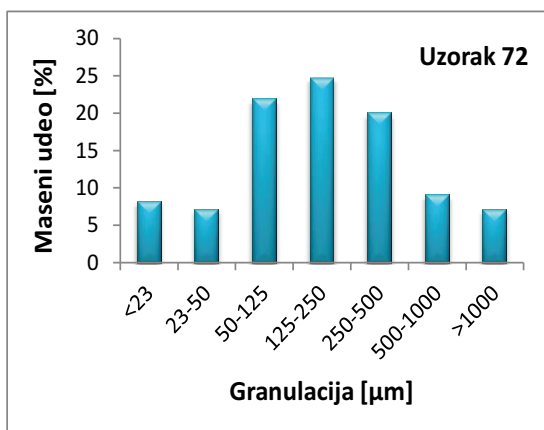
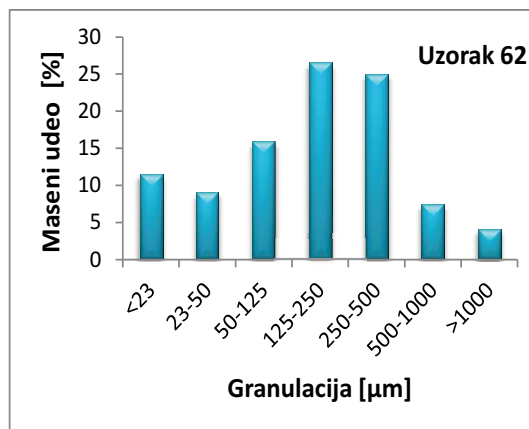
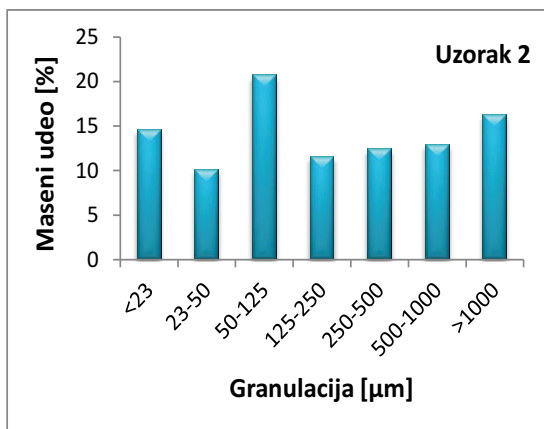
Slika 4.25. Mehanički sastav polaznih uzoraka zemljišta

Uzorci su prosejani na sitima veličina: 1000; 500; 250; 125; 50 i 25 μm . Masa svakog uzorka pre prosejavanja bila je 100 g. Izdvojeno je 7 različitih frakcija, a maseni (procentualni) udeli dati su u tabeli 4.22. Na slici 4.26 prikazana je raspodela čestica po veličinama. Frakcionacija polaznih uzoraka dala je sledeće rezultate: za tri uzorka (broj 62, 72 i 86) raspodela mase čestica po frakcijama veoma je slična. Najveći maseni udeo dobijen je za frakcije 50 – 125, 125 – 250 i 250 – 500 μm koje nose 65 – 75% od ukupne mase uzorka. Najmanji maseni udeo kod pomenutih uzoraka zabeležen je za dve najsitnije (< 25; 25–125 μm) i dve najkrupnije (500–1000; < 1000 μm) frakcije. Varijacije su bile u intervalu od 5 – 10% za svaku pojedinačnu frakciju. Kod uzorka broj 2 raspodela mase po veličinama čestica razlikuje se u poređenju sa preostala tri uzorka jer je udeo frakcije < 25 μm veći i iznosi 15%. Najveća vrednost zabeležena je za frakciju 50 – 125 μm (oko 20%) dok su udeli preostalih frakcija prilično ujednačeni i nalaze se u intervalu 10 – 15%. Ako bi se posmatrale srednje vrednosti od 4 uzorka (slika 4.28), najveći deo ukupne mase (oko 60%), kao i kod uzorka br. 62, 72 i 82, čine frakcije 50 – 125, 125 – 250 i 250 – 500 μm .

Tabela 4.22. Granulometrijski sastav četiri uzorka zemljišta

Uzorak	Frakcija	Udeo [%]	Uzorak	Frakcija	Udeo [%]
2/S-1	> 1000	16,24	62/S-1	> 1000	4,05
2/S-2	500 – 1000	12,93	62/S-2	500 – 1000	7,36
2/S-3	250 – 500	12,42	62/S-3	250 – 500	24,96
2/S-4	125 – 250	11,58	62/S-4	125 – 250	26,46
2/S-5	50 – 125	20,69	62/S-5	50 – 125	15,83
2/S-6	25 – 50	10,03	62/S-6	25 – 50	8,94
2/S-7	< 25	14,60	62/S-7	< 25	11,52
Ukupno		98,49			99,12

Uzorak	Frakcija	Udeo [%]	Uzorak	Frakcija	Udeo [%]
72/S-1	> 1000	6,7	86/S-1	> 1000	3,81
72/S-2	500 – 1000	8,9	86/S-2	500 – 1000	7,5
72/S-3	250 – 500	20,0	86/S-3	250 – 500	30,2
72/S-4	125 – 250	24,8	86/S-4	125 – 250	25,5
72/S-5	50 – 125	21,8	86/S-5	50 – 125	20,24
72/S-6	25 – 50	7,7	86/S-6	25 – 50	6,18
72/S-7	< 25	8,7	86/S-7	< 25	5,41
Ukupno		98,6			98,84



Slika 4.26. Procentualni maseni udeo u izdvojenim frakcijama za četiri uzorka zemljišta

U literaturi su zabeleženi slični rezultati po pitanju raspodele čestica po veličinama: Luo et al. (2011) utvrdili su da je dve trećine ukupne mase uzoraka gradskog zemljišta u Hong-Kongu skoncentrisano u frakcijama 100 – 280 i 280 – 2000 μm , a u svakoj od preostale četiri frakcije (100 – 50; 50 – 10; 10 – 2 i < 2 μm bilo je raspoređeno između 7 – 10 % od ukupne mase uzoraka. Ljung et al. (2006) ispitali su četiri frakcije zemljišta na dečijim igralištima u Upsali, Švedska. Najviše je bilo čestica i agregata zemljišta u frakciji od 100 do 4000 μm (63 %), a zatim je sledila frakcija < 50 μm (25 %). Najmanje čestica bilo je u najsitnijoj (50 – 100 μm) i najkrupnijoj (> 4 mm) frakciji: 10 i 5 %, respektivno.

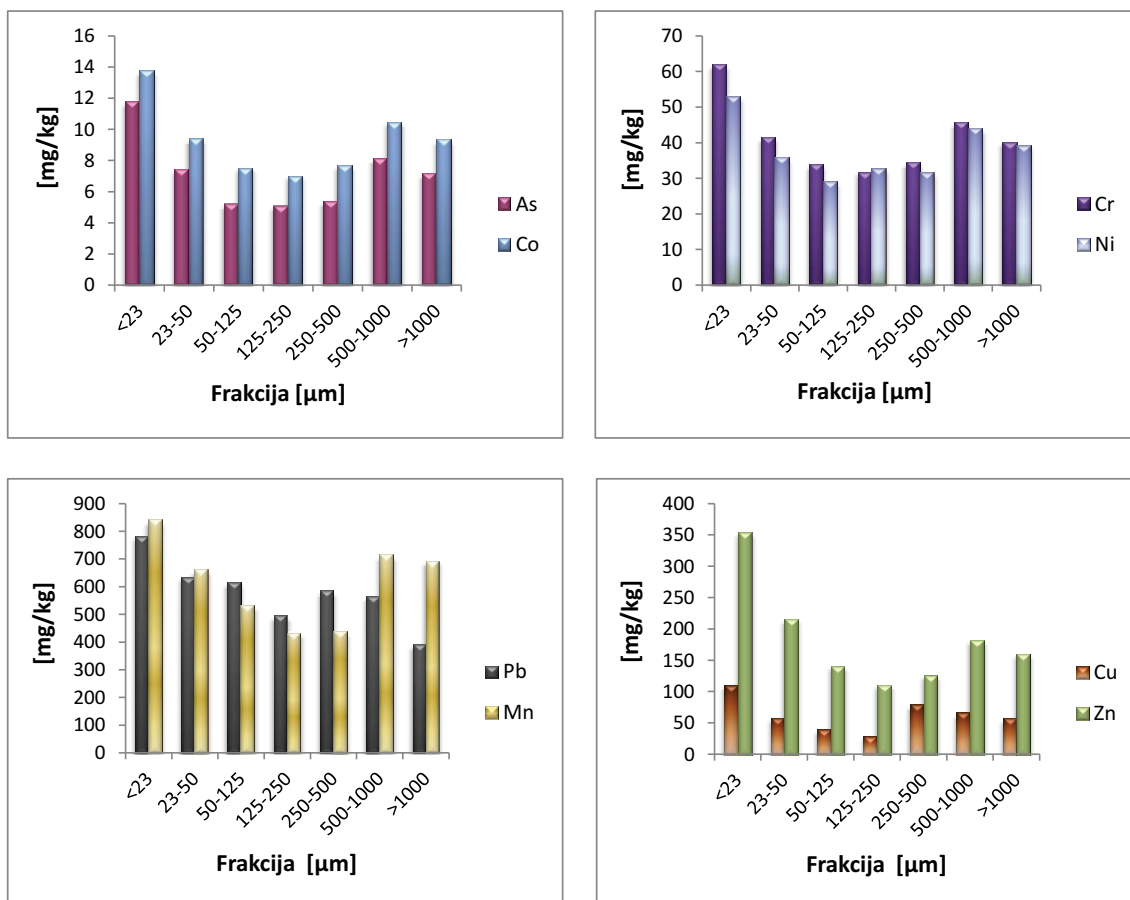
Tabela 4.23. Ukupne koncentracije metala [mg/kg] u polaznim („bulk”) uzorcima zemljišta i pojedinačnim frakcijama

Uzorak broj 2								
	bulk	< 25	25-50	50-125	125-250	250-500	500-1000	> 1000
As	9,5	11,6	6,7	4,6	6,9	7,5	7,2	8,0
Co	11,2	15,0	9,9	8,2	11,1	12,0	11,7	11,5
Cr	39,6	66,2	33,4	28,5	36,0	40,2	43,7	42,8
Cu	25,3	58,3	26,5	19,2	25,3	29,7	31,3	28,9
Mn	531,4	611,7	485,6	399,8	540,5	577,1	556,1	539,3
Ni	33,2	52,0	29,8	24,2	30,8	35,3	35,0	34,2
Pb	85,5	56,0	52,9	44,8	66,3	85,3	62,8	54,9
Zn	94,7	129,2	80,2	65,6	88,4	101,4	113,0	102,4
Uzorak broj 62								
	bulk	< 25	25-50	50-125	125-250	250-500	500-1000	> 1000
As	5,8	10,9	6,3	5,2	3,9	4,9	6,5	6,3
Co	6,2	12,4	8,5	7,0	4,9	5,8	8,1	7,1
Cr	28,1	58,9	38,4	36,2	32,1	31,1	49,8	29,3
Cu	40	72,5	40,2	32,9	19,4	58,4	34,5	27,8
Mn	417,7	870,9	775,5	680,0	396,9	393,7	587,9	503,5
Ni	32,4	51,6	34,5	33,2	25,6	31,8	41,1	38,9
Pb	999,1	1683,0	1580,0	1669,0	1218,0	1568,0	1048,0	768,5
Zn	125,2	313,7	194,6	163,5	94,6	103,0	111,8	93,4
Uzorak broj 72								
	bulk	< 25	25-50	50-125	125-250	250-500	500-1000	> 1000
As	6,9	11,8	7,1	5,5	4,5	4,6	10,7	6,3
Co	7,9	14,4	10,0	8,8	6,7	7,4	13,1	10,1
Cr	35,5	55,8	37,8	32,0	29,2	36,8	43,1	42,8
Cu	31,3	88,8	54,1	38,7	25,0	30,6	59,6	95,3
Mn	414,6	854,9	652,5	568,2	429,1	439,7	919,0	908,7
Ni	29,5	49,6	34,2	29,4	24,0	28,2	51,1	35,9
Pb	230,1	408,4	360,3	334,9	273,3	330,4	690,0	485,8
Zn	134,1	275,4	231,4	125,3	100,5	114,8	244,7	198,3
Uzorak broj 86								
	bulk	< 25	25-50	50-125	125-250	250-500	500-1000	> 1000
As	6,1	12,6	9,5	5,5	5,2	4,5	8,1	7,9
Co	6,1	13,2	9,1	6,0	5,3	5,4	8,8	8,5
Cr	44,8	66,6	55,9	38,7	29,5	29,2	46,2	45,8
Cu	86,7	221,7	110,2	68,4	46,1	196,1	138,2	74,1
Mn	328,6	1019,0	730,4	479,9	363,4	341,2	793,2	815,3
Ni	34,2	58,6	44,3	29,8	50,3	30,4	48,5	47,9
Pb	318,7	985,6	553,7	416,2	422,0	353,3	455,8	256,5
Zn	162,7	694,8	356,1	206,6	160,9	183,4	257,6	247,0

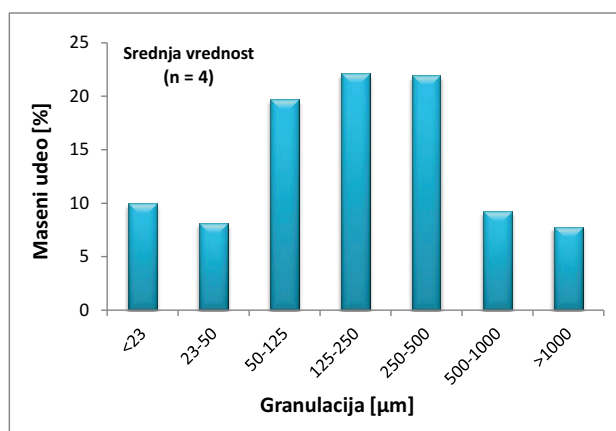
Sadržaj teških metala u pojedinim frakcijama zemljišta ili u sedimentima sa puteva takođe je ispitivan od strane mnogih autora (Sutherland, 2003; Hardy and Cornu, 2006; Madrid et al., 2008; Ajmone-Marsan et al., 2008; Acosta et al., 2011). U većini radova došlo se do zaključka da se teški metali više vezuju za sitnije čestice u zemljištu (minerale gline ili organsku materiju) (Ljung et al., 2006; Zhu et al., 2008; Raj et al., 2014). Razlog tome je veća površina finih čestica po jedinici mase i negativnog naelektrisanja na njihovoj površini. Sitnije čestice zbog veće specifične površine imaju veći kapacitet sorpcije nego krupnije čestice. Na primer, Barltrop and Meek (1979) utvrdili su da se adsorpcija Pb smanjuje sa povećanjem veličine čestica u frakciji $< 100 \mu m$. Čestice gradskog zemljišta $< 125 \mu m$ mogu biti problematične zbog lakog transfera u površinske vode ili resuspenzije u atmosferu gde se pridodaju postojećim suspendovanim česticama u vazduhu - ukupnoj suspendovanoj materiji (TSP; $< 100 \mu m$), PM_{10} (aerodinamičkog prečnika $< 10 \mu m$) i $PM_{2,5}$ ($< 2,5 \mu m$) (Wang et al., 2006; Luo et al., 2011).

Acosta et al. (2009) ispitivali su sadržaj 16 elemenata, među kojima 7 teških metala (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) u zemljištu dubine 0 – 5 cm na dečijim igralištima u španskom gradu Mursija. Frakcije su bile $PM_{2,5}$; PM_{10} ; 0 – 75; 75 – 106; 106 – 150; 150 – 180; 180 – 425; 425 – 850; 850 – 2000 μm . Izuzev Mn i Pb, kod svih ostalih metala nađen je povećan sadržaj metala u sitnijim frakcijama zemljišta ($< 75 \mu m$). Luo et al. (2011) prijavili su veće koncentracije teških metala gradskog zemljišta u Hong-Kongu u frakcijama gline ($< 2 \mu m$), sitnog praha (2 – 10 μm) i sitnog peska (50 – 100 μm) u odnosu na „bulk” uzorke. Krupnije ispitivane frakcije bile su (100 – 280 μm) i (280 – 1000 μm). U kineskom gradu Xuzhou (Wang et al., 2006) urađeno je istraživanje gradskog zemljišta koje je obuhvatilo sadržaj 19 teških metala (među kojima i Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn i arsena) u 5 frakcija zemljišta: $< 45 \mu m$; 45 – 74; 74 – 125; 125 – 250; 250 – 500 μm . Na jednom mernom mestu više od 30 % sadržaja svih ispitivanih metala bilo je skoncentrisano u frakciji 45 – 74 μm , dok su u ostalim frakcijama metali bili podjednako raspoređeni. Na drugom mernom mestu više od 70 % ispitivanih metala nalazilo se u frakcijama 45 – 74 μm i 74 – 125 μm , dok je u najsitnijoj (< 45) i najkrupnijoj (250 – 500 μm) frakciji bilo asocirano oko 10 % sadržaja metala.

U ispitivanju gradskog zemljišta Novog Sada potvrđeno je da metali imaju afinitet prema sitnijim frakcijama zemljišta. Raspodela metala u zavisnosti od veličine čestica prikazana je na slici 4.27. Generalno, koncentracije metala u frakcijama veće su nego kod „bulk” uzoraka (tabela 4.23), a očigledno je da su nehomogeno raspoređeni u različitim frakcijama zemljišta. Uočava se da je za sve metale distribucija bimodalna. Pored akumulacije teških metala u frakcijama $< 25 \mu m$ i 25–50 μm , sadržaj je povećan i u frakciji krupnog peska (500–1000 i 1000–2000 μm). Ovakav rezultat nije sasvim očekivan, a jedno od objašnjenja moglo bi da bude



Slika 4.27. Srednje vrednosti koncentracija metala ($n = 4$) u izdvojenim frakcijama zemljišta



Slika 4.28. Srednja vrednost masenog udela [%] u izdvojenim frakcijama ($n = 4$)

povećanje sadržaja organske materije u toj frakciji (Lin et al., 2003). Veće koncentracije teških metala u najkrupnijoj frakciji zemljišta prijavili su i Martínez-Martínez et al. (2010) prilikom ispitivanja zemljišta u blizini rudnika u regionu Mursija, Španija. Sa ekološkog aspekta pozitivno je što su koncentracije metala najmanje u frakcijama koje su najzastupljenije prema masenom udelu (slika 4.27 i 4.28).

Jedan od indikatora koji pokazuje za koju je frakciju zemljišta metal preferentno vezan jeste faktor akumulacije (Luo et al., 2011):

$$AF_{factor} = \frac{X_{fraction}}{X_{bulk}}, \quad (4.1)$$

gde su $X_{fraction}$ i X_{bulk} koncentracije metala u mg/kg u datoj frakciji, odnosno polaznom („bulk) uzorku zemljišta. Vrednosti faktora > 1 označavaju obogaćenje pojedine frakcije ispitivanim metalom.

Procentualni udeo metala u pojedinačnoj frakciji (GS - grain size faktor) izračunava se prema sledećem izrazu (Sutherland, 2003; Wang et al., 2006):

$$GS_{factor} = 100 \times \left(\frac{X_i \times GS_i}{\sum_{i=1}^7 X_i \times GS_i} \right). \quad (4.2)$$

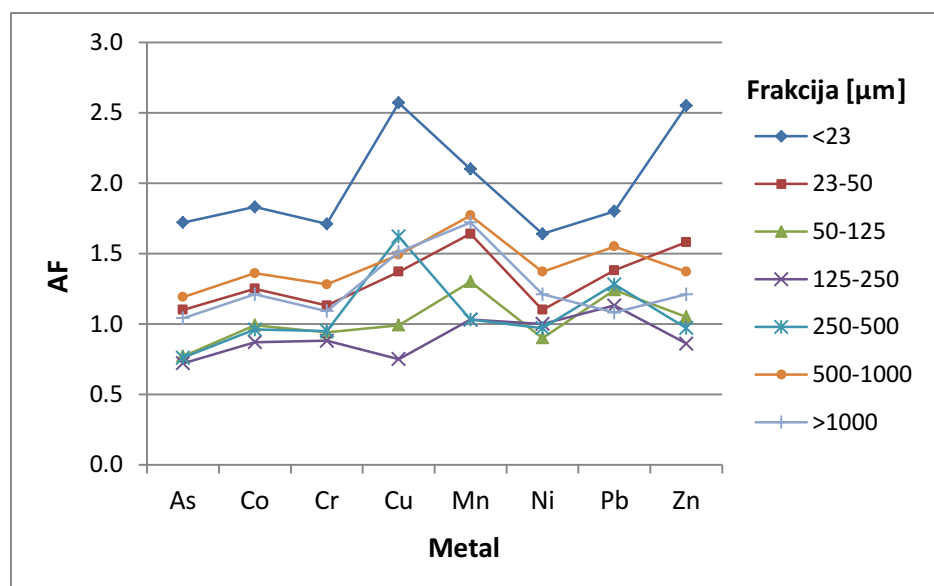
X_i je koncentracija metala u mg/kg u posmatranoj frakciji, i je broj frakcija, a GS_i procentualni maseni udeo date frakcije koji ima vrednost u intervalu $0 - 100\%$. Suma GS faktora svih frakcija jednog uzorka je 100% .

Na osnovu faktora akumulacije i masenog indeksa može se proceniti nivo kontaminacije uzoraka zemljišta teškim metalima u pojedinim frakcijama. Izračunate vrednosti AF faktora i masenog indeksa date su u tabelama 4.24 i 4.25, a grafički prikaz na slikama 4.29 i 4.30, respektivno. Najveće vrednosti faktora akumulacije (tabela 4.24 i slika 4.29) zabeležene su za najsitniju frakciju ($< 25\mu m$) i za sve metale bile su značajno > 1 . Najveće vrednosti nađene su za Cu (2,57) i Zn (2,55). U tri frakcije $50 - 125$; $125 - 250$ i $250 - 500\mu m$ vrednosti AF faktora za sve metale bile su ≈ 1 , a u frakcijama $25 - 50$ i $> 1000\mu m$ nešto veće od jedinice. Prema podacima iz literature, visok faktor akumulacije ($> 1,5$) i prisustvo metala u značajnom iznosu (40% ili više masenog udela) u frakciji $< 150\mu m$ ukazuju na mogući rizik po zdravlje ljudi (posebno dece) na ispitivanim lokacijama.

Tabela 4.24. Srednje vrednosti faktora akumulacije u različitim frakcijama zemljišta ($n = 4$)

	< 25	25-50	50-125	125-250	250-500	500-1000	> 1000
As	1,72	1,10	0,77	0,72	0,76	1,19	1,04
Co	1,83	1,25	0,99	0,87	0,96	1,36	1,21
Cr	1,71	1,13	0,94	0,88	0,95	1,28	1,09
Cu	2,57	1,37	0,99	0,75	1,62	1,49	1,51
Mn	2,10	1,64	1,30	1,03	1,03	1,77	1,72
Ni	1,64	1,10	0,90	1,00	0,97	1,37	1,21
Pb	1,80	1,38	1,24	1,13	1,28	1,55	1,08
Zn	2,55	1,58	1,05	0,86	0,97	1,37	1,21

Luo et al. (2011) utvrdili su da je akumulacija teških metala bila najizraženija u frakcijama gline ($< 2 \mu\text{m}$) i finog praha ($2 - 10 \mu\text{m}$). Faktor akumulacije za ove dve frakcije iznosio je respektivno: Cu (2,5; 2,2), Zn (2,3; 1,8), Pb (2,2; 1,8), Cr (2,2; 1,5), Ni (2,0; 1,4), Co (1,7; 1,5), Mn (1,4; 1,4). Nasuprot tome, vrednosti AF faktora u frakciji krupnog praha ($10 - 50 \mu\text{m}$) bile su generalno niske. Ze teške metale u zemljištu gradskih parkova u Mur-siji (Španija) (Acosta et al., 2009) takođe je registrovano nakupljanje u sitnijim frakcijama zemljišta sa vrednostima AF faktora od 1,5 - 2,0 za Co, Cr, Cu, Ni i Zn u frakciji ($< 75 \mu\text{m}$).

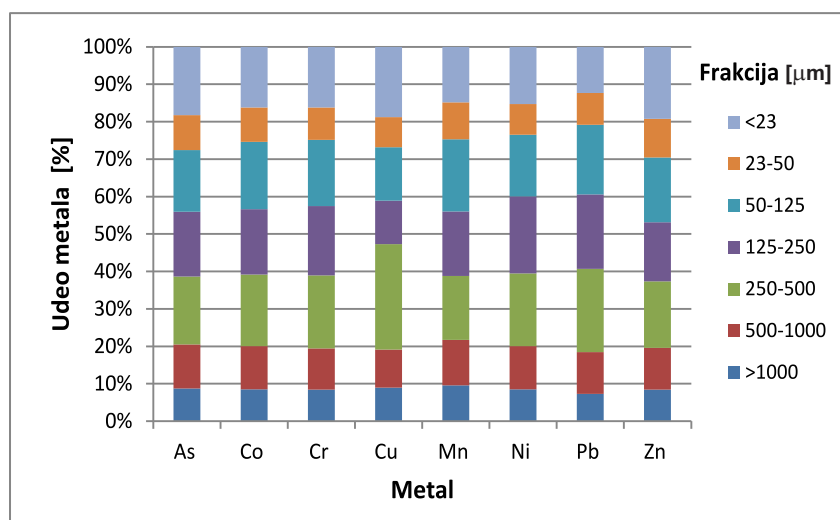


Slika 4.29. AF faktor [%] u frakcijama zemljišta

Iz tabele 4.25 i sa slike 4.30 može se videti da izračunate vrednosti masenog indeksa odnosno GS faktora variraju u pojedinim frakcijama. Treba napomenuti da ako je koncentracija metala u datoj frakciji značajna ali je maseni udeo te frakcije mali, onda će i doprinos

Tabela 4.25. Srednje vrednosti GS faktora [%] u različitim frakcijama zemljišta ($n = 4$)

	< 25	25-50	50-125	125-250	250-500	500-1000	> 1000
As	18,2	9,4	16,5	17,3	18,1	11,8	8,7
Co	16,2	9,2	18,0	17,4	19,1	11,5	8,5
Cr	16,2	8,6	17,8	18,5	19,5	11,1	8,4
Cu	18,8	8,0	14,2	11,6	28,2	10,2	9,0
Mn	14,8	9,9	19,3	17,2	17,1	12,1	9,6
Ni	15,3	8,2	16,5	20,5	19,4	11,6	8,5
Pb	12,3	8,5	18,6	19,9	22,2	11,2	7,3
Zn	19,2	10,4	17,3	15,8	17,8	11,1	8,4



Slika 4.30. GS faktor [%] u frakcijama zemljišta

ove frakcije ukupnoj koncentraciji metala u „bulk” uzorku biti manji. Vrednosti masenog indeksa najmanje su za frakcije 25 – 50, 500 – 1000 i > 1000 μm i za sve metale iznose oko 8 - 12 %, respektivno, tako da je doprinos ove tri frakcije ukupnim koncentracijama metala oko 30 %. Za frakcije < 25, 50 – 125 i 125 – 250 μm doprinos metala je podjednak i kreće se u intervalu 15 – 20 %. Najveća vrednost masenog indeksa svih metala dobijena je za frakciju 250 – 500 μm (17 – 28 %). Kao što je ranije pomenuto, maseni udeo frakcije < 25 μm je mali tako da i pored visokih vrednosti koncentracija u ovoj frakciji, doprinos ukupnim koncentracijama metala u polaznom uzorku nije jako izražen.

4.4. Uzorci gradskog i industrijskog zemljišta

Specifična aktivnost radionuklida cezijum - 137 i „unsupported” olova - 210 određena je za 35 izabranih uzoraka (od ukupno 121) iz površinskog sloja zemljišta sa gradskog područja Novog Sada i 5 uzoraka zemljišta u industrijskoj zoni u Somboru u neposrednoj blizini fabrike akumulatora. Pet uzoraka iz Sombora prikupljeno je ranije (2002; 2003 i 2005. godine) i ispitana su osnovna hemijska svojstva zemljišta i sadržaj ukupnog olova. Navedene analize su urađene u okviru projekata Instituta za ratarstvo i povrtarstvo iz Novog Sada čiji je predmet bio ispitivanje stepena zagađenosti nepoljoprivrednog zemljišta Vojvodine u periodu od 2002-2005. godine. Prilikom određivanja specifične aktivnosti radionuklida kod ovih uzoraka, a s obzirom na poznata vremena poluraspada ^{210}Pb i ^{137}Cs , uračunata je korekcija za broj jezgara koja su se u međuvremenu raspala. U cilju ispitivanja vertikalne distribucije radionuklida „unsupported” olova - 210 i stabilnog olova u zemljištu, dodatno su uzeta još dva uzorka industrijskog zemljišta u Somboru sa različitih dubina: 0 – 2; 2 – 4; 4 – 6; 6 – 8; 8 – 10; 10 – 15 i 15 – 20 *cm*.

4.4.1. Osnovna hemijska svojstva i mehanički sastav zemljišta

Od osnovnih hemijskih osobina zemljišta za svih 40 uzoraka ispitani su sadržaji: organske materije (OM), kalcijum karbonata (CaCO_3) i pristupačnog fosfora (P_2O_5) (tabela 4.26). Sadržaj CaCO_3 analiziranih uzoraka zemljišta varirao je od 1,3 do 19,4% sa prosečnom vrednošću 10,9%, pri čemu nije bilo velikih varijacija kada se porede uzorci iz Novog Sada i Sombora. Najveći broj uzoraka (90%) pripada srednje-karbonatnom i jako-karbonatnom tipu zemljišta. Sadržaj organske materije (OM) svih uzoraka bio je u intervalu od 1,47 do 7%. Kod uzoraka iz Sombora utvrđen je visok sadržaj organske materije od 4 – 7%, dok se za gradsko zemljište izabranih uzoraka na području Novog Sada može reći da je slabo obezbeđeno organskom materijom jer je interval bio od 1,5 – 3,9%. Kod sadržaja pristupačnog fosfora uočavaju se velike varijacije u intervalu od 5,3 do 131,5 *mg/100 g*, pri čemu su vrednosti u Somboru bile znatno manje (5,3 – 19 *mg/100g*).

Mehanički sastav zemljišta ispitivan je za 35 uzoraka gradskog zemljišta Novog Sada. Srednje vrednosti frakcija peska, praha i gline iznosile su 75,4%, 15,5% i 8,4%, respektivno. Prema teksturnoj klasifikaciji u uzorcima najzastupljenija je sitnopeskovita ilovača (60%), a zatim ilovasti sitni pesak (20%) i glinovita ilovača (17%). Zemljišta sa ispitivanog područja su lakšeg mehaničkog sastava, sa manjim sadržajem gline i pretežno peskovite teksture.

Tabela 4.26. Parametri zemljišta i koncentracije Pb_{Tot} , $^{210}Pb_{ex}$ i ^{137}Cs u ispitivanim uzorcima

Red. br.	Oznaka uzorka	CaCO ₃ [%]	OM [%]	P ₂ O ₅ [mg/100g]	Pesak			Klasifikacija (Tommerup)	Pb _{Tot} [mg/kg]	²¹⁰ Pb _{ex} [Bq/kg]		¹³⁷ Cs [Bq/kg]	
					0, 2 – 2, mm	0, 02 – 0, 002 mm	< 0, 002, mm			1σ	1σ	1σ	1σ
1	2	3,8	3,58	14,3	61,6	21,8	16,5	glinovita ilovača	85,4	9,9	9,9	8,2	0,6
2	3	9,7	3,86	14,8	80,8	11,9	7,2	sitnopeskovita ilovača	96,0	41,3	10,0	8,7	0,6
3	4	10,1	3,76	29,0	80,7	13,3	6,0	sitnopeskovita ilovača	185,0	45,0	13,9	4,9	0,8
4	6	9,7	3,35	16,2	59,2	22,7	18,2	glinovita ilovača	16,5	nd	9,9	4,1	0,5
5	8	11,0	3,75	97,5	76,9	16,0	7,1	sitnopeskovita ilovača	49,6	42,4	9,9	4,7	0,5
6	10	17,7	3,02	6,0	85,7	10,6	3,6	ilovasti sitni pesak	15,4	12,2	7,9	4,1	0,5
7	11	5,9	2,20	51,3	73,1	16,5	10,4	sitnopeskovita ilovača	22,0	20,7	8,9	2,8	0,5
8	14	10,1	3,24	23,1	85,5	9,2	5,3	ilovasti sitni pesak	262,0	35,9	6,9	3,2	0,5
9	17	15,2	2,28	26,7	72,6	19,0	8,4	sitnopeskovita ilovača	45,7	13,3	7,9	4,0	0,5
10	24	17,7	2,13	19,3	70,5	18,0	11,5	sitnopeskovita ilovača	15,1	nd	7,9	1,3	0,4
11	32	8,5	2,17	80,5	46,8	29,7	23,5	glinovita ilovača	16,9	17,0	12,9	4,5	0,5
12	33	14,4	2,13	16,5	80,6	12,8	6,6	sitnopeskovita ilovača	19,2	15,4	8,9	2,7	0,5
13	46	12,7	1,79	43,3	81,8	11,8	6,4	sitnopeskovita ilovača	18,1	5,8	9,9	3,6	0,7
14	47	13,1	2,61	23,3	85,9	9,0	5,1	ilovasti sitni pesak	310,5	12,7	6,0	3,7	0,4
15	48	11,4	2,52	16,4	62,5	21,7	15,8	glinovita ilovača	32,3	7,6	7,9	3,1	0,4
16	54	8,5	2,16	58,5	65,0	21,9	13,0	sitnopeskovita ilovača	26,2	nd	12,9	4,1	0,8
17	55	14,8	2,79	22,5	84,8	10,0	5,3	sitnopeskovita ilovača	284,9	15,3	7,9	4,7	0,5
18	57	4,2	3,68	8,9	68,6	23,6	7,8	sitnopeskovita ilovača	23,6	23,8	8,9	12,4	0,7
19	58	12,3	3,47	20,5	82,0	12,9	5,0	sitnopeskovita ilovača	239,5	39,4	9,0	5,9	0,5
20	62	8,5	2,72	17,4	77,7	13,2	9,1	sitnopeskovita ilovača	999,1	nd	8,0	4,4	0,4
21	73	4,2	3,16	13,5	61,0	21,6	17,4	glinovita ilovača	19,5	12,0	7,9	5,3	0,5
22	74	10,6	2,36	7,4	95,9	2,3	1,8	ilovasti sitni pesak	9,9	21,8	8,9	5,9	0,6
23	75	6,8	2,73	13,5	86,3	7,8	5,9	ilovasti sitni pesak	154,9	19,4	8,0	3,6	0,4
24	77	10,1	3,19	86,5	56,7	25,3	18,0	glinovita ilovača	40,6	25,1	14,9	6,0	0,9
25	81	8,5	2,01	59,0	66,1	20,1	13,8	sitnopeskovita ilovača	54,7	14,2	7,9	3,7	0,5
26	86	12,7	3,30	23,0	88,1	8,3	3,6	ilovasti sitni pesak	318,7	17,6	7,0	1,6	0,4
27	87	13,5	3,25	79,5	72,8	19,2	8,0	sitnopeskovita ilovača	50,5	11,5	11,9	4,7	1,0
28	90	5,1	3,15	32,4	62,8	23,0	14,1	ilovača	113,1	4,4	10,9	6,2	0,8
29	93	10,1	2,71	61,0	83,4	12,2	4,3	sitnopeskovita ilovača	206,6	26,4	12,0	4,1	0,7
30	99	13,1	3,04	95,5	65,8	24,0	10,2	sitnopeskovita ilovača	37,2	21,8	10,0	6,0	0,6
31	103	13,1	1,54	12,0	89,3	7,0	3,7	ilovasti sitni pesak	15,9	nd	10,0	3,2	0,8
32	107	19,4	2,76	56,5	83,1	11,7	5,2	sitnopeskovita ilovača	44,3	24,1	7,9	9,3	0,6
33	109	14,8	2,57	131,5	78,0	15,6	6,4	sitnopeskovita ilovača	53,4	17,8	6,9	3,6	0,5
34	113	8,9	1,47	48,5	81,7	11,4	6,8	sitnopeskovita ilovača	14,5	4,0	5,8	2,2	0,4
35	120	8,5	1,54	22,7	94,1	4,3	1,6	ilovasti krupni pesak	268,2	3,6	5,0	1,3	0,3
36	S1	1,3	6,99	17,9					18724	54,7	10,9	8,0	0,8
37	S2	19,3	5,71	19,0					2248	81,9	9,9	5,5	0,8
38	S3	16,9	5,27	9,2					3675	20,0	7,9	2,7	0,6
39	S4	6,2	4,71	5,3					18888	21,5	11,9	4,2	0,8
40	S5	12,8	4,37	10,6					4995,9	nd	9,9	4,5	0,4
Min		1,3	1,5	5,3	46,8	2,3	1,6		10,0	3,6	5,0	1,3	0,3
Max		19,4	7,0	131,5	95,9	29,7	23,5		18888	81,8	14,9	12,4	1,0
Srednja vrednost		10,8	3,1	35,3	75,4	15,5	9,1		1317,4	19	9,3	4,7	0,6

nd - nije detektovan

4.4.2. Sadržaj ukupnog olova i specifične aktivnosti „unsupported” ^{210}Pb i ^{137}Cs u uzorcima zemljišta

Vrednosti koncentracija ukupnog olova i koncentracija „unsupported” ^{210}Pb i ^{137}Cs kao i minimalne, maksimalne i srednje vrednosti navedenih parametara, date su u tabeli 4.26. Izmerene vrednosti ukupnog sadržaja olova u uzorcima gradskog zemljišta prikupljenim u Novom Sadu pored gradskih saobraćajnica, za sve uzorke osim jednog, bile su do 300 mg/kg . Na jednom mernom mestu, koncentracija je bila 999 mg/kg . Za pet uzoraka industrijskog zemljišta u blizini fabrike akumulatora u Somboru izmerene su izrazito povišene koncentracije olova u intervalu od $2250 - 18900\text{ mg/kg}$ (Sekulić et. al, 2003; 2004b, 2005). Srednja vrednost kod svih 40 uzoraka bila je 1317 mg/kg , za 35 uzoraka iz Novog Sada 119 mg/kg i za preostalih 5 uzoraka iz Sombora srednja vrednost je iznosila $9706,5\text{ mg/kg}$. Širok opseg koncentracija Pb i razlike u srednjim vrednostima na dva ispitivana područja, ukazuju na različite izvore kao što su motorna vozila i industrijski pogoni (fabrike akumulatora). Maksimalne izmerene specifične aktivnosti radionuklida bile su 82 Bq/kg za „unsupported” ^{210}Pb i 12 Bq/kg za ^{137}Cs . Na 5 lokacija u Novom Sadu i jednoj lokaciji u Somboru „unsupported” ^{210}Pb nije detektovano. Prilikom statističke obrade rezultata za te uzorke uzimana je vrednost koja je jednaka polovini granice detekcije. Kada se porede uzorci iz Novog Sada i Sombora, za aktivnosti ^{137}Cs dobijene su slične vrednosti sa srednjom i maksimalnom vrednošću svih uzoraka $4,6$ i $12,4\text{ Bq/kg}$, respektivno. Za „unsupported” Pb-210 merene vrednosti u Novom Sadu bile su u intervalu $3,6 - 45\text{ Bq/kg}$, dok su u uzorcima iz Sombora izmerene nešto veće vrednosti u intervalu od $21,5 - 81,8\text{ Bq/kg}$. Srednja vrednost za Pb-210 iznosila je 19 Bq/kg . Vrednosti merenih i računatih parametara pri određivanju koncentracija radionuklida dati su u tabeli 4.27.

4.4.3. Korelaciona analiza

U cilju ispitivanja moguće veze između nekih hemijskih svojstava zemljišta i radionuklida $^{210}\text{Pb} / ^{137}\text{Cs}$ sproveden je postupak korelacione analize. Izračunati su Pirsonovi koeficijenti korelacije, a rezultati na pragu značajnosti $0,05$ i $0,01$ prikazani su u tabeli 4.28. Umerena pozitivna korelacija postoji između koncentracija ^{210}Pb i ^{137}Cs (slika 4.31), što se može objasniti činjenicom da se oba radionuklida zajedno transportuju kroz atmosferu i deponuju na tlo u različitim atmosferskim procesima.

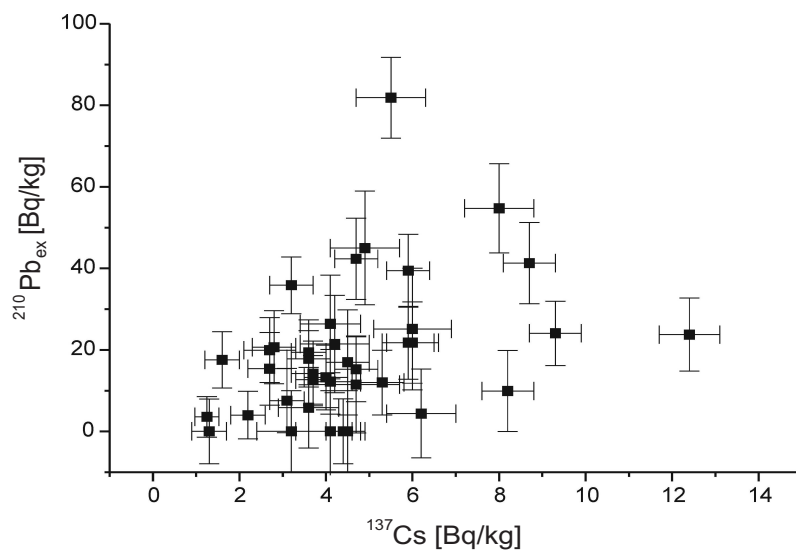
Tabela 4.27. Koncentracije radionuklida u uzorcima zemljišta; merene i računate vrednosti

Red. br.	Oznaka uzorka	^{210}Pb			^{137}Cs			^{214}Bi		^{214}Pb		$\frac{(^{214}\text{Bi}+^{214}\text{Pb})}{2}$	$^{210}\text{Pb}_{ex} = ^{210}\text{Pb} - \frac{(^{214}\text{Bi}+^{214}\text{Pb})}{2}$	
		[Bq/kg]	1σ	$1,6\sigma$	[Bq/kg]	1σ	$1,6\sigma$	[Bq/kg]	1σ	[Bq/kg]	1σ		[Bq/kg]	1σ
1	2	54	10	16	8,2	0,6	1,0	41,9	1,2	46,3	1,1	44,1	9,9	9,9
2	3	73	10	16	8,7	0,6	0,9	30,7	1,0	32,7	0,8	31,7	41,3	10,0
3	4	78	14	24	4,9	0,8	1,4	33,2	1,7	32,8	1,4	33,0	45,0	13,9
4	6	36	10	18	4,1	0,5	0,8	42,7	1,1	43,7	1,0	43,2	-7,2	9,9
5	8	78	10	17	4,7	0,5	0,9	34,9	1,2	36,4	0,9	35,7	42,4	9,9
6	10	45	8	13	4,1	0,5	0,9	32,0	1,0	33,6	0,9	32,8	12,2	7,9
7	11	54	9	15	2,8	0,5	0,8	32,1	1,1	34,6	0,9	33,4	20,7	8,9
8	14	61	7	12	3,2	0,5	0,8	25,9	1,0	24,4	0,8	25,2	35,9	6,9
9	17	50	8	13	4,0	0,5	0,9	36,4	1,1	37,1	1,0	36,8	13,3	7,9
10	24	29	8	14	1,3	0,4	0,7	34,2	1,1	38,8	0,9	36,5	-7,5	7,9
11	32	61	13	22	4,5	0,5	0,8	42,7	1,9	45,4	1,6	44,1	17,0	12,9
12	33	46	9	14	2,7	0,5	0,8	30,5	1,0	30,8	0,9	30,7	15,4	8,9
13	46	38	10	18	3,6	0,7	1,1	31,7	1,7	32,7	1,4	32,2	5,8	9,9
14	47	38	6	11	3,7	0,4	0,6	24,5	0,8	26,2	0,7	25,4	12,7	6,0
15	48	48	8	14	3,1	0,4	0,7	40,6	1,4	40,3	1,5	40,5	7,6	7,9
16	54	22	13	22	4,1	0,8	1,4	42,4	2,0	40,7	1,9	41,6	-19,6	12,9
17	55	40	8	14	4,7	0,5	0,9	25,0	1,0	24,5	0,8	24,8	15,3	7,9
18	57	63	9	14	12,4	0,7	1,2	36,0	1,1	42,5	1,0	39,3	23,8	8,9
19	58	65	9	15	5,9	0,5	0,8	25,8	0,9	25,4	0,8	25,6	39,4	9,0
20	62	29	8	14	4,4	0,4	0,7	28,4	0,8	29,6	0,7	29,0	0,0	8,0
21	73	49	8	13	5,3	0,5	0,9	34,4	1,0	39,6	0,9	37,0	12,0	7,9
22	74	40	9	15	5,9	0,6	1,0	18,1	1,2	18,4	1,1	18,3	21,8	8,9
23	75	42	8	13	3,6	0,4	0,7	23,0	0,9	22,2	0,7	22,6	19,4	8,0
24	77	65	15	25	6,0	0,9	1,5	37,0	1,9	42,8	1,5	39,9	25,1	14,9
25	81	47	8	13	3,7	0,5	0,8	31,5	1,0	34,1	0,8	32,8	14,2	7,9
26	86	46	7	12	1,6	0,4	0,7	28,9	0,9	28,0	0,7	28,5	17,6	7,0
27	87	48	12	21	4,7	1,0	1,6	34,0	1,7	39,0	1,3	36,5	11,5	11,9
28	90	45	11	18	6,2	0,8	1,3	39,1	1,3	42,1	1,2	40,6	4,4	10,9
29	93	55	12	20	4,1	0,7	1,2	27,4	0,8	29,9	0,7	28,7	26,4	12,0
30	99	59	10	18	6,0	0,6	1,0	36,7	0,9	37,7	0,7	37,2	21,8	10,0
31	103	21	10	16	3,2	0,8	1,3	24,8	1,0	25,4	0,8	25,1	-4,1	10,0
32	107	56	8	13	9,3	0,6	0,9	31,1	1,5	32,8	1,2	32,0	24,1	7,9
33	109	48	7	11	3,6	0,5	0,8	29,7	1,1	30,7	0,9	30,2	17,8	6,9
34	113	30	6	11	2,2	0,4	0,7	24,8	1,5	27,2	1,3	26,0	4,0	5,8
35	120	19	5	9	1,25	0,3	0,5	15,0	0,7	15,9	0,5	15,5	3,6	5,0
36	S1	95	11	19	8,0	0,8	1,3	37,6	1,4	43,0	1,1	40,3	54,7	10,9
37	S2	119	10	16	5,5	0,8	1,2	36,9	1,2	37,4	1	37,2	81,9	9,9
38	S3	63	8	13	2,7	0,6	1,1	40,8	1,1	45,3	0,9	43,1	20,0	7,9
39	S4	81	12	21	4,2	0,8	1,3	58,6	1,4	60,5	1,2	59,6	21,5	11,9
40	S5	51	10	17	4,5	0,4	0,6	51,6	1,2	50,9	1,0	51,3	-0,3	9,9

Tabela 4.28. Koeficijenti korelacije između „unsupported” olova-210 ($^{210}\text{Pb}_{ex}$) i nekih parametara koji opisuju svojstva zemljišta

	^{137}Cs	Pb_{Tot}	$^{210}\text{Pb}_{ex}$
Pesak	-0,197	0,257	0,183
Prah	0,305	-0,308	-0,117
Glina	0,124	-0,234	-0,250
CaCO_3	-0,284	-0,309	0,057
OM	0,416*	0,664**	0,651**
P_2O_5	-0,034	-0,236	0,047
^{137}Cs		0,125	0,369*
Pb_{Tot}			0,271

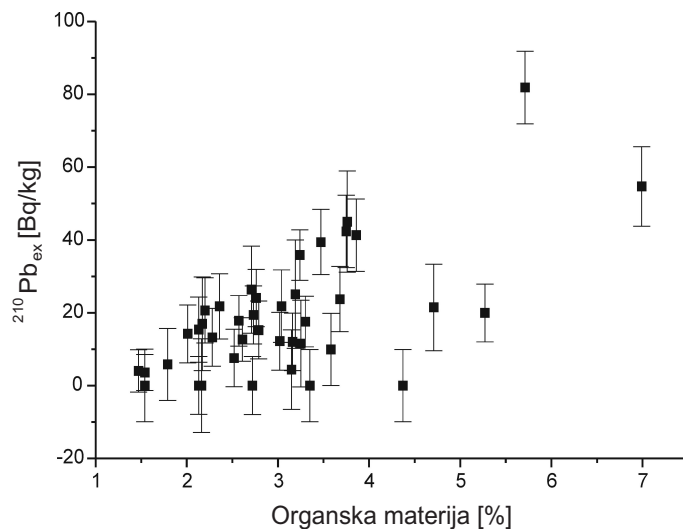
Prag značajnosti: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$



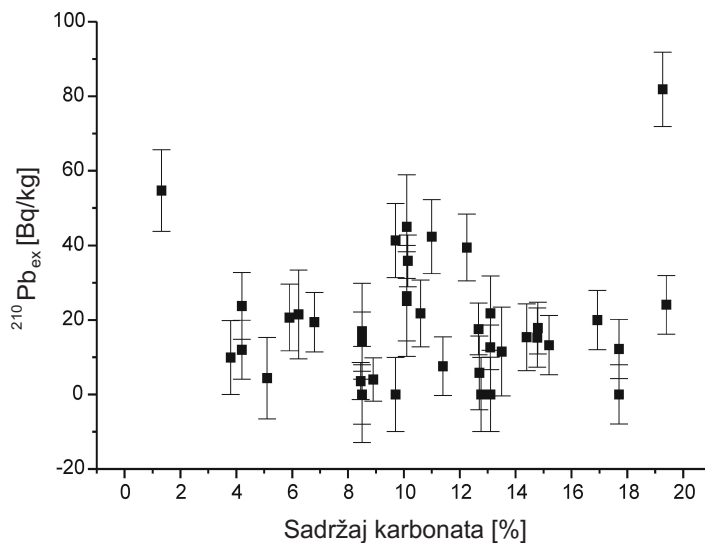
Slika 4.31. Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i ^{137}Cs

Jaka pozitivna korelacija uočena je između izmerenih vrednosti koncentracija ^{210}Pb i sadržaja organske materije u zemljištu (slika 4.32). Do sličnih rezultata došli su i Vaaramaa et al. (2010), gde je pozitivna korelacija dobijena između specifične aktivnosti radionuklida $^{210}\text{Pb} / ^{210}\text{Po}$ i sadržaja organske materije u površinskom sloju zemljišta. Postojanje ove pozitivne korelacije između sadržaja organske materije i koncentracija $^{210}\text{Pb} / ^{210}\text{Po}$ potvrđeno je u još nekoliko studija (Özden et al., 2013; Avadhani et al., 2005; Narayana et al., 2006). Ovo je u skladu sa činjenicom da su metali generalno adsorbovani na organskoj materiji (Madrid et al., 2004).

Između „unsupported” ^{210}Pb i ostalih parametara zemljišta, kao što su sadržaj karbo-nata i pristupačnog fosfora, sadržaj frakcija peska, praha i gline, nije utvrđeno postojanje korelacije bilo koje vrste. Nepostojanje korelacije između aktivnosti ^{210}Pb i nekih od ispiti-vanih parametara za uzorke zemljišta jasno se uočava na slikama 4.33 i 4.34.

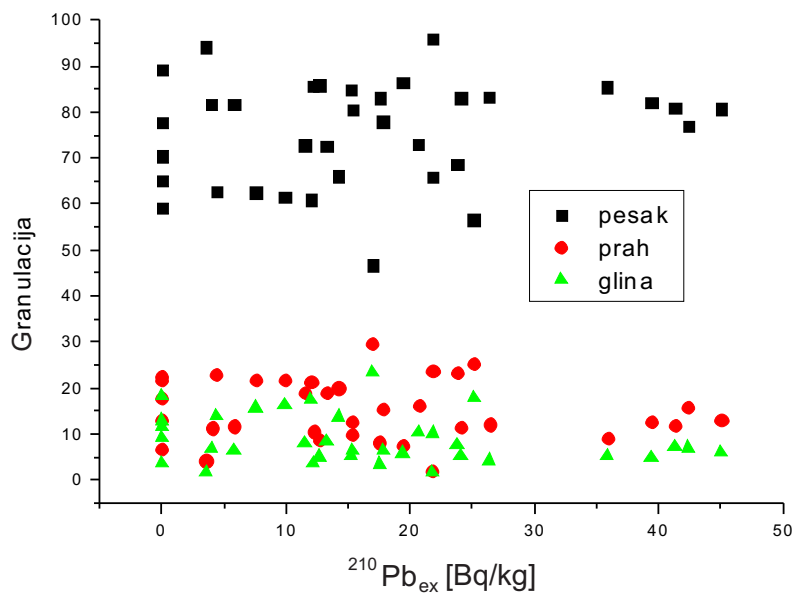


Slika 4.32. Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i sadržaja organske materije

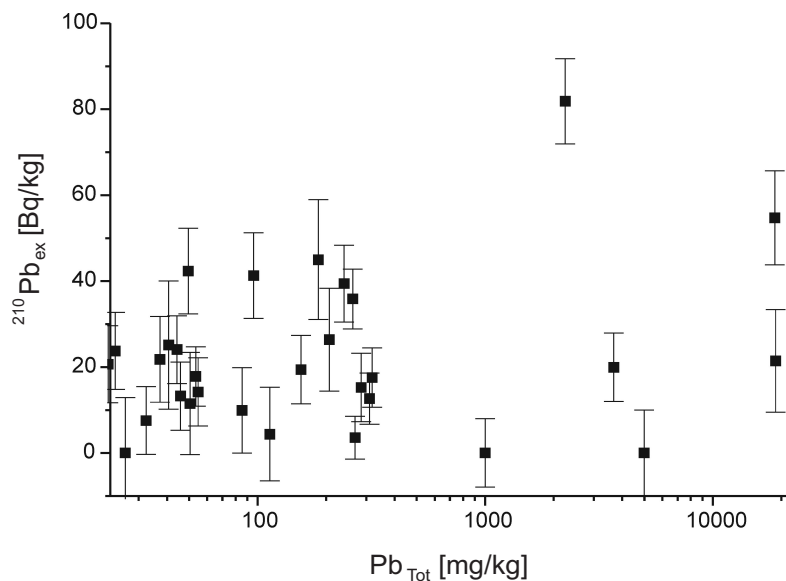


Slika 4.33. Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i sadržaja karbonata

Jedan od ciljeva ovog istraživanja bio je da se ispita da li je radioaktivno olovo povezano sa stabilnim olovom u zemljištu. Na slici 4.35 koja prikazuje korelaciju između izmerenih vrednosti ukupnih koncentracija stabilnog olova i aktivnosti ^{210}Pb za ispitivane uzorke zemljišta vidi se da postoji slaba pozitivna korelacija između ove dve varijable ($r = 0,271$).



Slika 4.34. Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i frakcija peska, praha i gline



Slika 4.35. Korelacija između „unsupported” ^{210}Pb i stabilnog Pb

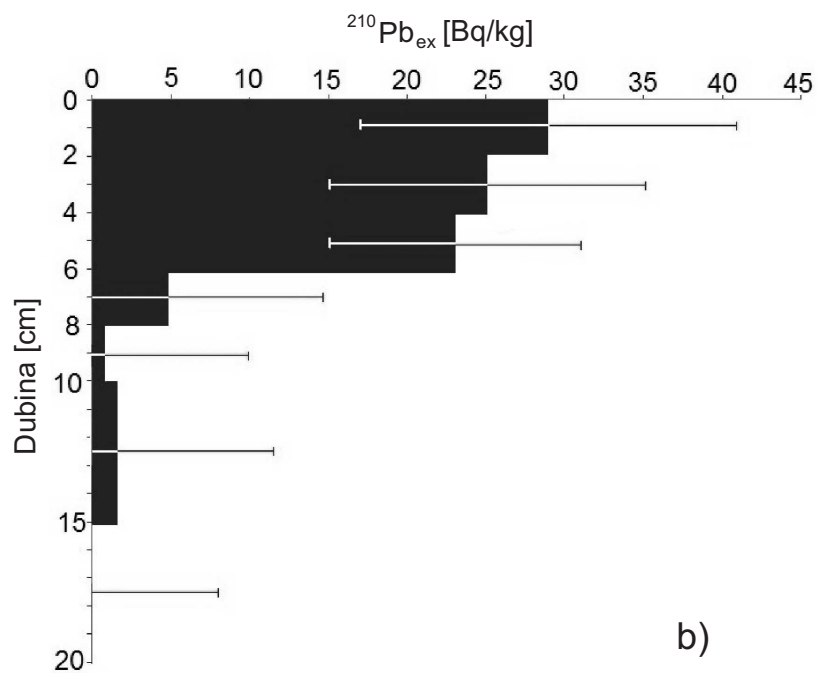
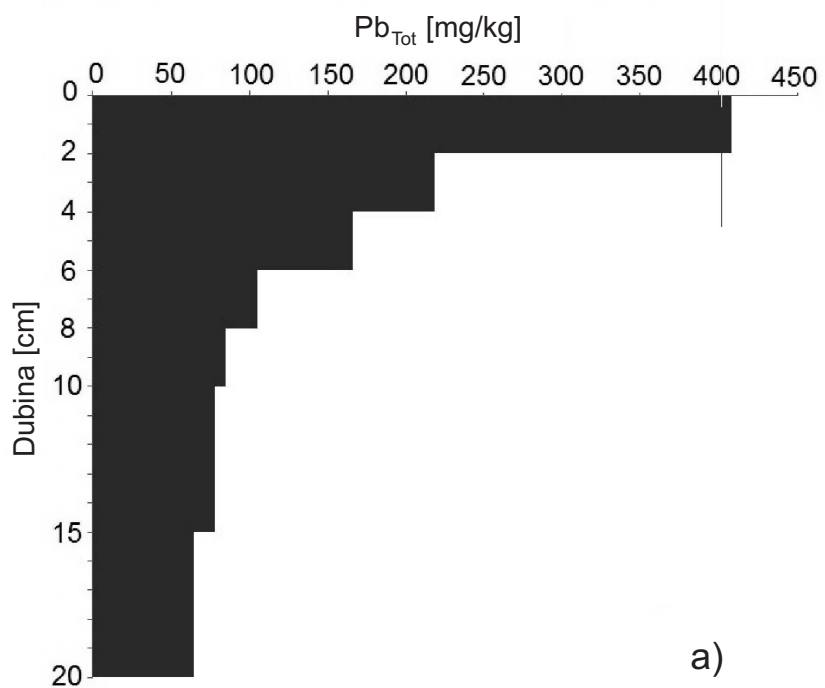
Vaaramaa et al. (2010) utvrdili su jaku pozitivnu korelaciju između stabilnog olova i ^{210}Pb u površinskim slojevima šumskog zemljišta dubine od 2 do 16 *cm*.

Jaka pozitivna korelacija utvrđena je između stabilnog olova i organske materije (tabela 4.28). Ova povezanost je u skladu sa prethodno pominjanim tvrdnjama da organska materija doprinosi akumulaciji metala u zemljištu (Madrid et al., 2004; Maldonado et al., 2008; Sipos et al., 2005). Zanimljivo je da je utvrđena slaba pozitivna korelacija između stabilnog olova i ^{210}Pb , uprkos tome što su i stabilno i radioaktivno olovo jako pozitivno korelirani sa sadržajem organske materije.

4.4.4. Vertikalna raspodela ^{210}Pb i ukupnog olova u površinskim slojevima zemljišta

Sadržaj stabilnog (ukupnog) olova u zemljišnom profilu proučavan je od strane mnogih autora (Zhang and Meng 1994; Vaněk et al., 2005; Maldonado et al., 2008). U tim studijama uočena je tendencija opadanja nivoa stabilnog Pb sa povećanjem dubine zemljišta. U ovom istraživanju došlo se do sličnih rezultata - najveće vrednosti koncentracija Pb nađene su u gornjim slojevima zemljišta, dok su najmanje vrednosti izmerene u dubljim slojevima sa uočenim trendom eksponencijalnog opadanja nivoa Pb (Mihailović et al., 2014b).

Na slici 4.36 prikazane su distribucije stabilnog i „unsupported” ^{210}Pb po slojevima zemljišta različite dubine. Sa slike 4.36 a) vidi se da se približno 75 % stabilnog olova nalazi u gornjem sloju zemljišta dubine 10 *cm*, dok je preostalih 25 % olova raspoređeno u sloju dubine 10 – 20 *cm*. Relativno visoka nesigurnost izmerenih aktivnosti ^{210}Pb ograničava sveobuhvatnu analizu rezultata prikazanih na slici 4.36 b). Ipak, prema relativno gruboj proceni, raspodela ^{210}Pb po dubini zemljišta ukazuje da se 95 % radioaktivnog olova nalazi u gornjem sloju dubine 10 *cm*, dok je samo 5 % raspoređeno u dubljim slojevima. Pod pretpostavkom da se i stabilno olovo i radioaktivno olovo ^{210}Pb transportuju u dublje slojeve zemljišta putem istih mehanizama, može se očekivati da će dubina prodiranja ^{210}Pb zbog radioaktivnog raspada biti manja. Do sličnih zaključaka došli su i Vaaramaa et al., 2010; Özden et al., 2013; Doering et al., 2006. U istraživanju koje su sprovedi San Miguel et al., (2004) oko 85 % ^{210}Pb je skoncentrisano u gornjim slojevima zemljišta dubine 10 *cm*. S obzirom na činjenicu da su mnogi autori utvrdili da se sadržaj organske materije smanjuje sa povećanjem dubine slojeva (Maldonado et al., 2008; Özden et al., 2013.), ovi rezultati podržavaju ranije pomenutu tezu da je mobilnost stabilnog i radioaktivnog Pb usko povezana sa sadržajem organske materije u zemljištu.



Slika 4.36. Raspodela olova po dubinama slojeva zemljišta a) stabilno Pb;
b) „unsupported” ^{210}Pb

Oba ispitivana radionuklida ^{137}Cs i $^{210}\text{Pb}_{ex}$ primenjuju se u proučavanju procesa erozije, sedimentacije u vodenim sistemima i datiranja sedimentnih naslaga. Iako se $^{210}\text{Pb}_{ex}$ teže detektuje zbog niske energije γ -linije, njegova primena postaje sve značajnija s obzirom na to da je upotreba ^{137}Cs u iste svrhe vremenski ograničena. Naime, poslednje nuklearne probe (koje su bile glavni izvor cezijuma - 137) izvršene su osamdesetih godina prošlog veka. Zbog vremena poluraspada od 30,2 godine, količine ^{137}Cs u životnoj sredini su sve manje i manje i to će vremenom praktično onemogućiti njegovu detekciju.

Kako olovo - 210 nalazi široku primenu u ispitivanju različitih procesa, veoma je važno poznavanje faktora koji bi mogli da utiču na ponašanje $^{210}\text{Pb}_{ex}$ u zemljištu. U tom cilju, u okviru teze je pored merenja aktivnosti olova - 210, sprovedeno i ispitivanje nekih fizičko-hemijskih svojstava zemljišta kao i sadržaja stabilnog olova u zemljištu. Uočeno je postojanje korelacije između $^{210}\text{Pb}_{ex}$ i organske materije i između $^{210}\text{Pb}_{ex}$ i Cs - 137. Korelacija sa organskom materijom postojala je i kod stabilnog olova, a korelacija sa Cs - 137 takođe je bila očekivana s obzirom na činjenicu da oba radioizotopa istim kanalima iz atmosfere dospevaju u zemljište. Nije utvrđena nikakva korelacija $^{210}\text{Pb}_{ex}$ sa frakcijama gline, praha i peska, kao ni sa sadržajem karbonata i fosfora u zemljištu. Korelacije nije bilo ni sa sadržajem stabilnog olova u zemljištu i to u veoma širokom opsegu koncentracija (čak do 18.000 mg/kg). Dobijeni rezultati su od velikog značaja, jer su pokazali da primena $^{210}\text{Pb}_{ex}$ u istraživanjima procesa erozije nije uslovljena drugim faktorima.

5. ZAKLJUČAK

Ukupne koncentracije metala (Al, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mn, Ni, Pb, Zn) određene su za 36 uzoraka snega sa 15 lokacija (uključujući i jedno referentno mesto) u blizini prometnih i manje prometnih puteva u Novom Sadu. Jedan deo uzoraka prikupljen je direktno sa asfaltnih puteva, a drugi deo sa zemljanih površina u okolini puteva i na pešačkim ostrvima.

- Za 21 uzorak snega sa puteva i pešačkih ostrva, na lokacijama sa većom i manjom gustinom saobraćaja, najveća koncentracija utvrđena je za natrijum, a drugi po opadajućem redosledu koncentracija bio je kalcijum i to na svim lokacijama. Visok sadržaj Na posledica je korišćenja NaCl kao sredstva za otapanje zaleđenih površina na putevima u zimskom periodu.
- Rezultati neparametarske korelacione analize i analize grupisanja upućuju na to da zajednički izvori (najverovatnije povezani sa saobraćajem) uglavnom doprinose sadržaju Al, Cu, Fe i Ni u ispitanim uzorcima. Sa druge strane, povezanost između Ca, K, Mn, Pb i Zn označava da bi ovi metali mogli biti i antropogenog i prirodnog (geohemijskog) porekla. Male varijacije u hemijskom sastavu snega na odabranim lokacijama takođe ukazuju na činjenicu da su uzorci generalno izloženi istim izvorima zagađenja
- Prema rezultatima SEM-EDX analize za 4 uzorka snega (suva materija) najveći broj čestica čine kvarc, alkalni feldspati i plagioklasi. Uočene su i sferične ugljenične i Si čestice koje potiču od nepotpunog sagorevanja goriva. Iako je sneg uziman na lokacijama koje se međusobno razlikuju po gustini saobraćaja (dve lokacije su više frekventne a dve manje frekventne prema broju vozila) i tipu uzorka (sneg prikupljen sa zemljane površine ili sa asfaltnog puta), među ispitanim uzorcima nisu uočene značajne razlike.
- Analiza 14 filtriranih uzoraka istopljenog snega u okolini puteva sa različitom gustinom saobraćaja nije pokazala povišen nivo kontaminacije snežnog pokrivača metalima (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Zn). Kao i kod uzoraka sa asfaltnih puteva i pešačkih ostrva, najveća koncentracija u ispitivanim uzorcima na svim lokacijama dobijena je za Na, a drugi po redu bio je Ca.

- Rezultati PSD analize (raspodele čestice po veličinama) u filtriranim uzorcima snega pokazali su da postoji veza između koncentracija metala i frakcije finih čestica. Ustanovljena je pozitivna korelacija između sadržaja pojedinih metala (Fe, Zn, Al) i parametara raspodele veličine čestica prema zapreminskom udelu, što pokazuje da su ovi elementi skoncentrisani u česticama koje zauzimaju najveći deo zapremine finih čestica.

Na gradskom području Novog Sada prikupljen je 121 uzorak iz površinskog sloja zemljišta dubine 10 *cm*. Uzorci su analizirani na ukupni i pristupačni sadržaj metala (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn). Ispitan je i sadržaj ukupnog olova kao i specifična aktivnost radionuklida „unsupported” ^{210}Pb i ^{137}Cs u zemljištu na 7 lokacija u industrijskoj zoni u Somboru.

- Dobijeni rezultati pokazali su da svi uzorci pripadaju klasi slabo alkalnih zemljišta što je povoljan podatak u pogledu manje pristupačnosti metala. Pema sadržaju karbonata dve trećine uzoraka pripada jako karbonatnom tipu zemljišta, a prema sadržaju humusa, polovina uzoraka je u kategoriji dosta humoznog zemljišta. Najveće varijacije zabeležene su kod vrednosti nivoa lako pristupačnog fosfora, kod kojeg je sadržaj bio visok ili veoma visok za 60 % uzoraka. Ovi rezultati takođe idu u prilog manjoj mobilnosti metala jer visoki sadržaji humusa i fosfora pogoduju jačem vezivanju nekih metala za sastojke zemljišta.
- Zemljište ispitivanog područja Novog Sada pretežno je lake, peskovite teksture. Najveći broj uzoraka (70 %) pripada teksturnoj klasi sitnopeskovite ilovače. Identifikacijom minerala za dva uzorka u frakciji prah + glina utvrđeno je prisustvo kvarca u značajnom procentu. Od karbonatnih minerala ustanovljeno je prisustvo kalcita i aragonita, a od ostalih minerala identifikovani su još i liskuni.
- Od svih ispitivanih metala najveća je zagađenost zemljišta olovom, zatim bakrom i cinkom. Najveće srednje vrednosti udela pristupačnih sadržaja metala takođe su zabeležene za Pb, Cu i Zn, a potom za Ni i Mn. Vrednosti pristupačnih sadržaja za As, Co i Cr bile su ispod granice detekcije.
- Analize ukupnog sadržaja metala u 7 izdvojenih frakcija za 4 uzorka zemljišta, pokazale su da su metali nehomogeno raspoređeni po različitim frakcijama. Najveće vrednosti faktora akumulacije (značajno > 1) zabeležene su za najsitniju frakciju ($< 25 \mu\text{m}$). Sa ekološkog aspekta pozitivno je to što su koncentracije metala bile najmanje u onim frakcijama koje su prema masenom udelu najzastupljenije.

- Jaka pozitivna korelacija uočena je između vrednosti koncentracija $^{210}\text{Pb}_{ex}$ i sadržaja organske materije u zemljištu, a umerena pozitivna korelacija između koncentracija $^{210}\text{Pb}_{ex}$ i ^{137}Cs . Prva korelacija može se objasniti afinitetom olova da se vezuje za organsku materiju u zemljištu, a druga činjenicom da se oba radionuklida zajedno transportuju kroz atmosferu i deponuju na tlo. Između „unsupported” Pb-210 i sadržaja frakcija gline, praha i peska, sadržaj karbonata i fosfora, nije utvrđeno postojanje korelacije bilo koje vrste. Slaba pozitivna korelacija (bez statističke značajnosti) između $^{210}\text{Pb}_{ex}$ i stabilnog olova, govori u prilog činjenici da prisutnost olova u zemljištu (čak i pri visokim koncentracijama od nekoliko hiljada do $18 \cdot 10^3 \text{ mg/kg}$) ne dovodi do blokiranja akumulacije $^{210}\text{Pb}_{ex}$ iz atmosfere.
- Ispitivanje vertikalne distribucije „unsupported” ^{210}Pb i stabilnog olova u zemljištu pokazalo je da se gotovo celokupno radioaktivno olovo nalazi u gornjem sloju zemljišta dubine 10 cm. U sloju zemljišta te dubine raspoređuje se tri četvrtine stabilnog olova dok preostali deo prodire i do dubine od 20 cm. Rezultat manje dubine prodiranja za $^{210}\text{Pb}_{ex}$ bio je očekivan s obzirom na radioaktivni raspad ovog radionuklida.

Prilikom analize uzoraka snega utvrđen je nizak nivo kontaminacije snežnog pokrivača ispitivanim metalima. Može se zaključiti da otapanje snega u okolini puteva, najverovatnije usled njegovog kratkog trajanja u našim klimatskim uslovima, ne doprinosi značajno zagađivanju zemljišta metalima, sa izuzetkom Na. Analize su takođe pokazale da gustina saobraćaja nije najbitniji niti jedini faktor koji uzrokuje varijacije u koncentracijama metala u uzorcima snega i da se izvori metala ne mogu kategorički razlučiti.

Za uzorke zemljišta metode multivarijacione analize dale su kao rezultat jasno izdvajanje metala u dve različite grupe. Prva grupa metala (As, Co, Cr, Mn i Ni) ima prirodno (geohemijsko) poreklo - najverovatnije iz aluvijalnih depozita u procesima novije pedogeneze, a drugu grupu čine Cu, Pb i Zn koji potiču iz antropogenih izvora. Pretpostavka da je glavni antropogeni izvor ovih metala u zemljištu Novog Sada saobraćaj, potkrepljena je i njihovom prostornom raspodelom. Naime, na mapama distribucije jasno se uočavaju razlike između dve grupe metala, posebno u blizini glavnih putnih pravaca. Na mestima pored puteva sa većom gustinom saobraćaja zabeleženi su značajno viši nivoi Cu, Pb i Zn.

Ispitivanja ponašanja radioaktivnog olova u zemljištu pokazala su da $^{210}\text{Pb}_{ex}$, izuzev što korelira sa organskom materijom, nije povezano sa drugim parametrima zemljišta. Kako se metode za proučavanje erozije baziraju na prisustvu $^{210}\text{Pb}_{ex}$ u gornjim slojevima zemljišta, veoma je značajan podatak da adsorpcija ^{210}Pb nije uslovljena prisustvom drugih metala u zemljištu pa čak ni samog olova.

LITERATURA

1. Aaseth, J., Norseth, T., Copper. 1986. Handbook on the toxicology of metals. Second ed., vol 2: Specific metals. Elsevier, New York.
2. Abollino, A., Aceto, O., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., Petrella, F., 2002. Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation, and chemometric data treatment. *Chemosphere* 42, 545-557.
3. Acosta, J.A., Faz, A., Arocena, J.M., Debela, F. and Martínez-Martínez, S., 2009. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain), *Geoderma* 149, 101109.
4. Acosta, A.J., Faz, A., Martínez-Martínez, S., 2010. Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain). *Environmental Monitoring and Assessment* 169, 519-530.
5. Acosta, J.A., Faz, A., Kalbitz, K., Jansen, B., Martínez-Martínez, S., 2011. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 3087-3096.
6. Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, second ed. Springer-Verlag, New York.
7. Aaseth, J., Norseth, T., 1986. Copper, in: Handbook on the toxicology of metals. Second Edition, vol 2: Specific metals. Elsevier, New York.
8. Agapkina, G.I., Tikhomirov, F.A., Shcheglov, A.I., Kracke, W., Bunzl, K., 1995. Association of Chernobyl-derived $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr , and ^{137}Cs with organic matter in the soil solution. *Journal of Environmental Radioactivity* 29, 257-269.
9. Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., Kralj, T., Grčman, H., Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., et al., 2008. Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities. *Environmental Pollution* 152, 73-81.
10. Aller, A.J., Deban, L., 1989. Total and extractable contents of trace metals in agricultural soils of the Valderas area. *The Science of the Total Environment* 79, 253-270.
11. Alloway, B.J., 1995. Soil processes and the behaviour of metals, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Springer Science+Business Media Dordrecht pp. 11-37.
12. Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*, second ed. Blackie Academic and Professional, London, various pages.
13. Al-Khashman, O.A., 2004. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. *Atmospheric Environment*, 38, 6803-6811.
14. Almäs, A., Singh, B.R., Sveitrup, T.E., 1995. The impact of the nickel industry in Russia on concentrations of heavy metals in agricultural soils and grass in Sor-Varanger, Norway. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences* 9, 61-74.
15. Álvarez, E., Fernández-Marcos, M.L., Vaamonde, C., Fernández-Sanjurjo, M.J., 2003. Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *The Science of the Total Environment* 313(13), 189-197.
16. Amrhein, C., Strong, J.E., Mosher, P.A., 1992. Effect of deicing salts on metal and organic matter mobilization in roadside soils. *Environmental Science & Technology* 26(4), 703-709.

17. Andersson, A., 1979. Heavy metals on Swedish soils; on their retention distribution and amounts. *Swedish Journal of Agricultural Research* 9, 7-13.
18. Andričević, R., Gotovac, H., Ljubekov, I., 2006. *Geostatistika*, Sveučilište u Splitu, Građevinsko-arhitektonski fakultet.
19. Angelone, M., Bini, C., 1992. Trace elements concentration in soils and plants of Western Europe, in: Adriano, D.C. (Ed.), *Biogeochemistry of trace metals*. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 19-60.
20. Appleby, P.G., Oldfield, F., 1992. Application of Lead-210 to sedimentation studies, in: Ivanovich, M., Harmon, R.S. (Eds.), *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, second ed. Oxford, Clarendon Press.
21. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1994. Toxicological profile for zinc. U.S. Dept of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta.
22. Avadhani, D.N., Mahesh, H.M., Karunakara, N., Narayana, Y., Somashekarappa, H.M., Siddappa, K., 2005. Distribution and behaviour of natural radionuclides in soil samples of Goa on the southwest coast of India, in: McLaughlin, J.P., Simopoulos, S.E., Steinhäusler, F. (Eds.), *The natural radiation environment VII*. Oxford, Elsevier Ltd.
23. Bache, B.W., 1979. *The Encyclopedia of Soil Science*, in: (Eds.) R.W. Fairbridge and C.W. Finkl, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, 487-492
24. Bäckström, M., Nilsson, U., Hakansson, K., Allard, B., Karlsson, S., 2003. Speciation of heavy metals in road runoff and roadside total deposition. *Water, Air, & Soil Pollution* 147(1-4), 343-366.
25. Bajat, B., Blagojević, D., 2007. *Primena geostatistike u prostornim analizama*. Glasnik Srpskog geografskog društva, Sveska LXXXVII - Br. 2.
26. Banat, K.M., Howari, F.M., Al-Hamad, A.A., 2004. Heavy metals in urban soils of central Jordan: should we worry about their environmental risks? *Environmental Research* 97, 258-273.
27. Bankovitch, V., Carrier, G., Gagnon, C., Normandin, L., Kennedy, G., Zayed, J., 2003. Total suspended particulate manganese in ambient air in Montreal 1981-2000. *The Science of the Total Environment* 308, 185-193.
28. Barber, M.E., Brown, M.G., Lingenfelder, K.M., Yonge, D.R., 2006. Phase I: Preliminary Environmental Investigation of Heavy Metals in Highway Runoff. Washington State Transportation Center (TRAC). Washington State University, Pullman, Washington.
29. Barltrop, D., Meek, F., 1979. Effect of particle size on lead adsorption from the gut. *Arch. Environ. Health*. 34, 280-285.
30. Barrett, M.E., Malina, J.M., Charbeneau, R.J., Ward, G.H., 1995. Characterization of Highway Runoff in the Austin, Texas Area. CRWR 263. Center for Research in Water Resources, Austin, Texas.
31. Baskaran M., Shaw G.E., 2001. Residence time of Arctic haze aerosols using the concentrations and activity ratios of ^{210}Po , ^{210}Pb and ^7Be . *Journal of Aerosol Science* 32, 443-452.
32. Benka, P., 2003. *Primena geografskih informacionih sistema pri evidentiranju vanšumskog zelenila*. EKO-konferencija '03 - Monografija. Novi Sad.
33. Besnard, P.M., Heu, C., Roberts, M., 1999. Distribution of copper in champagne vineyards soils, as influenced by organics amendments. 5th Int Conf Biogeochem Trace Elements, Vienna, pp. 416-417.
34. Biasioli, M., Barberis, R., Ajmone-Marsan, F., 2006. The influence of a large city on some soil properties and metals content. *The Science of the Total Environment*. 356, 154-164.
35. Biasioli, M., Grčman, H., Kralj, T., Madrid, F., Diaz-Barrientos, E., Ajmone-Marsan, F., 2007. Potentially toxic elements contamination in urban soils: A comparison of three European cities. *Journal of Environmental Quality* 36, 70-79.

36. Biernacka, M., Lipiński, P., Sosińska, A. 2004. Radioactive contamination of soil and background gamma radiation in Poland, 1988-2001. *Bibl Monit prod*, Warszawa (in Polish).
37. Birke, M., Rauch, U., 2000. Urban geochemistry: investigations in the Berlin metropolitan area. *Environmental Geochemistry and Health* 22, 233-248.
38. Blok, J., 2005. Environmental exposure of road borders to zinc. *The Science of the Total Environment* 348, 173-190.
39. Bogdanović, D., Ubavić, M., Hadžić, V., 1997. Teški metali u zemljištu, u: Kastori, R. (urednik), *Teški metali u životnoj sredini*, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad. str. 95-152.
40. Bogo, H., Otero, M., Castro, P., Ozafrán, M.J., Kreiner, A., E.J. Calvo, E.J., Negri, R.M., 2003. Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment* 37, 1135-1147.
41. Bossew, P., Kirchner, G., 2004. Modeling the vertical distribution of radionuclides in soil. Part 1. The converse dispersion equation revisited, *Journal of Environmental Radioactivity*. 73, 127-150.
42. Bourq, A.C.M., Bertin, C., 1996. Diurnal variations in the water chemistry of a river contaminated by heavy metals: natural biological cycling and anthropic influence. *Water, Air, & Soil Pollution* 86, 101-116.
43. Bowen, H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London, New York.
44. Brezonik, L., Stadelmann, T.H., 2002. Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads, and pollutant concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USAB. *Water Research*. 36, 1743-1757.
45. ??? Brindley, G.W., Brown, G., 1980. (Eds.) *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Publisher: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. Copyright holder: European Mineralogical Union DOI: 10.1180/mono-5.
46. Brun, L.A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P., Remy, J.C., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution* 102, 151-161.
47. Brun, L.A., Maillet, J., Hinsinger, P., Pepin, M., 2001., Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environmental Pollution*, 111, 293-302.
48. Cambardella, C.A., Elliot, E.T., 1994. Carbon and nitrogen dynamics of soil organic matter fractions from cultivated and grassland soils. *Soil Science Society of American Journal*, Vol. 58, 123-130.
49. Cannon, W.F., Horton J.D., 2009. Soil geochemical signature of urbanization and industrialization - Chicago, Illinois, USA. *Applied Geochemistry* 24, 1590-1601.
50. Chen, T.B., Wong, J.W.C., Zhou, H.Y., Wong, M.H., 1997. Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hong Kong. *Environmental Pollution*. 96, 61-68.
51. Chen, X., Xia, X.H., Zhao, Y., Zhang, P., 2010. Heavy metals concentrations in roadside soils and correlation with urban traffic in Beijing, China. *Journal of Hazardous Materials*. 181, 640-646.
52. Chenery, S.R., Izquierdo, M., Marzouk, E., Klinck, B., Palumbo-Roe, B., Tye, A.M., 2012. Soil plant interactions and the uptake of Pb at abandoned mining sites in the Rookhope catchment of the N. Pennines, UK - A Pb isotope study. *Science of The Total Environment* 433, 547-560.
53. Chomchoei, R., Miro, M., Hansen, E.H., Shiwatana J., 2005. Automated sequential injection-microcolumn approach with on-line flame atomic absorption spectrometric detection for implementing metal fractionation schemes of homogeneous and nonhomogeneous solid samples of environmental. *Analytical Chemistry* 77, 2720-2726.
54. Clouvas, A., Xanthos, S., Takoudis, G., Antonopoulos-Domis, M., Zinovadis, G., Vidmar, T., Likar, A., 2007. Twenty-year follow-up study of radiocesium migration in soil. *Radiation Protection Dosimetry* 124, 372-377.

55. Cong, Z., Kang, S., Qin, D., 2009. Seasonal features of aerosol particles recorded in snow from Mt. Qomolangma (Everest) and their environmental implications. *Journal of Environmental Sciences* 21, 914-919.
56. Davidson, C.M., Urquhart, G.J., Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., Duarte, A.C., Dyaz-Barrientos, E., et al., 2006. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. *Analytical Chimica Acta* 565, 63-72.
57. Davies, B.E., 1995. Lead, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie and Son Ltd., pp. 206-223.
58. Davis, A.P., Shokouhian, M., Shubei, N., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 997-1009.
59. D'Elia, V., Lodi, V., Naldi, M., Gherardi, G., Violante, F.S., Bonparola, M., Badiello, R., Raffi, G.B., 1999. Gardening Work and Heavy Metals in Urban Environment. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*. 50(2), 163-170.
60. Doering, C., Akber, R., Heijnis, H., 2006. Vertical distributions of ^{210}Pb excess, ^7Be and ^{137}Cs in selected grass covered soils in Southeast Queensland, Australia. *Journal of Environmental Radioactivity* 87, 135-147.
61. Dong, Z., Qin, D., Chen, J., Qin, X., Ren, J., Cui, X., Du, Z., Kang, S., 2014. Physicochemical impacts of dust particles on alpine glacier meltwater at the Laohugou Glacier basin in western Qilian Mountains, China. *Science of the Total Environment* 493, 930-942.
62. Duffus, J.H., 2002. "Heavy metals" a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry* 74(5), 793-807.
63. Duzgoren-Ayudin, N.S., Li, X.D., Wong, S.C., 2004. Lead contamination and isotope signatures in the urban environment of Hong Kong. *Environmental International*. 30, 209-219.
64. Đurišić-Mladenović N., 2012. Raspodela i profil zagađujućih jedinjenja u abiotskim i biotskim matriksima multivarijacionom analizom. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet.
65. Einax, J.W., Ywanyinger, H.W., Geiss, S., 1997. *Chemometrics in Environmental Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
66. Engelhard, C., De Toffol, S., Lek, I., Rauch, W., Dallinger, R., 2007. Environmental impacts of urban snow management - The alpine case study of Innsbruck. *Science of the Total Environment* 382(2-3), 286-294.
67. Eriksson, J.E., 2001. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizers, precipitation and in oil and crops. Swedish EPA Rep. 5159, Stockholm.
68. European Soil Database (version V2.0). CD-ROM EUR 19945 EN, March 2004. European Commission, Directorate General Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.
69. ESRI, 2012. Environmental Systems Research Institute. <http://www.esri.com/software/arcgis> (Last accessed 2012-07-19).
70. Ewers, U., Schipkter, H.W., 1991. Lead, in: Merian, E. (Ed.), *Metals and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, pp. 971-1014.
71. Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L., 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114, 313-324.
72. Fernandez-Calvino, D., Rodríguez-Suarez, J.A., Lopez-Periago, E., Arias-Estevez, M., Simal-Gandara, J., 2008. Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components. *Geoderma* 145, 91-97.
73. Fergusson, J.E., 1990. *The Heavy Elements, Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford.

74. Finkelman, R.B., 2005. Sources and Health Effects of Metals and Trace Elements in our Environment: An Overview, in Moore, T.A., Black, A., Centeno, J.A., Harding, J.S., Trumm D.A. (Eds.), Metal Contaminants in New Zealand. University of Canterbury Press, Christchurch New Zealand, pp.25-46.
75. Fordyce, F.M., Brown, S.E., Ander, E.L., Rawlins, B.G., O'Donnell, K.E., Lister, T.R., et al., 2005. GSUE: urban geochemical mapping in great Britain. *Geochemistry Exploration Environment Analysis* 5,325-336.
76. Freedman, B., Hutchinson, T.C., 1980. Pollutant inputs from the atmosphere and accumulations in soils and vegetation near a nickel-copper smelter at Sudbury, Ontario, Canada. *Canadian Journal of Botany* 58, 108-132.
77. Gabrielli, P., Cozzi, G., Torcini, S., Cescon, P., Barbante, C., 2008. Trace elements in winter snow of the Dolomites (Italy): A statistical study of natural and anthropogenic contributions. *Chemosphere* 72, 1504-1509.
78. Gäggeler, H.W., 1995. Radioactivity in the Atmosphere, *Radiochimica Acta* 70-71, 345-353.
79. Geivanidis, S., Pistikopoulos, P., Samaras, Z., 2003. Effect on exhaust emissions by the 373 use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) fuel additive and other 374 lead replacement gasolines. *Science of the Total Environment*. 305, 129-141.
80. German, J., Svensson, G., 2002. Metal content and particle size distribution of street sediments and street sweeping waste. *Water Science and Technology* 46, 191-198.
81. Gimeno-García E., Andreu V., Boluda R., 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilisers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution* 92, 19-25.
82. Glenn, D.W., Sansalone, J.J., 2002. Accretion of pollutants in snow exposed to urban traffic and winter storm maintenance activities. II. *Journal of Environmental Engineering* 128(2), 167-185.
83. Göd, R., 1994. Geogene Arsengehalte außergewöhnlichen Ausmaßes in Böden, nördliche Saualpe ein Beitrag zur Diskussion um Grenzwerte von Spurenelemente in Böden. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Leoben* 139, 442-449.
84. Göd, R., Heiss, G., 1996. Die Arsenanomalie Feistritz am Wechsel (Niederösterreich). *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, Wien* 139, 437-444.
85. Gong, M., Wu, L., Bi, X.Y., Ren, L.M., Wang, L., Ma, Zh.D., Bao, Zh.Y., Li, Zh.G. 2010. Assessing heavy-metal contamination and sources by GIS-based approach and multivariate analysis of urbanrural topsoils in Wuhan, central China. *Environmental Geochemistry and Health* 32 , 59-72.
86. Grubačević, M. sa saradnicima, 2005. Kvalitet životne sredine grada Beograda u 2005. godini, (ur.), Sekretarijat za zaštitu životne sredine, Beograd.
87. Guagliardi, I., Apollaro, C., Scarciglia, F., De Rosa, R., 2013. Influence of particle-size on geochemical distribution of stream sediments in the Lese river catchment, southern Italy. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment* 17, 43-55.
88. Guney, M., Onay, T.T, Coptu, N.K., 2010. Impact of overland traffic on heavy metal levels in highway dust and soils of Istanbul, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 164, 101-110.
89. Hashisho, Z., El-Fadel, M., 2004. Impacts of traffic-induced lead emissions on air, soil and blood lead levels in Beirut. *Environmental Monitoring and Assessment* 93, 185-202.
90. Haines, A.T., Nieboer, E., 1988. In J.O. Nriagu and E. Nieboer, eds. *Chromium in the Natural and Human Environments*. Willy, New York.
91. Hanninen, H., 1979. Subjective symptoms in low-level exposure to lead. *Neurotoxicology* 1, 333.
92. Hardy, M., Cornu, S., 2006. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. *Geoderma* 133, 295-308.

93. He, Z.L., Zdenko Yang, X.E., Stoffella, P.J., 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19, 125-140.
94. Helmreich, B., Hilliges, R., Schriewer, A., Horn, H., 2010. Runoff pollutants of a highly trafficked urban road-correlation analysis and seasonal influences. *Chemosphere* 80, 991-997.
95. Henderson, G.M., Maier-Reimer, E., 2002. Advection and removal of Pb-210 and stable Pb isotopes in the oceans: a general circulation model study. Cover image *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 257-272.
96. Hill, S.J., 1992. Lead in Hazardous Metals in the Environment. Stoppler, M., (Ed.), Elsevier Science publishers, pp. 231-255.
97. Hooda, P.S., 1997. Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludge. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 73, 446-454.
98. Horvatinčić, N., Barešić, J., Babinka, S., Obelić, B., Krajcar Bronić, I., Vreća, P., Suckow, A., 2008. Towards a deeper understanding of how carbonate isotopes reflect environmental changes: a study with recent ^{210}Pb dated sediments of Plitvice lake, *Radiocarbon* 50, 1-21.
99. Howe, P.D., Malcolm, H.M., Dobson, S., 2004. Manganese and its compounds: environmental aspects. WHO, Geneva, CICAD No 63.
100. Ilyin, V.B., Konarbaeva, G.A. 1995. Arsenic in soils of western Siberia-regional environmental monitoring. *Pochvovedeniye* 5, 634-638. (in Russian).
101. Iqbal, J., Shah, M.H., 2011. Distribution, correlation and risk assessment of selected metals in urban soils from Islamabad, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials* 192, 887-898.
102. Isaksson, M., Erlandsson, B., Mattsson, S., 2001. 10-year study of the ^{137}Cs distribution in soil and a comparison of Cs soil inventory with precipitation-determined deposition. *Journal of Environmental Radioactivity* 55, 47-59.
103. IUSS Working Group WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. *World Soil 368 Resources Reports No. 103*. FAO: Rome, pp. 145.
104. Janković-Mandić, Lj.J., Dragović, R.M., Đorđević, M.M., Đolić, M.B., Onjia, A.E., Dragović, S.D., Bačić, G.G., 2014. Prostorna varijabilnost ^{137}Cs u zemljištu Beograda (Srbija). *Hemijska industrija* 68(4), 449-455.
105. JDPZ (Jugoslovensko društvo za proučavanje zemljišta). *Hemijske metode ispitivanja zemljišta*. 1966 str. 184-189.
106. Jia, G., Belli, M., Liu, S., Sansone, U., Xu, C., Rosamilia, S., Xiao, X., Gaudino, S., Chen, L., Yang, H., 2006. The fractionation and determination procedures for the speciation of ^{210}Po and ^{210}Pb in soil samples. *Analytica Chimica Acta* 562, 51-58.
107. Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1984. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Baton Rouge, USA.
108. Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999. *Biogeochemistry of trace elements*, second ed. Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish).
109. Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, third ed. Boca Raton, CRC Press. USA.
110. Kabata-Pendias, A., 2004. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma* 122, 143-149.
111. Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, New York.
112. Kaplan, D.I., Hinton, T.G., Knox, A.S., 2005. Cesium-137 partitioning to wetland sediments and uptake by plants. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry* 264 (2), 393-399.

113. Keller, C., Kayser, A., Keller, A., Schulin, R., 2001. Heavy-metal uptake by agricultural crops from sewage sludge treated soils of the upper Swiss Rhine Valley and the effect of time, in: Iskandar I.K. (Ed.), *Environmental restoration of metals-contaminated soils*, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 273-291.
114. Kisić, I., 2012. Sanacija onečišćenog tla, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
115. Kobringer, N.P., 1984. Volume I. Sources and Migration of Highway Runoff Pollutants- Executive Summary. FHWA/RD-84/057. Federal Highway Administration, Rexnord, EnviroEnergy Technology Center, Milwaukee, WI).
116. Komamura, M., Tsumura, A., Yamaguchi, N., Kihou, N., Kodaira, K., 2005. Monitoring ^{90}Sr and ^{137}Cs in Rice, Wheat, and Soil in Japan from 1959 to 2000. *Publication of National Institute for Agro-Environmental Sciences, University of Tokyo*. 28, 1-56.
117. Kovačić, Z.J., 1994. Multivarijaciona analiza. Ekonomski fakultet, Univerzitet u Beogradu. <http://ir.nmu.org.ua/bitstream/handle/123456789/138267/dd55ef08bda9701a396084a2ae307bdd.pdf?sequence=1>
118. Krmar, M., Velojić, M., Hansman, J., Todorović, N., 2011. Efekti eolske erozije mereni distribucijom ^{137}Cs i prirodnih radionuklida. XXVI Simpozijum Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore, 12 - 14. oktobar 2001 Ta4ra, Zbornik radova str. ???
119. Krmar, M., Velojić, M., Hansman, J., Ponjarac, R., Mihailović, A., Todorović, N., Vučini Vasić, M., Savić, R., 2014. Wind erosion rate on Deliblato (the largest European continental sandy terrain) studied using $^{210}\text{Pb}_{ex}$ and ^{137}Cs measurements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Published online, 20. Dec. 2014. DOI 10.1007/s10967-014-3841-3
120. Krstić, D., Nikezić, D., Stevanović, N., Jelić, M., 2004. Vertical profile of ^{137}Cs in soil. *Applied Radiation and Isotopes* 61, 1487-1492.
121. Kuang, C., Neumann, T., Norra, S., Stuben, D., 2004. Land use-related chemical composition of street sediments in Beijing. *Environmental Science and Pollution Research* 11, 73-83.
122. Landner, L., Reuther R., 2005. *Metals in Society and in the Environment. A Critical Review of Current Knowledge on Fluxes, Speciation, Bioavailability and Risk for Adverse Effects of Copper, Chromium, Nickel and Zinc*. Springer Science and Business Media, Inc. Kluwer Academic Publishers, USA.
123. Lee, C.S., Li, X., Shi, W., Cheung, S.C., Thornton I., 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of the Total Environment* 356, 45-61.
124. Lee, H.N., 2003. Issues and challenges of using natural radionuclides as tracers for atmospheric studies, *Global Atmosphere Watch Report No. 155*, World Meteorological Organization TD No. 1201, 30-34.
125. Li, X., Lee, S.L., Wong, S.C., Shi, W., Thornton, I., 2004. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution* 129, 113-124.
126. Liebens, J., 2001. Heavy metal contamination of sediments in storm water management 386 systems: the effect of land use, particle size and age. *Environmental Geology*. 41, 341-351.
127. Lin, J.G., Chen, S.Y., Su, C.R., 2003. Assessment of sediment toxicity by metal speciation in different particle-size fractions of river sediment. *Water Science and Technology* 47, 233-241.
128. Livingston, H.D., Povinec, P.P., 2002. A millennium perspective on the contribution of global fallout radionuclides to ocean science. *Health Physics*. 82, 656-668.
129. Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E. Berglund, M., 2006. Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children, *Applied Geochemistry* 21, 1613-1624.
130. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rékási, M., Kovačević, V., 2010. Regression model for prediction availability of essential heavy metals in soil, in: Gilkes, R.J., Prakongep, N. (Eds.), *Proceedings of 19th World Congress of Soil Science*. ISSS. Brisbane, Australia.

131. Lončarić, Z., Kadar, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B., Karalić, K., 2012. Teški metali od polja do stola. Proceedings 47th Croatian and 7th international Symposium on Agriculture, Opatija, Croatia. str. 14-23.
132. Luo, X., Yu, S., Li, X., 2011. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health. *Environmental Pollution* 159, 1317-1326.
133. Luo, X.S., Yu, S., Zhu, Y.G., Li, H.D., 2012a. Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of the Total Environment* 421-422, 17-30.
134. Luo, X.S., Yu, S., Li, X.D., 2012b. The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. *Applied Geochemistry* 27(5), 995-1004.
135. Madrid, L., Díaz-Barrientos, E., Madrid, F., 2002. Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere* 49, 1301-1308.
136. Madrid, L., Díaz-Barrientos, E., Reinoso, R., Madrid, F., 2004. Metals in urban soils of Sevilla: seasonal changes and relations with other soil components and plant contents. *European Journal of Soil Science* 55 (2), 209-217.
137. Madrid, F., Biasioli, M., Ajmone-Marsan, F., 2008. Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55 (1), 21-32.
138. Magill, J., Galy, J., 2005. *Radioactivity, Radionuclides, Radiation*, Springer, Berlin.
139. Magill, N., Sansalone, J., 2010. Distribution of particulate-bound metals for source area snow in the Lake Tahoe watershed. *Journal of Environmental Engineering*. 136, 185-193.
140. Maldonado, V.M., Rubio Arias, H.O., Quintana, R., Saucedo, R.A., Gutierrez, M., Ortega, J.A., Nevarez, G.V., 2008. Heavy Metal Content in Soils under Different Wastewater Irrigation Patterns in Chihuahua, Mexico, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 5(5) 441-449.
141. Malik, R.N., Jadoon, W.A., Husain, S.Z., 2010. Metal contamination of surface soils of industrial city Sialkot, Pakistan: a multivariate and GIS approach. *Environmental Geochemistry and Health* 32, 179-191.
142. Malle, K.G., 1992. Zink in der Umwelt. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 20, 196-204.
143. Malvić, T., 2005. Kriging. www.geologija.hr/pdf/Kriging_2.izd.pdf
144. Malvić, T., Gaćeša, S., 2006. Geostatistika u opisivanju ležišta ugljikovodika. [http:// bib.irb.hr/ datoteka/382718.UVODNI.pdf](http://bib.irb.hr/datoteka/382718.UVODNI.pdf)
145. Malvić, T., 2008. Primjena geostatistike u analizi geoloških podataka. Udžbenici Sveučilšta u Zagrebu.
146. Mandal, A., Voutchkov, M., 2011. Heavy Metals in Soils around the Cement Factory in Rockfort, Kingston, Jamaica. *International Journal of Geosciences*. 2, 48-54.
147. Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Sprovieri, M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of the Total Environment* 300, 229-243.
148. Mar, B.W., Horner, R.R., Ferguson, J.F., Spyridakis, D.E., Welch, E.B., 1982. Summary: Washington State Highway Runoff Water Quality Study, 1977-1982. WA-RD-39.17. Washington State Department of Transportation, Olympia, Washington.
149. Marjanović, M.D., Vukčević, M.M., Antonović, D.G., Dimitrijević, S.I., Jovanović, Đ.M., Matavulj, M.N., Ristić, M. Đ., 2009. Heavy metals concentration in soils from parks and green areas in Belgrade. *Journal of Serbian Chemical Society* 74, 697-706.
150. Marsalek, J. 2003. Road salts in urban stormwater: an emerging issue in stormwater management in cold climates. *Water Science and Technology*. 48(9), 61-70.

151. Martínez-Martínez, S., Faz, Á, Acosta, J.A., Carmona, D.M., Zornoza, R., BYkkili, A., Kabas, S., 2010. Heavy metals distribution in soil particle size fractions from a mining area in the southeast of Spain. In: Gilkes, R.J., Prakongep, N. (ed.) Proceedings of 19th World Congress of Soil Science. IUSS. Brisbane, Australia.
152. Massas, I., Ehaliotis, C., Kalivas, D., Panagopoulou, G., 2010. Concentrations and Availability Indicators of Soil Heavy Metals; the Case of Childrens Playgrounds in the City of Athens (Greece). *Water, Air, & Soil Pollution* 212, 51-63.
153. Matisoff, G., Ketterer, M.E., Rosen, K., Mietelski, J.W., Vitko, L.F., Person, H., Lokas, E., 2011. Downward migration of Chernobyl-derived radionuclides in soil in Poland and Sweden. *Applied Geochemistry* 26, 105-115.
154. McGrath, D., 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Science of the Total Environment* 178 37-44
155. Menzies, N.W., Donn, M.J., Kopittke, P.M., 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution* 145, 121-130.
156. Mihailović, A., 2002. Prostorna raspodela zagađenja gradskog zemljišta Novog Sada olovom iz pokretnih izvora. Magistarski rad, CIMSI - Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
157. Mihailović, A., Vučinić Vasić, M., Ninkov, J., Erić, S., Ralević, N.M., Nemeš, T., Antić, A., 2014a. Multivariate analysis of metals content in urban snow near traffic lanes in Novi Sad, Serbia, *Journal of Serbian Chemical Society* 79 (2), 265-276.
158. Mihailović, A., Vučinić Vasić, M., Todorović, N., Hansman, J., Vasin, J., Krmar, M., 2014b. Potential factors affecting accumulation of unsupported ^{210}Pb in soil. *Radiation Physics and chemistry* 99, 74-78.
159. Mihailovic, A., Budinski-Petković, Lj., Popov, S., Ninkov, J., Vasin, J., Ralević, N.M., Vučinić Vasić, M., 2014c. Spatial distribution of metals in urban soil of Novi Sad, Serbia; GIS based approach, *Journal of Geochemical Exploration* 150, 104-114.
160. Miyazaki, T., 2012. Radioactive contamination and agriculture. *Tansei, The University of Tokyo Magazine*, 10 2012/02, <http://www.u-tokyo.ac.jp/en/about/publications/tansei/10/73-recovery-agriculture.html>.
161. Moore, M.R., 1989. The percutaneous absorption of lead-203 in humans from cosmetic preparations containing lead acetate, as assessed by whole-body counting and other techniques. *Food and Cosmetics Toxicology* 18, 399-409.
162. Morton-Bermea, O., Hernandez-Alvarez, E., Gonzalez-Hernandez, G., Romero, F., Lozano, R., Beramendi-Orosco, L.E., 2009. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration* 101, 218-224.
163. Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A., Kokot S., 2012. Multi-criteria ranking and source identification of metals in public playgrounds in Queensland, Australia. *Geoderma* 173-174, 173-183.
164. Moeys, J., 2014. The soil texture wizard: R functions for plotting, classifying, transforming and exploring soil texture data.
165. Mrvić, V., Antonović, G., Čakmak, D., Perović, V., Maksimović, S., Saljnikov, E., Nikoloski, M., 2013. Pedological and pedogeochemical map of Serbia. Proceedings of The First International Congress on Soil Science and XIII National Congress in Soil Science "Soil-Water-Plant". pp. 93-104.
166. Narayana, Y., Shetty, P.K., Siddappa, K., 2006. Behavior of ^{210}Po and ^{210}Pb in high background areas of coastal Kerala on the south west coast of India. *Applied Radiation and Isotopes*. 64, 396-401.
167. Nagda, N. L., 1994 Radon: Prevalence, measurements, health risk and control, editor, American Society for Testing and Materials. Philadelphia: ASTM.

168. Ninkov, J., 2010. Sadržaj i distribucija bakra u zemljištu vinograda Vojvodine. Megatrend univerzitet u Beogradu, Fakultet za biofarming, Bačka Topola. Doktorska disertacija, str. 31.
169. Novotny, V., 1995. in: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Regional Approaches to Water Pollution in the Environment, Byšice, Czech Republic, p. 33.
170. Nystrom, G.M., 2001. Heavy metals in soil, in: Investigation of soil solution during enhanced electrolytic soil remediation, Raport BYG DTU R009, Danmarks Teknishe Universitet
171. Olajire, A., Ayodele, E.T., 1997. Contamination of roadside soil and grass with heavy metals. Environment International. 23, 91-101.
172. Özden, B., Uğur, A., Esetlili, T., Esetlili, B.Ç., Kurucu, Y., 2013. Assessment of the effects of physical-chemical parameters on ^{210}Po and ^{210}Pb concentrations in cultivated and uncultivated soil from different areas. Geoderma 192, 7-11.
173. Pacyna, J.M., 1987. Chapter 7. Atmospheric Emissions of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury from High Temperature Processes, in: Hutchinson, T.C. Meema, K.M. (Eds.), Power Generation in: Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. John Wiley & Sons Ltd.
174. Paatero, P., Buyukay, M., Holmén, K., Hatakka, J., Viisanen, Y., 2010. Seasonal variation and source areas of airborne lead-210 at Ny-Ålesund in the High Arctic. Polar Research 29, 345-352.
175. Pattenden, N.J., Bransow, J.R., Fisher, E.M.R., 1982. Trace element measurements in wet and dry deposition and airborne particulate at an urban site, in: Georgii, H.W., Pankrath, J. (Eds.), Deposition of atmospheric pollutants. Reidel Publishing company, Boston, pp. 173-184.
176. Pecina, M., 2006. Metode multivarijatne analize - osnove. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakutet, Zagreb.
177. Persson, B.R., Holm, E., 2011. Polonium-210 and lead-210 in the terrestrial environment: a historical review. Journal of Environmental Radioactivity. 102, 420-429.
item Peverill, K.I., Sparrow, L.A., Reuter, D.J., 1999. Soil Analysis: An Interpretation Manual. CISRO Publishing.
178. Phipps, D.A., 1981. Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems, in: Lepp, N.W., (Ed.), Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function, Vol. I. London and New Jersey: Applied Science Publishers, p. 1-54.
179. Pierzynski, G.M., Thomas, S., Vance, G.F., 2000. Soils and Environmental Quality. CRC Press, Boca raton, p. 459.
180. Plumlee, G.S., Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dusts, soils, and other earth materials. Treatise on geochemistry 9, 263310.
181. Plyaskina, O.V., Ladonin, D.V., 2009. Heavy metal pollution of urban soils. Eurasian Soil Science 42, 816-23.
182. Ponizovsky, A., Allen, H., Ackerman, A., 2007. Copper activity in soil solutions of calcareous soils. Environmental Pollution 145, 1-6.
183. Popović, D., Spasić-Jokić, V., 2006. Posledice nuklearne nesreće u Černobilju, na teritoriji Republike Srbije, Vojnosanitetski pregled 63, 481-487.
184. Porstendorfer, J., Reineking, A., Butterweck, G., El-Hussein, A., 1990. Radioactive Aerosols in the Lower Atmosphere, in: Masuda, S., Takashi, K. (Eds.), Aerosols: Science, Industry, Health and Environment, vol. II. Pergamon Press, Oxford, pp. 217-221.
185. QGIS, A Free and Open Source Geographic Information System, <http://www.qgis.org/en/site/>
186. Qiao, M., Cai, C., Huang, Y., Liu, Y., Lin, A., Zheng, Y., 2011. Characterization of soil heavy metal contamination and potential health risk in metropolitan region of northern China. Environmental Monitoring and Assessment 172 (1-4), 353-365.

187. Quevauviller, Ph., 2002. Methodologies in Soil and sediment Fractionation Studies, Single and Sequential Extraction Procedures. The Royal Society of Chemistry RSC, Cambridge.
188. Rabinowitz, M.B., Wetherill, G.W and Kopple, J.D., 1976. Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *Journal of Clinical Investigation* 58(2), 260-270.
189. Radojičić, Z., 2001. Statističko merenje intenziteta pojava. Magistarski rad, Fakultet organizacionih nauka, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
190. Raj,S.P., Neena,K., Singh, K.S.B., Kaji, S.R., Kumari, W.K., Mahesh S., 2014. Determination of Heavy metals in Street Dust from Different Types of Land Use of Kathmandu Valley, Nepal. *Research Journal of chemical Sciences* 4(7), 82-92.
191. Rajashekara, K.M., Narayana, Y., Siddappa, K., 2008. Distribution of ^{210}Po and ^{210}Pb in riverine environs of coastal Karnataka. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 277, 379-388.
192. Ramos, M.C., 2006. Metals in vineyard soils of the Penedes area (NE Spain) after compost application. *Journal of Environmental Management* 78, 209-215.
193. Reichman, S.M., 2002. The responses of plants to metal toxicity: A review focusing on copper, manganese and zinc. Australian Minerals & Energy Environment Foundation. Available from: <http://www.plantstress.com/Articles/toxicity-i/Metal-toxicity.pdf>. Accessed 2011 November 21.
194. Reimann, C., de Caritat, P., 1998. Chemical elements in the environment - factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
195. Rodríguez-Salazar, M.T., Morton-Bermea, O., Hernandez-Alvarez, E., Lozano, R., Tapia-Cruz, V., 2011. The study of metal contamination in urban topsoils of Mexico City using GIS. *Environmental Earth Science* 62, 899-905.
196. Rogić, M., Benedik, Lj., Rožmarić, M., Štrok, M., 2011. Oodređivanje ^{210}Pb i ^{210}Po u vodama za piće dostupnim na hrvatskom tržištu. Zbornik radova VIII simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja, str. 393-397 Zagreb.
197. Romić, M., Romić, D., 2003. Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology* 43, 795-805.
198. Roundhill, D.M., 2001. Extraction of metals from soils and waters. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher.
199. Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* 3, 1-64.
200. Ruth, O., 2003. The effects of de-icing in Helsinki urban streams, Southern Finland. *Water Science and Technology* 48(9), 33-43.
201. Samara, C., Voutsas, D., 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere* 59, 1197-1206.
202. San Miguel, E.G., Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R., 2004. Vertical distribution of Th-isotope ratios, ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{137}Cs in sediment cores from an estuary affected by anthropogenic releases. *Science of the Total Environment* 318, 143-157.
203. Sanchez-Cabeza, J.A., Ruiz-Fernandez, A.C., 2012. ^{210}Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 82, 183-200.
204. Sansalone, J.J., Buchberger, S.G., Koechling, M., 1995. Correlation between heavy metals and suspended solids in highway runoff. *Journal of the Transportation Research Board* 1483, 112-119.
205. Sansalone, J.J., Glenn, D.W., Tribouillard, T., 2003. Physical and chemical characteristics of urban snow residuals generated from traffic activities. *Water, Air, & Soil Pollution* 148, 45-60.
206. Sansalone, J., Ying, G., 2008. Partitioning and granulometric distribution of metal leachate from urban traffic dry deposition particulate matter subject to acidic rainfall and runoff retention. *Water Research* 42, 4146-4162.

207. Schäfer, U., 2004. Manganese, in: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M. (Eds.), Elements and their compounds in the environment, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 901-930.
208. Scheffer, F., Schachtschabel, P., 1989. Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
209. Schnitzer, M., Skinner, S.I.M., 1967. Organo metallic interactions in soil: Stability constants of Pb^{2+} , Na^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} fulvic acid complexes. Soil Science 103, 247-252.
210. Schuhmacher, M., Meneses, M., Granero, S., Llobet, J.M., Domingo, J.L., 1997. Trace element pollution of soils collected near a municipal solid waste incinerator: human health risk. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 59, 861-867.
211. Sekulić, P., Hadžić, V., Lazić, B., 1997. Plodnost i sadržaj opasnih i štetnih materija u baštama grada Novog Sada. Eko-konferencija '99 - Monografija, Novi Sad.
212. Sekulić, P., Hadžić, V., Bogdanović, D., Vasin, J., Pucarević, M., Milošević, N., 2003. Projekat „Kontrola kvaliteta životne sredine na teritoriji AP Vojvodine - nepoljoprivredno zemljište”. Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Izvršno veće AP Vojvodine.
213. Sekulić, P., Vasin, J., Ralev, J., Jakanović, S., Čuvarđić, M., 2004a. Stanje zagađenosti teškim metalima u novosadskim baštama. ECOLOGICA No. 42, Beograd.
214. Sekulić, P., Hadžić, V., Bogdanović, D., Vasin, J., Pucarević, M., Milošević, N., 2004b. Projekat „Kontrola kvaliteta životne sredine na teritoriji AP Vojvodine - nepoljoprivredno zemljište”. Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Izvršno veće AP Vojvodine.
215. Sekulić, P., Hadžić, V., Bogdanović, D., Vasin, J., Pucarević, M., Milošević, N., Ralev, J., Zeremski-škorić, T., 2005. Projekat „Kontrola kvaliteta životne sredine na teritoriji AP Vojvodine - nepoljoprivredno zemljište”. Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Izvršno veće AP Vojvodine.
216. Shi, G., Chen, Z., Xu, S., Zhang, J., Wang, L., Bi, C., Teng, J., 2008. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. Environmental Pollution 156, 251-260.
217. Sipos, P., Németh, T., Mohai, I., Dódon, I., 2005. Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile. Geoderma. 124, 363-374.
218. Six, J., Elliott, E.T., Paustian, K., Doran, J.W., 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. Soil Science Society of America Journal 62, 1367-1377.
219. Službeni glasnik RS, br. 88/2010, 2010. Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa.
220. Smith, I.C., Carson, B.L., 1981. Trace metals in the environment. 6 Cobalt. Ann Arbor Sci Publ Inc, Michigan, WI.
221. Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M., 1998. Arsenic in the soil environment: a review. Advances Agronomy 64, 149-195.
222. Smith, A.H., Lingas, E.O., Rahman, M., 2000. Contamination of drinking water by arsenic in Bangladesh: a public health emergence. Bulletin WHO 78, 1093-1103.
223. Sollitto, D., Romić, M., Castrignano, A., Romić, D., Bakić, H., 2010. Assessing potentially toxic metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics. Catena 80, 182-194.
224. Solomon, R.L., Natusch, D.F.S., 1977. Vol. III: Distribution and characterization of urban dists, in: Rolfe, G.L., Reinbold, K.G. (Eds.), Environmental Contamination by Lead and Other Heavy Metals. Institute for Environmental Studies. University of Illinois. Urbana-Champaign, IL. July.
225. SRPS ISO 11074-1:2001 Kvalitet zemljišta, rečnik - Deo 1: Termini i definicije koji se odnose na zaštitu i zagađenje zemljišta, identičan sa ISO 11074-1:1996.

226. StatSoft, 2012. Statistica 10, <http://www.statsoft.com/products/statistica-10-new-features> (20.12.2012)
227. Stephan, D., Mallmann, R., Knofel, D., Hardtl, R., 1999. High intakes of Cr, Ni and Zn in Clinker: Part 1. Influence on burning process and formation of phases. *Cement and Concrete Research* 29, 1949-1957.
228. Stolzenbach, D.K., 2006. Southern California Environmental Report Card, 2006, UCLA Institute of the Environment and Sustainability, <http://www.environment.ucla.edu/reportcard/article1497.html>.
229. Sunderman, Jr., F.W., 2004. Nickel, in: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. (Eds.), *Elements and their compounds in the environment*. second ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp. 841-865.
230. Surthland, R.A., Tolosa, C.A., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2000. Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* 38, 428-438.
231. Sutherland, R.A., 2003. Lead in grain size fractions of road deposited sediment, *Environmental Pollution* 121, 2292-237.
232. Suzuki, T., Maruyama Y., Nakayama N., Yamada K., Ohta K., 1999. Measurement of the $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activity ratio in size fractionated aerosols from the coast of the Japan Sea. *Atmospheric Environment* 33, 2285-2288.
233. Sýkora, I., Povinec, P.P., Brestáková, L., Florek, M., Holý, K., Masarik, J., 2012. Resuspension processes control variations of ^{137}Cs activity concentrations in the ground-level air. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 293, 595-599.
234. Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2013. Distribution of heavy elements in urban and rural surface soils: the Novi Sad city and the surrounding settlements, Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(1) 457-471.
235. Swennen, B., Buchet, J.P., Stanescu, D., Lison, D., Lauwerys, R., 1993. Epidemiological survey of workers exposed to cobalt oxides, cobalt salts, and cobalt metal, *British Journal of Industrial Medicine* 50, 835-842.
236. Syed, A.R.S., 2003. Geostatistics FAQ - Frequently Asked Questions. www.ai-geostats.org/pub/AI_GEOSTATS/AI_GEOSTATSFAQ/FAQ_Geostatistics_01.pdf
237. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* (51) 7, 844-851.
238. Thomas, S., Morawska, L., 2002. Size-selected particles in an urban atmosphere of Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* 36, 4277-4288.
239. Thornton, I., 1995. *Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions*. ICME, Ottawa.
240. Tokeida, T., Yamanaka, K., Harada, K., Tsunogai, S., 1996. Seasonal variations of residence time and upper atmospheric contribution of aerosols studied with Pb-210, Bi-210, Po-210 and Be-7. *Tellus* 48B, 690-702.
241. Ubavić, M., Dozet, D., Bogdanović, D., 1993. Teški metali u zemljištu, u: *Teški metali i pesticidi u zemljištima Vojvodine*. Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
242. UNSCEAR, 1988. *Sources, Effects and Risk OF Ionizing Radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nation, New York.
243. Vaaramaa, K., Aro, L., Solatie, D., Lehto, J., 2010. Distribution of ^{210}Pb and ^{210}Po in boreal forest soil. *Science of the Total Environment* 408, 6165-6171.
244. Vaněk, A., Boruvka, L., Drábek, O., Mihaljevič, M., Komárek, M., 2005. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant Soil and Environment* 51(7), 316-321.

245. Vapa, M., 1993. Teški metali i zdravlje ljudi i životinja u: Teški metali i pesticidi u zemljištima Vojvodine. Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo. Novi Sad.
246. Vidojević, D., 2009. Izveštaj o stanju zemljišta u republici Srbiji, 2009. Ministarstvo životne sredine i prostornog planiranja Republike Srbije, Beograd. http://www.sepa.gov.rs/download/Stanje_zemljista.pdf
247. VROM. 2000. Circular on target values and intervention values for soil remediation Annex A: target values, soil remediation intervention values and indicative levels for serious contamination. Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment (VROM).
248. Vukmirović, Z., 1997. Teški metali u vazduhu, u: Kastori, R., (urednik) Teški metali u životnoj sredini, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, R. Kastori, urednik, Novi Sad. str 1-48.
249. Vučinić Vasić, M., Mihailović, A., Kozmidis-Luburic, U., Nemeš, T., Ninkov, J., Zeremski-Škorić, T., Antić, B., 2012. Metal contamination of short-term snow cover near urban crossroads: Correlation analysis of metal content and fine particles distribution. *Chemosphere* 86(6), 585-592.
250. Walling, D.E., Collins, A.L., Sickingabula, H.M., 2003. Using unsupported lead-210 measurements to investigate soil erosion and sediment delievery in a small zambian catchment. *Geomorphology* 52, 193-213.
251. Wang, X.S., Qin, Y., Chen, Y.K., 2006. Heavy meals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning. *Environmental Geology* 50, 1061-1066.
252. Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochimica Acta* 9 (7), 1217-1232.
253. Wei, C., Wang C., b, Yang, L., 2009. Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China. *Journal of Environmental Sciences* 21(9), 1230-1236.
254. Weng, H.X., Zhang, X.M., Chen, X.H., Wu, N.Y., 2003. The stability of the relative content ratios of Cu, Pb and Zn in soils and sediments. *Environmental Geology* 45, 79-85.
255. Westerlund, C., Viklander, M., Bäckström, M., 2003. Seasonal variations in road runoff quality in Lulea, Sweden. *Water Science and Technology* 48, 93-101.
256. Westerlund, C., Viklander, M., 2006. Particles and associated metals in road runoff during snowmelt and rainfall. *Science of the Total Environment* 362, 143-156.
257. Wilcke, W., Muller, S., Kanchanakool, N., Zech, W., 1998. Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminum partitioning in topsoils. *Geoderma* 86, 211-228.
258. Xu, R., Xiao, S., Xie, D., Ji, G., 2006. Effects of phthalic and salicylic acid on Cu(II) adsorption by variable charge soils. *Biology and Fertility of Soils* 42, 443-449.
259. Yan, R., Gauthier, D., Flamant, G., 2001. Partitioning of trace elements in the flue gas from coal combustion. *Combustion and Flame* 125, 1660-1661.
260. Yesilonis, I.D., Pouyat, R.V., Neerchal, N.K., 2008. Spatial distribution of metals in soils in Baltimore, Maryland: Role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines. *Environmental Pollution* 156, 723-731.
261. Zapata, F., 2003. The use of environmental radionuclides as tracers in soil erosion and sedimentation investigations: recent advances and future developments. *Soil & Tillage research* 69, 3-13.
262. Zeien, H., 1995. Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden (Chemical extractions to identify heavy metal binding forms in soils). *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen* 17, 284 pp.
263. Zemberyova, M., Bartekova, J., Zavadska, M., Šišolakova, 2006. Determination of bioavailable of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd in soils and sludges by atomic absorption spectrometry. *Talanta* 71, 1661-1668.

264. Zhang, X., Meng, K., 1994. Lead content of urban soils in China. *Journal of Environmental Sciences* 6(3), 355-360.
265. Zhang, H.B., Walling, D.E., He, Q., 1999. Simplified mass balance models for assessing soil erosion rates on cultivated land using caesium-137 measurements. *Hydrological Sciences Journal* 44, 33-45.
266. Zhang, C.S., 2006. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environmental Pollution* 142, 501-511.
267. Zhu, W., Bian, B., Li, L., 2008. Heavy metal contamination of road-deposited sediments in a medium size city of China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 147, 171-181.

PRILOZI

**PRILOG A: Lokacije uzorkovanog zemljišta na gradskom području
Novog Sada $n = 121$**

Red. br.	Oznaka na mapi	Naziv lokacije	GPS koordinate
1	A1	Bate Brkića / Bul. Vojvode Stepe	45° 15' 19,20" N 19° 47' 38,08" E
2	B1	Braće Dronjak (kod vrtića)	45° 15' 10,45" N 19° 47' 52,48" E
3	C1	Bul. Jovana Dučića / Bate Brkića	45° 15' 3,62" N 19° 47' 52,25" E
4	D1	Futoški put (kod Minakve)	45° 14' 46,64" N 19° 48' 3,24" E
5	E1	Kiš Ernea / Melkiora Ejdulharija	45° 14' 44,04" N 19° 48' 12,58" E
6	F1	Somborski bulevar / Ilirska	45° 14' 28,10" N 19° 48' 26,60" E
7	G1	Pitagorina / Šarplaninska	45° 14' 14,57" N 19° 48' 31,34" E
8	H1	Feješ Klare / Kotorska	45° 14' 4,32" N 19° 48' 36,34" E
9	K1	Heroja Pinkija / Rudnička	45° 13' 52,17" N 19° 48' 44,45" E
10	L1	Podunavska / Ohridska	45° 13' 47,21" N 19° 48' 53,05" E
11	A2	Bul. Vojvode Stepe - kod pumpe	45° 15' 25,73" N 19° 47' 56,32" E
12	B2	Bul. Slobodana Jovanovića / Seljačkih buna	45° 15' 21,63" N 19° 48' 8,08" E
13	C2	Partizanskih baza / Lozovička	45° 15' 6,22" N 19° 48' 13,98" E
14	D2	Futoški put / Koste Abraševića	45° 14' 50,67" N 19° 48' 19,66" E
15	E2	Jovana Popovića / Koste Abraševića	45° 14' 38,03" N 19° 48' 26,73" E
16	F2	Neimarova / Rejmontova	45° 14' 31,18" N 19° 48' 34,18" E
17	G2	Feješ Klare / Petefi Šandora	45° 14' 23,70" N 19° 48' 40,05" E
18	H2	Stanoja Glavaša / Vatroslava Jagića	45° 14' 8,73" N 19° 48' 58,30" E
19	K2	Heroja Pinkija / Bolmanska	45° 14' 2,09" N 19° 48' 59,89" E
20	L2	Podunavska / Prešernova	45° 13' 49,11" N 19° 49' 2,40" E

Red. br.	Oznaka na mapi	Naziv lokacije	GPS
21	A3	Bul. Vojvode Stepe / Slobodana Jovanovića	45° 15' 30,50" N 19° 48' 9,78" E
22	B3	Đorđa Nikšića Johana / Milana Ješića Ibri	45° 15' 26,85" N 19° 48' 22,28" E
23	C3	Radomira Raše Radujkova / Stojana Novakovića	45° 15' 14,27" N 19° 48' 23,36" E
24	D3	Branislava Borote / Gavrila Principa	45° 15' 7,47" N 19° 48' 36,27" E
25	E3	Futoški put / Subotička	45° 14' 52,03" N 19° 48' 40,80" E
26	F3	Romanijska (sredina ulice)	45° 14' 36,10" N 19° 49' 1,19" E
27	G3	Dalmatinska / Somborski bul.	45° 14' 24,60" N 19° 49' 7,20" E
28	H3	Ćirila i Metodija (kod gimnazije)	45° 14' 19,72" N 19° 49' 10,86" E
29	K3	Jerneja Kopitara (kod teniskog terena)	45° 14' 5,09" N 19° 49' 18,98" E
30	L3	Podunavska / Jerneja Kopitara	45° 13' 56,56" N 19° 49' 29,07" E
31	A4	Nadežde Petrović / Orlovića Pavla	45° 15' 46,34" N 19° 48' 38,07" E
32	B4	Koste Racina / Janka Čmelika	45° 15' 29,79" N 19° 48' 43,68" E
33	C4	Kopernikova / Janka Čmelika	45° 15' 19,73" N 19° 48' 52,19" E
34	D4	Branka Bajića / Veselina Masleše	45° 15' 11,65" N 19° 48' 52,77" E
35	E4	Futoška / Bul. Evrope	45° 14' 55,62" N 19° 49' 1,43" E
36	F4	Đorđa Magaraševića / Bul. Evrope	45° 14' 43,83" N 19° 49' 9,64" E
37	G4	Tone Hadžića / Bul. Evrope	45° 14' 31,69" N 19° 49' 18,35" E
38	H4	Bul. Cara Lazara / Cara Dušana	45° 14' 23,22" N 19° 49' 29,31" E
39	K4	Ive Andrića / Narodnog fronta	45° 14' 12,45" N 19° 49' 36,66" E
40	L4	Podunavska - Ribarsko ostrvo	45° 13' 56,17" N 19° 49' 37,85" E

Red. br.	Oznaka na mapi	Naziv lokacije	GPS
41	M4	Ribarsko ostrvo - prvo skretanje	45° 13' 45,60" N 19° 50' 1,88" E
42	A5	Milenka Grčića / Banatska	45° 15' 50,06" N 19° 48' 40,44" E
43	B5	Trg Majke Jevrosime / Janka Veselinovića	45° 15' 38,28" N 19° 48' 51,40" E
44	C5	Hadži Ruvimova / Ilije Birčanina	45° 15' 28,12" N 19° 49' 4,16" E
45	D5	Drinska / Mikole Kočiša	45° 15' 13,31" N 19° 49' 10,93" E
46	E5	Mikole Kočiša / Nevesinjska	45° 15' 4,63" N 19° 49' 10,32" E
47	F5	Futoška / Cara Dušana	45° 14' 57,60" N 19° 49' 26,00" E
48	G5	Cara Dušana / Teodora Pavlovića	45° 14' 37,57" N 19° 49' 30,69" E
49	H5	Bul. Cara Lazara / Đorđa Serevickog	45° 14' 27,20" N 19° 49' 45,34" E
50	K5	Narodnog fronta / Balzakova	45° 14' 19,08" N 19° 49' 55,62" E
51	L5	1300 Kaplara / Bul. Despota Stefana	45° 14' 7,95" N 19° 50' 0,86" E
52	M5	Ribarsko ostrvo - drugo skretanje	45° 13' 51,41" N 19° 50' 14,83" E
53	A6	Rumenačka / Kornelija Stankovića	45° 15' 52,49" N 19° 48' 59,56" E
54	B6	Pasterova / Đorđa Joanovića	45° 15' 38,73" N 19° 49' 8,06" E
55	C6	Rumenačka / Bul. Kralja Petra	45° 15' 33,51" N 19° 49' 21,18" E
56	D6	Hajduk Veljkova (kod igrališta)	45° 15' 22,34" N 19° 49' 29,04" E
57	E6	Nikole Tesle (Futoški park)	45° 15' 6,51" N 19° 49' 40,70" E
58	F6	Futoška / Vojvode Knićanina	45° 14' 56,76" N 19° 49' 40,47" E
59	G6	Puškinova / Dože Đerđa	45° 14' 46,39" N 19° 49' 50,03" E
60	H6	Bul. Cara Lazara / Alekse Šantića	45° 14' 31,10" N 19° 50' 1,40" E
61	K6	Narodnog fronta / Šekspirova	45° 14' 24,40" N 19° 50' 14,43" E

Red. br.	Oznaka na mapi	Naziv lokacije	GPS
62	L6	Bul. Despota Stefana (kod osnovne škole)	45° 14' 10,63" N 19° 50' 11,10" E
63	M6	Ribarsko ostrvo - treće skretanje	45° 13' 57,08" N 19° 50' 30,52" E
64	A7	Partizanska - kod "Kristala"	45° 15' 57,42" N 19° 49' 13,11" E
65	B7	Pariske komune - park kod stanice	45° 15' 51,64" N 19° 49' 25,36" E
66	C7	Paje Markovića / Omladinskog pokreta	45° 15' 44,12" N 19° 49' 34,73" E
67	D7	Slobodana Bajića / Marodićeva	45° 15' 25,77" N 19° 49' 40,08" E
68	E7	Novosadskog Sajma / Branimira Ćosića	45° 15' 17,06" N 19° 49' 51,49" E
69	F7	Futoška / Braće Ribnikara	45° 14' 58,48" N 19° 49' 56,24" E
70	G7	Braće Ribnikara / Miše Dimitrijevića	45° 14' 53,04" N 19° 50' 5,77" E
71	H7	Vladimira Nikolića - dvorište kod Toplane	45° 14' 42,76" N 19° 50' 19,72" E
72	K7	Narodnog fronta / Bul. Oslobođenja	45° 14' 29,38" N 19° 50' 32,20" E
73	L7	Limanski park - unutrašnjost, kod Šekspirove	45° 14' 18,15" N 19° 50' 24,75" E
74	M7	Ribarsko Ostrvo - špic	45° 14' 1,84" N 19° 50' 40,16" E
75	A8	Partizanska - kod OMV pumpe	45° 16' 4,93" N 19° 49' 26,17" E
76	B8	Bul. Jaše Tomića / Gagarinova	45° 15' 49,54" N 19° 49' 38,54" E
77	C8	Bul. Oslobođenja / Bul. Jaše Tomića	45° 15' 49,38" N 19° 49' 49,58" E
78	D8	Bul. Oslobođenja / Bul. Kralja Petra	45° 15' 36,89" N 19° 49' 56,48" E
79	E8	Bul. Oslobođenja / Novosadskog Sajma	45° 15' 17,27" N 19° 50' 7,37" E
80	F8	Bul. Oslobođenja / Futoška	45° 15' 8,59" N 19° 50' 12,36" E
81	G8	Bul. Oslobođenja / Maksima Gorkog	45° 14' 54,24" N 19° 50' 20,19" E

Red. br.	Oznaka na mapi	Naziv lokacije	GPS
82	H8	SPENS / Stadion - kod teniskih terena	45° 14' 44,68" N 19° 50' 32,33" E
83	K8	Narodnog fronta / Dr Ivana Ribara	45° 14' 30,74" N 19° 50' 37,43" E
84	L8	Bul. Despota Stefana / Dragiše Brašovana	45° 14' 19,79" N 19° 50' 46,00" E
85	A9	Sentandrejski put / Partizanska	45° 16' 11,17" N 19° 49' 53,72" E
86	B9	Kisačka / Hadži Đerina	45° 16' 5,71" N 19° 49' 56,11" E
87	C9	Berislava Berića / Kraljevića Marka	45° 15' 50,00" N 19° 50' 7,60" E
88	D9	SvetoJovanska / Đurđa Brankovića	45° 15' 37,27" N 19° 50' 14,13" E
89	E9	Lukijana Mušickog / Masarikova	45° 15' 27,72" N 19° 50' 21,88" E
90	F9	Uspenska / Jevrejska	45° 15' 16,34" N 19° 50' 32,18" E
91	G9	Maksima Gorkog / Sremska	45° 14' 56,47" N 19° 50' 37,29" E
92	H9	Lovćenska / Radnička	45° 14' 53,48" N 19° 50' 52,13" E
93	K9	Bul. Cara Lazara / Fruškogorska	45° 14' 43,32" N 19° 50' 49,42" E
94	L9	Milke Grgurove / Veljka Petrovića	45° 14' 31,14" N 19° 51' 6,13" E
95	A10	Šajkaška / Đorđa Zličića	45° 16' 20,08" N 19° 50' 8,37" E
96	B10	Partizanska / Đorđa Zličića	45° 16' 10,99" N 19° 50' 10,23" E
97	C10	Jovana Cvijića / Karađorđeva	45° 15' 53,20" N 19° 50' 20,67" E
98	D10	Dositejeva / Karađorđeva	45° 15' 47,14" N 19° 50' 26,00" E
99	E10	Nikolajevska (kod crkve)	45° 15' 31,41" N 19° 50' 40,31" E
100	F10	Modene / Ilije Ognjanovića	45° 15' 15,81" N 19° 50' 49,09" E
101	G10	Vladike Platona / Jovana Đorđevića	45° 15' 9,76" N 19° 50' 54,83" E

Red. br.	Oznaka na mapi	Naziv lokacije	GPS
102	H10	Bul. Cara Lazara / Stevana Musića	45° 14' 55,82" N 19° 51' 9,88" E
103	K10	Sunčani kej (kod Rektorata)	45° 14' 49,96" N 19° 51' 16,54" E
104	L10	Sunčani kej (kod Đačkog igrališta)	45° 14' 36,71" N 19° 51' 17,50" E
105	A11	Temerinski put / Teodora Mandića	45° 16' 25,85" N 19° 50' 26,26" E
106	B11	Temerinski put / Partizanska	45° 16' 11,18" N 19° 50' 31,88" E
107	C11	Jug Bogdana / Tekelijina	45° 15' 58,38" N 19° 50' 44,86" E
108	D11	Gundulićeva (kod osnovne škole)	45° 15' 51,75" N 19° 50' 41,29" E
109	E11	Đorđa Jovanovića / Zlatne grede	45° 15' 35,85" N 19° 50' 55,39" E
110	F11	Dunavska (kod Muzeja savremene umetnosti)	45° 15' 25,87" N 19° 51' 10,88" E
111	G11	Kej Žrtava racije / Trg Neznanog junaka	45° 15' 13,46" N 19° 51' 18,56" E
112	H11	Maksima Gorkog / Kej Žrtava racije	45° 15' 7,96" N 19° 51' 18,06" E
113	K11	Sunčani kej / Bul. Cara Lazara	45° 14' 54,07" N 19° 51' 19,72" E
114	B12	Put Šajkaškog odreda (kod stare fabrike)	45° 16' 16,96" N 19° 50' 53,00" E
115	C12	Venizolosova / Filipa Višnjica	45° 16' 3,16" N 19° 50' 53,18" E
116	D12	Bele njive / Filipa Višnjica	45° 15' 56,58" N 19° 50' 58,00" E
117	E12	Marka Miljanova / Šumadijska	45° 15' 41,64" N 19° 51' 7,03" E
118	F12	Dušana Vasiljeva / Episkopa Visariona	45° 15' 35,73" N 19° 51' 12,02" E
119	C13	Ribarska / Kanalska	45° 16' 11,67" N 19° 51' 12,09" E
120	D13	Bajči Žilinskog / Carinska	45° 16' 0,53" N 19° 51' 21,63" E
121	E13	Beogradski kej (kod Železničkog mosta)	45° 15' 43,83" N 19° 51' 24,80" E

Fotografije nekih lokacija uzorkovanog zemljišta



*Slika P1. Lokacija br. 47:
Futoška / Cara Dušana*



*Slika P2. Lokacija br. 102:
Bul. Cara Lazara / Stevana Musića*



Slika P3. Lokacija br. 72: Narodnog fronta / Bul. Oslobođenja



Slika P4. Lokacija br. 62: Bul. Despota Stefana; osnovna škola i pogon "Melbata"



Slika P5. Lokacija br. 91: Maksima Gorkog / Sremska



Slika P6. Lokacija br. 69: Futoška / Braće Ribnikara



Slika P7. Lokacija br. 55: Rumenačka / Kralja Petra

PRILOG B: Osnovna hemijska svojstva gradskog zemljišta Novog Sada

Red. br. uzorka	pH u KCl	pH u H_2O	$CaCO_3$ [%]	Humus [%]	P_2O_5 $\left[\frac{mg}{100g}\right]$
1	7,43	8,00	13,09	3,38	19,1
2	7,29	8,02	3,80	3,58	14,3
3	7,43	8,30	9,71	3,86	14,8
4	7,36	8,17	10,14	3,76	29,0
5	7,46	8,08	10,56	3,66	31,4
6	7,49	8,30	9,71	3,35	16,2
7	7,34	8,11	9,71	3,31	15,7
8	7,42	8,08	10,98	3,75	97,5
9	7,64	8,23	8,87	3,52	30,4
10	7,63	8,07	17,74	3,02	6,0
11	7,59	8,13	5,91	2,20	51,3
12	7,55	8,09	8,02	3,16	86,0
13	7,49	8,04	9,29	3,81	37,2
14	7,48	8,13	10,14	3,24	23,1
15	7,58	8,17	18,58	2,93	40,3
16	7,54	8,29	8,87	2,15	31,1
17	7,60	8,21	15,20	2,28	26,7
18	7,58	8,16	10,98	2,09	50,1
19	7,66	8,24	13,94	2,39	37,5
20	7,61	8,16	18,58	2,34	19,6
21	7,72	8,30	16,47	2,62	32,8
22	7,71	8,23	15,20	2,18	12,9
23	7,54	8,30	5,91	2,30	15,1
24	7,63	8,19	17,74	2,13	19,3
25	7,63	8,18	10,98	2,34	20,2
26	7,55	8,01	13,09	2,63	44,0
27	7,54	8,04	9,71	2,94	64,0
28	7,55	8,01	10,14	2,78	27,2
29	7,65	8,26	13,09	2,36	28,3
30	7,69	8,29	7,18	2,96	16,9
31	7,59	8,18	11,82	3,12	32,8
32	7,52	8,30	8,45	2,17	80,5
33	7,61	8,21	14,36	2,13	16,5
34	7,41	8,18	7,18	3,25	16,3
35	7,53	8,25	11,40	2,81	19,3
36	7,53	8,20	11,40	2,87	35,2
37	7,55	8,18	16,05	2,87	57,5
38	7,70	8,56	14,36	1,98	19,0
39	7,61	8,20	14,78	3,07	20,8
40	7,55	8,30	7,60	2,79	10,9

Red. br. uzorka	pH u KCl	pH u H_2O	$CaCO_3$ [%]	Humus [%]	P_2O_5 $\left[\frac{mg}{100g}\right]$
41	7,80	8,28	15,20	3,28	8,9
42	7,70	8,34	17,74	3,65	23,1
43	7,65	8,20	12,67	2,93	32,0
44	7,63	8,65	9,71	2,05	18,8
45	7,57	8,00	14,36	3,26	25,0
46	7,67	8,30	12,67	1,79	43,3
47	7,69	8,60	13,09	2,61	23,3
48	7,54	8,56	11,40	2,52	16,4
49	7,75	8,33	9,29	2,56	26,8
50	7,57	8,44	7,60	2,88	25,0
51	7,55	8,37	15,20	2,07	25,9
52	7,87	8,60	19,00	2,38	7,8
53	7,73	8,85	10,56	2,40	49,6
54	7,55	8,09	8,45	2,16	58,5
55	7,63	8,38	14,78	2,79	22,5
56	7,45	8,00	15,20	3,72	43,1
57	7,19	7,84	4,22	3,68	8,9
58	7,47	8,22	12,25	3,47	20,5
59	7,44	7,94	10,14	3,04	73,0
60	7,39	7,90	10,98	3,30	68,0
61	7,50	8,61	6,76	2,59	33,7
62	7,61	8,32	8,45	2,72	17,4
63	7,50	8,02	13,09	3,37	26,2
64	7,54	8,18	9,71	2,44	13,7
65	7,40	7,92	16,47	3,46	57,5
66	7,41	7,86	13,09	3,48	56,0
67	7,45	7,95	10,56	3,12	54,5
68	7,46	8,26	5,49	2,40	46,5
69	7,65	8,74	11,82	3,09	23,7
70	7,51	8,55	10,14	3,24	20,1
71	7,31	7,72	11,40	3,53	61,0
72	7,39	8,19	6,33	3,23	20,8
73	7,39	8,05	4,22	3,16	13,5
74	7,89	8,20	10,56	2,36	7,4
75	7,62	8,03	6,76	2,73	13,5
76	7,66	8,48	17,31	3,36	24,6
77	7,67	8,61	10,14	3,19	86,5
78	7,57	8,45	10,98	3,07	58,5
79	7,63	8,48	12,25	2,68	54,0
80	7,55	8,83	8,87	3,05	62,5

Red. br. uzorka	pH u KCl	pH u H_2O	$CaCO_3$ [%]	Humus [%]	P_2O_5 $\left[\frac{mg}{100g}\right]$
81	7,46	8,15	8,45	2,01	59,0
82	7,57	8,09	12,25	1,96	12,3
83	7,59	8,21	10,56	2,90	11,8
84	7,43	7,97	9,29	2,72	34,5
85	7,76	8,35	13,51	2,55	22,6
86	7,66	8,26	12,67	3,30	23,0
87	7,41	7,87	13,51	3,25	79,5
88	7,47	7,99	14,36	3,06	57,5
89	7,56	8,06	19,00	2,39	63,0
90	7,37	8,12	5,07	3,15	32,4
91	7,37	8,09	7,18	2,78	39,2
92	7,51	8,04	12,25	2,50	8,3
93	7,42	7,91	10,14	2,71	61,0
94	7,36	7,82	8,45	3,24	20,2
95	7,44	7,87	13,51	3,47	66,5
96	7,56	8,24	11,82	3,39	36,4
97	7,48	8,01	16,05	3,41	51,6
98	7,47	7,87	17,74	3,20	46,9
99	7,40	7,82	13,09	3,04	95,5
100	7,41	7,86	10,14	3,41	41,1
101	7,34	7,90	9,29	3,27	40,8
102	7,35	8,14	12,67	3,13	20,5
103	7,61	8,01	13,09	1,54	12,0
104	7,41	7,89	14,36	2,49	23,2
105	7,56	8,46	11,82	1,97	14,9
106	7,53	7,96	12,25	3,35	29,1
107	7,54	8,01	19,43	2,76	56,5
108	7,52	8,03	17,31	2,49	71,0
109	7,51	8,00	14,78	2,57	131,5
110	7,37	7,80	15,20	3,59	42,6
111	7,55	8,92	11,40	3,44	18,0
112	7,50	8,46	10,56	2,25	33,6
113	7,59	8,11	8,87	1,47	48,5
114	7,39	7,99	7,60	2,38	71,5
115	7,61	8,00	10,98	2,27	22,4
116	7,36	7,88	12,67	3,64	47,8
117	7,53	7,91	12,67	2,43	43,9
118	7,20	7,71	8,45	3,76	53,0
119	7,19	7,63	10,56	3,25	65,0
120	7,85	8,20	8,45	1,54	22,7
121	7,57	8,28	10,98	3,19	21,2

**PRILOG C: Procentualni udeo pojedinih frakcija čestica u gradskom
zemljištu Novog Sada ($n = 121$)**

Redni broj	Glina < 2 μm	Prah 2 – 20 μm	Sitan pesak 20 – 200 μm	Krupan pesak 200 – 2000 μm	Teksturna klasifikacija prema frakciji sitne zemlje
1	9,7	15,2	62,5	12,7	sitnopeskovita ilovača
2	16,5	21,8	51,1	10,5	glinovita ilovača
3	7,2	11,9	58,0	22,9	sitnopeskovita ilovača
4	6,0	13,3	51,9	28,8	sitnopeskovita ilovača
5	9,5	20,4	61,9	8,2	sitnopeskovita ilovača
6	18,2	22,7	56,4	2,8	glinovita ilovača
7	18,1	26,8	43,7	11,5	glinovita ilovača
8	7,1	16,0	60,5	16,4	sitnopeskovita ilovača
9	7,5	14,0	59,5	19,1	sitnopeskovita ilovača
10	3,6	10,6	83,9	1,8	ilovasti sitni pesak
11	10,4	16,5	59,1	14,0	sitnopeskovita ilovača
12	6,0	12,0	51,9	30,2	sitnopeskovita ilovača
13	10,0	18,8	54,4	16,9	sitnopeskovita ilovača
14	5,3	9,2	57,5	28,1	ilovasti sitni pesak
15	6,6	19,9	59,4	14,1	sitnopeskovita ilovača
16	10,3	17,7	59,2	12,8	sitnopeskovita ilovača
17	8,4	19,0	57,9	14,7	sitnopeskovita ilovača
18	6,5	15,2	59,9	18,5	sitnopeskovita ilovača
19	4,1	13,5	58,6	23,8	sitnopeskovita ilovača
20	4,3	13,3	75,1	7,4	sitnopeskovita ilovača
21	8,4	13,6	65,6	12,4	sitnopeskovita ilovača
22	7,4	15,5	58,5	18,6	sitnopeskovita ilovača
23	15,7	18,9	48,0	17,4	peskovito-glinovita ilovača
24	11,5	18,0	61,7	8,8	sitnopeskovita ilovača
25	5,7	11,7	45,1	37,5	sitnopeskovita ilovača
26	4,4	10,8	67,9	16,9	sitnopeskovita ilovača
27	5,2	11,7	60,5	22,5	sitnopeskovita ilovača
28	5,4	12,8	69,4	12,3	sitnopeskovita ilovača
29	5,4	11,7	64,7	18,2	sitnopeskovita ilovača
30	5,6	8,2	74,2	11,9	ilovasti sitni pesak
31	6,8	17,7	59,2	16,4	sitnopeskovita ilovača
32	23,5	29,7	42,2	4,6	glinovita ilovača
33	6,6	12,8	58,3	22,3	sitnopeskovita ilovača
34	18,6	21,3	47,6	12,5	glinovita ilovača
35	7,3	11,2	48,7	32,8	sitnopeskovita ilovača
36	4,1	11,7	60,9	23,4	sitnopeskovita ilovača
37	6,2	17,5	60,8	15,5	sitnopeskovita ilovača
38	6,2	10,9	56,7	26,3	sitnopeskovita ilovača
39	5,3	12,2	65,9	16,6	sitnopeskovita ilovača
40	15,1	17,2	39,0	28,6	peskovito-glinovita ilovača

Redni broj	Glina < 2 μm	Prah 2 – 20 μm	Sitan pesak 20 – 200 μm	Krupan pesak 200 – 2000 μm	Teksturna klasifikacija prema frakciji sitne zemlje
41	2,6	3,4	90,8	3,2	ilovasti sitni pesak
42	10,9	17,0	60,9	11,1	sitnopeskovita ilovača
43	8,2	15,7	54,1	22,0	sitnopeskovita ilovača
44	15,4	19,0	50,1	15,5	peskovito-glinovita ilovača
45	4,4	11,6	62,1	21,9	sitnopeskovita ilovača
46	6,4	11,8	60,7	21,1	sitnopeskovita ilovača
47	5,1	9,0	56,0	29,9	ilovasti sitni pesak
48	15,8	21,7	47,8	14,7	glinovita ilovača
49	18,7	24,0	49,3	8,0	glinovita ilovača
50	12,4	15,4	44,7	27,6	sitnopeskovita ilovača
51	3,9	9,5	59,8	26,8	ilovasti sitni pesak
52	6,3	10,7	72,4	10,5	sitnopeskovita ilovača
53	8,5	14,6	51,1	25,8	sitnopeskovita ilovača
54	13,0	21,9	56,4	8,7	sitnopeskovita ilovača
55	5,3	10,0	58,5	26,3	sitnopeskovita ilovača
56	6,1	19,2	65,3	9,5	sitnopeskovita ilovača
57	7,8	23,6	64,1	4,5	sitnopeskovita ilovača
58	5,0	12,9	52,4	29,6	sitnopeskovita ilovača
59	6,4	14,3	67,3	11,9	sitnopeskovita ilovača
60	5,6	13,3	52,1	29,0	sitnopeskovita ilovača
61	11,0	12,0	41,2	35,8	sitnopeskovita ilovača
62	9,1	13,2	44,7	33,1	sitnopeskovita ilovača
63	5,6	9,4	72,6	12,5	ilovasti sitni pesak
64	4,5	8,6	42,3	44,6	ilovasti sitni pesak
65	6,1	22,7	64,3	6,9	sitnopeskovita ilovača
66	6,1	19,6	59,9	14,4	sitnopeskovita ilovača
67	6,0	15,7	59,7	18,6	sitnopeskovita ilovača
68	8,1	11,8	51,7	28,4	sitnopeskovita ilovača
69	5,3	9,1	59,5	26,1	ilovasti sitni pesak
70	12,5	18,0	54,0	15,4	sitnopeskovita ilovača
71	5,7	15,4	58,3	20,6	sitnopeskovita ilovača
72	10,2	14,7	48,0	27,1	sitnopeskovita ilovača
73	17,4	21,6	47,4	13,6	glinovita ilovača
74	1,8	2,3	56,2	39,7	ilovasti sitni pesak
75	5,9	7,8	44,6	41,7	ilovasti sitni pesak
76	6,9	15,0	54,1	24,0	sitnopeskovita ilovača
77	18,0	25,3	49,2	7,5	glinovita ilovača
78	14,4	20,8	52,6	12,2	ilovača
79	10,8	16,2	43,3	29,7	sitnopeskovita ilovača
80	14,1	21,2	47,8	16,9	ilovača

Redni broj	Glina < 2 μm	Prah 2 – 20 μm	Sitan pesak 20 – 200 μm	Krupan pesak 200 – 2000 μm	Teksturna klasifikacija prema frakciji sitne zemlje
81	13,8	20,1	45,9	20,3	sitnopeskovita ilovača
82	16,1	21,4	53,8	8,8	glinovita ilovača
83	6,6	10,3	38,4	44,6	krupno peskovita ilovača
84	8,4	18,5	54,9	18,2	sitnopeskovita ilovača
85	3,4	8,6	47,0	41,0	ilovasti sitni pesak
86	3,6	8,3	42,6	45,5	ilovasti sitni pesak
87	8,0	19,2	62,7	10,1	sitnopeskovita ilovača
88	5,9	21,4	62,2	10,5	sitnopeskovita ilovača
89	8,4	17,6	61,8	12,1	sitnopeskovita ilovača
90	14,1	23,0	49,1	13,8	ilovača
91	8,0	16,0	51,4	24,6	sitnopeskovita ilovača
92	11,7	15,9	61,6	10,8	sitnopeskovita ilovača
93	4,3	12,2	47,7	35,7	sitnopeskovita ilovača
94	5,7	12,0	44,7	37,6	sitnopeskovita ilovača
95	6,9	15,1	64,6	13,4	sitnopeskovita ilovača
96	13,1	17,8	39,8	29,2	krupno peskovita ilovača
97	7,2	21,4	53,8	17,6	sitnopeskovita ilovača
98	4,3	10,8	63,6	21,3	sitnopeskovita ilovača
99	10,2	24,0	45,2	20,6	sitnopeskovita ilovača
100	9,4	20,7	58,7	11,2	sitnopeskovita ilovača
101	10,2	22,6	57,7	9,5	sitnopeskovita ilovača
102	6,1	17,2	52,7	24,0	sitnopeskovita ilovača
103	3,7	7,0	77,0	12,3	ilovasti sitni pesak
104	4,6	16,1	50,2	29,0	sitnopeskovita ilovača
105	15,7	20,1	48,4	15,8	glinovita ilovača
106	5,0	11,7	41,5	41,9	sitnopeskovita ilovača
107	5,2	11,7	43,4	39,6	sitnopeskovita ilovača
108	11,7	15,8	59,6	12,8	sitnopeskovita ilovača
109	6,4	15,6	47,4	30,6	sitnopeskovita ilovača
110	3,2	16,9	58,3	21,6	sitnopeskovita ilovača
111	13,1	19,2	45,3	22,4	sitnopeskovita ilovača
112	18,0	20,7	49,2	12,1	glinovita ilovača
113	6,8	11,4	56,5	25,2	sitnopeskovita ilovača
114	7,4	13,0	41,9	37,7	sitnopeskovita ilovača
115	3,8	7,2	36,1	53,0	ilovasti krupni pesak
116	4,0	14,2	47,6	34,2	sitnopeskovita ilovača
117	6,8	14,4	53,7	25,1	sitnopeskovita ilovača
118	11,6	20,5	55,2	12,7	sitnopeskovita ilovača
119	2,3	7,5	46,9	43,2	ilovasti sitni pesak
120	1,6	4,3	37,0	57,1	ilovasti krupni pesak
121	5,3	9,0	38,2	47,4	ilovasti krupni pesak

**PRILOG D: Ukupni sadržaj teških metala [mg/kg]
u gradskom zemljištu Novog Sada ($n = 121$)**

Red. br.	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
1	6,3	8,4	24,6	26,5	363,3	23,6	17,4	64,2
2	9,5	11,2	39,6	25,3	531,4	33,2	85,5	94,7
3	6,0	8,3	28,2	30,3	382,1	26,4	96,0	108,3
4	6,0	7,2	36,2	58,9	373,6	29,0	185,0	163,2
5	7,3	9,0	33,5	46,7	432,2	33,4	22,1	90,1
6	8,2	10,3	32,5	23,7	473,6	30,2	16,5	67,3
7	9,9	10,7	38,0	24,4	541,9	35,2	26,4	78,2
8	6,3	7,5	27,9	27,9	352,6	30,2	49,6	97,7
9	6,1	7,0	24,3	25,2	336,6	27,1	22,8	84,8
10	4,0	6,3	17,4	10,6	296,2	16,8	15,4	66,4
11	5,4	8,6	26,5	24,2	380,3	26,6	22,0	77,0
12	6,7	7,2	26,0	30,3	360,4	27,1	95,3	107,9
13	6,2	8,0	28,4	24,0	373,6	26,6	39,4	115,9
14	5,2	6,2	31,8	436,6	354,7	27,7	262,0	193,8
15	9,6	8,1	31,6	78,6	373,3	44,6	46,4	108,4
16	6,4	8,7	29,9	25,5	403,1	27,5	37,4	80,0
17	9,1	8,5	29,0	31,9	380,3	30,5	45,7	94,8
18	8,9	9,3	33,3	27,0	416,9	43,2	26,4	116,9
19	5,1	5,9	26,1	27,6	283,6	26,9	68,9	91,8
20	5,2	6,3	19,6	18,0	299,9	18,3	46,1	82,8
21	5,7	6,7	20,6	20,6	314,2	22,5	22,8	69,0
22	6,2	7,2	22,9	50,3	331,5	25,3	20,8	75,8
23	6,1	8,9	32,5	21,9	399,4	27,1	33,1	72,7
24	6,9	7,4	24,7	18,4	349,7	27,8	15,1	57,5
25	6,3	7,4	32,8	58,2	375,5	30,6	173,7	140,6
26	8,0	7,5	29,1	31,6	359,5	37,4	53,8	108,3
27	9,1	7,9	33,7	31,3	368,8	40,8	39,7	109,6
28	6,3	7,3	25,7	22,4	352,4	25,2	59,6	115,6
29	5,8	7,2	24,2	28,0	421,8	26,4	21,7	72,6
30	4,2	5,9	20,3	14,1	286,8	19,1	19,2	50,3
31	8,5	8,2	34,0	26,5	377,7	42,6	41,3	107,7
32	7,6	9,7	35,2	23,9	504,1	31,8	16,9	72,0
33	7,5	6,8	24,9	19,8	329,3	28,2	19,2	68,9
34	7,9	9,4	38,5	24,0	401,7	45,0	19,5	67,5
35	6,3	6,5	32,5	38,3	316,8	27,6	86,9	106,7
36	6,6	6,9	28,7	33,4	359,1	34,4	39,3	110,0
37	8,5	7,4	30,4	34,2	342,0	36,8	48,7	109,6
38	5,7	6,7	24,3	24,0	310,4	26,3	54,4	80,7
39	5,7	6,8	23,0	20,6	381,9	24,3	83,6	92,2
40	6,9	8,9	34,3	38,7	532,4	29,4	68,2	123,6

Red. br.	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
41	2,1	4,6	13,9	5,9	234,1	12,4	8,9	59,3
42	7,3	7,2	21,3	23,3	333,2	31,4	29,7	123,8
43	8,1	8,0	29,6	23,2	348,8	38,8	24,4	82,7
44	8,0	8,9	31,3	20,7	433,0	34,0	19,6	69,9
45	8,1	7,6	30,0	30,5	331,1	39,5	27,4	119,6
46	6,2	6,9	22,7	18,3	307,4	27,7	18,1	86,0
47	5,2	6,1	25,0	60,6	385,5	26,0	310,5	136,3
48	7,9	9,3	32,7	29,8	454,3	34,5	32,3	83,6
49	7,0	9,1	35,6	22,7	444,5	29,1	50,7	74,1
50	5,9	7,5	28,6	45,5	419,8	29,8	153,5	130,5
51	4,4	5,5	20,0	19,5	312,3	26,2	53,9	106,0
52	4,0	5,6	16,8	50,5	245,4	16,2	22,6	47,1
53	5,4	7,0	27,3	40,2	391,5	31,4	99,7	113,2
54	7,4	9,3	34,2	23,6	477,4	31,0	26,2	78,7
55	6,0	6,3	28,6	42,7	325,6	31,3	284,9	137,1
56	6,9	7,8	25,7	20,2	379,4	28,3	23,8	74,7
57	9,0	9,9	32,4	31,1	430,2	32,6	23,6	67,2
58	5,9	8,1	30,7	51,8	382,0	29,9	239,5	153,4
59	4,7	6,9	27,2	19,0	326,6	27,8	45,4	80,4
60	4,7	6,9	25,8	29,0	379,6	22,4	163,9	110,7
61	6,2	7,8	35,9	23,4	400,9	28,1	88,1	122,0
62	5,8	6,2	28,1	40,0	417,7	32,4	999,1	125,2
63	3,7	6,0	19,5	12,3	313,3	18,6	22,9	82,5
64	4,2	5,4	20,5	33,7	275,6	27,4	56,3	87,9
65	7,6	7,9	26,2	35,7	376,1	27,2	34,3	108,6
66	6,7	7,5	27,0	32,8	356,2	31,9	76,4	120,7
67	6,2	7,1	29,1	235,1	328,0	39,5	55,6	167,6
68	4,0	5,5	18,5	12,0	240,2	16,1	17,2	46,2
69	4,5	5,7	26,5	39,6	303,2	26,7	236,9	120,1
70	6,7	7,5	27,1	38,0	403,7	28,6	82,9	109,9
71	9,8	8,5	39,9	32,1	374,4	74,2	75,3	132,8
72	6,9	7,9	35,5	31,3	414,6	29,5	230,1	134,1
73	6,2	8,5	34,1	16,4	389,7	24,7	19,5	67,5
74	2,4	3,9	12,9	4,4	213,8	10,2	9,9	53,0
75	4,0	4,8	21,2	16,3	224,3	18,4	154,9	72,1
76	6,2	6,9	29,2	38,7	367,0	26,7	198,9	125,3
77	6,1	8,7	36,5	26,3	482,3	29,4	40,6	80,4
78	7,2	8,6	34,5	40,4	436,9	30,8	111,2	107,7
79	6,1	6,4	31,2	35,8	359,7	23,1	69,7	107,2
80	5,4	7,2	31,2	27,9	404,3	26,2	97,9	82,8

Red. br.	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
81	6,1	8,1	30,0	23,9	436,6	25,5	54,7	82,7
82	8,2	9,0	34,9	19,0	451,5	34,3	18,0	57,9
83	5,7	6,1	29,7	36,2	384,4	24,1	214,4	124,5
84	6,1	7,5	28,4	23,8	390,9	23,8	50,0	81,6
85	6,3	6,5	32,4	65,1	347,7	33,3	204,5	158,0
86	6,1	6,1	44,8	86,7	328,6	34,2	318,7	162,7
87	6,4	7,2	26,8	23,9	363,4	26,4	50,5	86,8
88	6,6	8,2	30,6	27,7	406,1	29,3	29,1	110,1
89	7,9	7,1	25,3	26,3	355,8	27,7	42,3	144,0
90	8,6	10,6	43,1	38,6	485,4	38,4	113,1	108,2
91	6,4	7,8	35,5	39,4	428,7	32,2	175,9	132,7
92	5,4	6,9	26,5	20,0	363,2	21,8	22,5	74,4
93	4,9	6,5	50,8	51,1	388,5	30,8	206,6	155,8
94	7,3	6,1	22,1	14,0	622,6	20,7	27,6	80,7
95	6,6	7,0	24,8	24,1	381,3	26,7	41,3	100,5
96	4,8	6,2	25,8	47,6	357,0	23,3	61,6	112,2
97	6,7	7,2	30,1	34,2	363,6	28,7	61,2	107,1
98	4,9	6,3	25,4	36,1	300,3	27,1	76,4	150,9
99	8,0	7,6	29,0	26,6	408,0	28,4	37,2	94,3
100	6,6	7,6	28,1	34,9	412,7	28,7	54,3	101,2
101	8,0	8,6	29,9	24,5	417,3	29,3	39,2	84,4
102	6,0	6,5	37,4	26,8	325,7	25,1	203,1	100,3
103	4,4	5,5	15,8	8,3	270,9	15,8	15,9	61,0
104	6,2	7,4	21,9	14,9	350,6	23,8	19,9	59,5
105	8,4	9,2	29,5	20,6	492,9	27,7	33,0	62,6
106	5,8	6,4	24,3	59,9	360,4	24,5	230,5	177,2
107	5,3	6,1	24,0	23,5	330,5	25,1	44,3	116,1
108	5,6	6,9	25,4	27,4	401,6	22,7	32,7	89,8
109	5,5	5,6	19,9	30,1	303,5	23,4	53,4	109,9
110	9,6	8,0	35,3	30,5	338,3	68,4	37,4	96,1
111	11,1	6,9	28,2	37,9	333,7	27,8	61,8	154,3
112	8,2	8,8	31,4	23,2	420,8	30,2	35,0	80,9
113	3,8	5,4	15,8	15,9	270,9	17,1	14,5	55,5
114	8,1	6,4	22,1	27,2	337,2	21,2	142,6	102,1
115	3,8	4,5	20,0	459,2	263,4	20,1	58,1	103,6
116	10,6	7,8	33,1	35,0	339,0	52,4	46,9	119,4
117	6,6	7,4	22,8	27,7	345,1	25,7	53,9	102,4
118	7,9	8,5	29,9	28,5	461,9	33,9	58,5	120,4
119	7,4	4,6	19,7	36,8	281,9	22,8	268,2	116,4
120	3,5	3,5	10,6	28,2	199,7	14,3	81,1	135,3
121	3,6	4,1	11,6	22,6	232,9	19,1	72,6	78,9

PRILOG E: Pristupačni sadržaj teških metala [mg/kg] u gradskom zemljištu Novog Sada (n = 121)

Red. br.	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
1	nd	nd	nd	5,6	13,6	0,3	4,0	5,5
2	nd	nd	nd	4,2	25,6	0,9	16,5	8,4
3	nd	nd	nd	7,3	13,8	0,5	35,2	13,7
4	nd	nd	nd	20,8	13,6	1,0	59,9	33,6
5	nd	nd	nd	10,6	12,9	0,6	4,3	7,5
6	nd	nd	nd	3,3	14,8	0,4	2,7	1,7
7	nd	nd	nd	3,1	22,4	0,8	4,7	4,6
8	nd	nd	nd	5,5	11,1	0,9	11,9	14,0
9	nd	nd	nd	5,6	10,5	0,6	6,6	9,9
10	nd	nd	nd	2,7	20,5	0,5	5,5	5,7
11	nd	nd	nd	5,4	21,7	0,5	6,3	7,0
12	nd	nd	nd	9,0	17,6	0,7	32,6	16,0
13	nd	nd	nd	4,4	15,4	0,6	13,1	19,1
14	nd	nd	nd	151,6	12,1	0,8	77,0	37,1
15	nd	nd	nd	20,2	8,6	0,8	13,2	11,0
16	nd	nd	nd	5,0	13,3	0,5	8,3	7,4
17	nd	nd	nd	7,0	13,4	0,6	13,6	9,9
18	nd	nd	nd	4,5	11,6	1,0	7,4	15,5
19	0,044	nd	nd	6,7	10,0	0,7	10,6	12,2
20	nd	nd	nd	5,5	22,1	0,7	21,5	8,9
21	nd	nd	nd	3,5	13,0	0,4	5,8	5,4
22	nd	nd	nd	14,0	12,1	0,4	5,8	5,8
23	nd	nd	nd	5,1	27,5	0,9	10,2	6,0
24	nd	nd	nd	2,4	12,7	0,5	3,0	3,9
25	nd	nd	nd	19,6	13,2	0,9	61,3	24,5
26	0,055	nd	nd	7,2	8,7	1,0	15,8	14,0
27	0,073	nd	nd	6,3	12,6	1,2	11,7	13,9
28	nd	nd	nd	4,7	13,7	0,6	20,1	16,0
29	nd	nd	nd	8,3	14,6	0,8	6,6	7,6
30	nd	nd	nd	3,1	16,4	0,4	6,2	3,6
31	nd	nd	nd	4,6	11,9	1,4	13,6	14,4
32	nd	nd	nd	2,2	17,1	0,7	3,5	2,4
33	nd	nd	nd	2,9	11,4	0,7	4,4	5,8
34	nd	nd	nd	3,6	12,1	1,5	3,6	4,5
35	nd	nd	nd	9,9	10,5	0,6	26,6	16,4
36	nd	nd	nd	7,1	10,9	0,9	10,1	16,1
37	0,029	nd	nd	6,6	8,2	0,9	14,1	12,2
38	nd	nd	nd	5,2	10,7	0,5	16,9	10,8
39	nd	nd	nd	4,6	17,9	0,8	32,4	14,2
40	nd	nd	nd	8,4	35,1	0,7	25,7	12,9

Red. br.	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
41	nd	nd	nd	1,2	16,5	0,2	2,5	5,0
42	nd	nd	nd	3,6	13,0	0,8	5,3	14,8
43	nd	nd	nd	3,7	12,3	0,8	6,0	8,7
44	nd	nd	nd	3,4	15,6	0,6	4,3	4,9
45	nd	nd	nd	7,0	9,6	1,0	6,9	15,7
46	0,048	nd	nd	3,6	7,4	0,7	4,6	11,3
47	nd	nd	nd	14,1	10,7	0,6	105,6	20,5
48	nd	nd	nd	4,9	14,0	0,6	9,0	6,4
49	nd	nd	nd	3,2	20,3	0,6	14,4	4,4
50	nd	nd	nd	9,7	24,5	0,8	43,2	15,5
51	nd	nd	nd	5,3	14,5	0,6	21,4	11,7
52	nd	nd	nd	12,5	8,4	0,2	7,5	2,8
53	nd	nd	nd	11,3	13,2	0,6	31,6	17,2
54	nd	nd	nd	3,4	17,9	0,7	6,8	7,1
55	nd	nd	nd	9,9	9,0	0,7	70,7	22,9
56	nd	nd	nd	2,7	11,9	0,7	7,9	8,9
57	nd	nd	nd	8,8	30,7	1,3	7,6	4,9
58	nd	nd	nd	17,5	13,6	1,1	96,1	28,2
59	nd	nd	nd	3,8	13,2	1,1	12,1	13,1
60	nd	nd	nd	7,9	13,2	0,8	47,0	22,3
61	nd	nd	nd	5,3	22,7	0,7	30,7	12,9
62	nd	nd	nd	5,5	13,0	0,7	665,6	14,1
63	nd	nd	nd	3,1	21,3	0,6	6,8	9,7
64	nd	nd	nd	7,3	11,9	0,4	13,4	13,6
65	nd	nd	nd	4,9	9,9	0,7	10,7	14,3
66	nd	nd	nd	8,1	11,9	1,0	27,2	21,5
67	nd	nd	nd	39,6	11,3	1,5	14,7	29,7
68	nd	nd	nd	2,6	17,5	0,5	4,4	6,8
69	nd	nd	nd	13,8	12,2	0,7	82,4	18,4
70	nd	nd	nd	10,7	19,1	0,8	29,6	16,0
71	nd	nd	nd	5,1	10,9	2,0	25,2	20,9
72	nd	nd	nd	9,2	23,9	1,0	97,0	17,3
73	nd	nd	nd	2,7	69,8	1,6	5,4	5,7
74	nd	nd	nd	1,3	18,3	0,2	3,0	4,9
75	nd	nd	nd	4,6	10,7	0,4	14,2	12,8
76	nd	nd	nd	11,2	11,9	0,6	38,6	17,9
77	nd	nd	nd	3,8	18,5	0,7	12,6	4,9
78	nd	nd	nd	9,3	15,5	0,7	27,5	14,7
79	nd	nd	nd	9,5	15,5	0,7	27,0	14,9
80	nd	nd	nd	6,2	21,2	0,7	14,2	9,5
81	nd	nd	nd	5,1	22,8	0,7	14,2	7,8

Red. br.	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
82	nd	nd	nd	2,0	13,4	0,7	3,5	1,9
83	nd	nd	nd	11,6	15,9	0,5	75,7	16,2
84	nd	nd	nd	5,3	15,4	0,6	16,5	10,1
85	nd	nd	nd	18,0	12,4	0,6	51,2	26,5
86	nd	nd	nd	19,8	10,8	0,6	85,3	27,8
87	nd	nd	nd	4,5	11,8	0,7	18,5	13,4
88	nd	nd	nd	5,4	14,8	0,7	8,4	14,6
89	nd	nd	nd	5,0	9,1	0,6	11,3	24,4
90	nd	nd	nd	10,3	24,1	1,1	44,1	12,3
91	nd	nd	nd	12,4	20,2	1,0	84,8	21,4
92	nd	nd	nd	4,6	18,2	0,6	7,0	7,1
93	nd	nd	nd	14,9	11,2	1,0	62,9	24,9
94	nd	nd	nd	3,6	32,3	1,0	8,1	13,5
95	nd	nd	nd	3,9	10,1	0,6	10,5	13,6
96	nd	nd	nd	10,4	14,4	0,5	12,4	19,5
97	nd	nd	nd	7,9	11,5	0,5	17,2	15,2
98	nd	nd	nd	13,5	9,4	0,7	29,9	33,4
99	nd	nd	nd	4,7	15,0	0,7	8,5	13,3
100	nd	nd	nd	6,5	15,8	0,8	16,8	13,0
101	nd	nd	nd	4,3	15,6	0,7	10,9	10,1
102	nd	nd	nd	7,0	15,4	0,9	68,4	20,3
103	nd	nd	nd	1,4	15,1	0,3	4,2	5,9
104	nd	nd	nd	2,0	21,3	0,5	5,2	3,9
105	nd	nd	nd	3,1	14,3	0,5	28,6	4,2
106	nd	nd	nd	17,1	12,0	0,7	42,6	43,7
107	nd	nd	nd	3,8	7,6	0,6	10,6	19,8
108	nd	nd	nd	5,8	13,1	0,5	8,6	13,3
109	nd	nd	nd	7,7	12,6	0,8	17,6	19,5
110	nd	nd	nd	7,8	16,4	2,8	14,9	11,4
111	nd	nd	nd	11,7	18,7	0,7	17,0	23,9
112	nd	nd	nd	4,2	20,9	0,8	9,9	7,9
113	nd	nd	nd	2,6	15,1	0,5	4,4	5,9
114	0,244	nd	nd	6,7	24,0	0,8	41,9	19,1
115	nd	nd	nd	13,2	13,9	0,4	14,6	18,6
116	nd	nd	nd	6,9	12,2	1,7	13,6	17,6
117	nd	nd	nd	6,8	17,2	0,7	17,3	15,4
118	nd	nd	nd	7,8	49,2	1,8	24,2	24,1
119	0,500	nd	nd	12,9	20,5	0,8	119,4	34,4
120	nd	nd	nd	6,2	11,3	0,3	28,4	16,5
121	nd	nd	nd	6,1	15,6	0,5	26,4	13,7

**PRILOG F: Udeo pristupačnih sadržaja teških metala u zemljištu
prema ukupnom sadržaju**

Red. br.	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
1	0,209	0,037	0,014	0,229	0,085
2	0,166	0,048	0,027	0,193	0,088
3	0,242	0,036	0,019	0,367	0,127
4	0,353	0,036	0,033	0,324	0,206
5	0,227	0,030	0,017	0,194	0,083
6	0,138	0,031	0,013	0,162	0,025
7	0,128	0,041	0,023	0,179	0,058
8	0,197	0,031	0,029	0,240	0,144
9	0,222	0,031	0,022	0,290	0,117
10	0,256	0,069	0,029	0,357	0,086
11	0,225	0,057	0,021	0,285	0,091
12	0,299	0,049	0,027	0,342	0,148
13	0,183	0,041	0,022	0,331	0,165
14	0,347	0,034	0,028	0,294	0,191
15	0,257	0,023	0,018	0,285	0,102
16	0,198	0,033	0,017	0,221	0,092
17	0,219	0,035	0,019	0,297	0,104
18	0,168	0,028	0,023	0,280	0,133
19	0,242	0,035	0,025	0,154	0,132
20	0,304	0,074	0,037	0,466	0,108
21	0,171	0,041	0,018	0,256	0,079
22	0,278	0,037	0,018	0,281	0,077
23	0,232	0,069	0,032	0,309	0,083
24	0,128	0,036	0,017	0,201	0,068
25	0,336	0,035	0,030	0,353	0,174
26	0,228	0,024	0,028	0,293	0,129
27	0,201	0,034	0,029	0,294	0,127
28	0,210	0,039	0,023	0,337	0,138
29	0,297	0,035	0,029	0,306	0,105
30	0,221	0,057	0,020	0,324	0,071
31	0,174	0,031	0,032	0,330	0,134
32	0,092	0,034	0,022	0,205	0,033
33	0,148	0,034	0,025	0,227	0,083
34	0,148	0,030	0,034	0,183	0,066
35	0,260	0,033	0,023	0,306	0,154
36	0,212	0,030	0,026	0,257	0,146
37	0,194	0,024	0,024	0,290	0,111
38	0,216	0,034	0,019	0,311	0,134
39	0,222	0,047	0,033	0,388	0,154
40	0,218	0,066	0,025	0,377	0,104

Red. br.	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
41	0,205	0,071	0,014	0,284	0,083
42	0,156	0,039	0,025	0,179	0,119
43	0,161	0,035	0,020	0,245	0,106
44	0,165	0,036	0,018	0,220	0,070
45	0,230	0,029	0,026	0,251	0,131
46	0,196	0,024	0,026	0,256	0,132
47	0,233	0,028	0,024	0,340	0,151
48	0,164	0,031	0,017	0,278	0,076
49	0,140	0,046	0,021	0,284	0,059
50	0,214	0,058	0,026	0,281	0,119
51	0,270	0,046	0,024	0,397	0,110
52	0,247	0,034	0,011	0,334	0,059
53	0,280	0,034	0,020	0,317	0,152
54	0,142	0,037	0,022	0,259	0,090
55	0,231	0,028	0,023	0,248	0,167
56	0,135	0,031	0,024	0,334	0,120
57	0,284	0,071	0,040	0,323	0,072
58	0,338	0,036	0,036	0,401	0,184
59	0,200	0,040	0,039	0,266	0,163
60	0,273	0,035	0,037	0,287	0,202
61	0,227	0,057	0,026	0,348	0,106
62	0,137	0,031	0,020	0,666	0,113
63	0,254	0,068	0,030	0,298	0,117
64	0,216	0,043	0,016	0,238	0,154
65	0,138	0,026	0,024	0,311	0,132
66	0,246	0,033	0,030	0,356	0,178
67	0,168	0,035	0,037	0,264	0,177
68	0,213	0,073	0,033	0,259	0,148
69	0,347	0,040	0,028	0,348	0,154
70	0,281	0,047	0,028	0,357	0,146
71	0,158	0,029	0,026	0,335	0,158
72	0,294	0,058	0,034	0,422	0,129
73	0,166	0,179	0,065	0,277	0,084
74	0,282	0,085	0,018	0,302	0,092
75	0,281	0,048	0,022	0,091	0,178
76	0,289	0,032	0,021	0,194	0,143
77	0,146	0,038	0,025	0,309	0,061
78	0,230	0,036	0,024	0,247	0,136
79	0,267	0,043	0,030	0,388	0,139
80	0,222	0,052	0,028	0,145	0,115

Red. br.	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
81	0,214	0,052	0,028	0,259	0,094
82	0,108	0,030	0,021	0,195	0,032
83	0,320	0,041	0,021	0,353	0,130
84	0,224	0,039	0,025	0,330	0,123
85	0,277	0,036	0,017	0,250	0,168
86	0,229	0,033	0,017	0,268	0,171
87	0,190	0,032	0,027	0,366	0,154
88	0,196	0,036	0,024	0,288	0,132
89	0,190	0,026	0,021	0,268	0,169
90	0,268	0,050	0,029	0,390	0,114
91	0,314	0,047	0,030	0,482	0,161
92	0,231	0,050	0,028	0,311	0,096
93	0,291	0,029	0,031	0,304	0,160
94	0,257	0,052	0,046	0,295	0,168
95	0,164	0,026	0,021	0,254	0,135
96	0,219	0,040	0,023	0,201	0,174
97	0,231	0,032	0,018	0,281	0,142
98	0,373	0,031	0,027	0,392	0,222
99	0,176	0,037	0,026	0,228	0,141
100	0,185	0,038	0,027	0,310	0,129
101	0,175	0,037	0,024	0,278	0,119
102	0,262	0,047	0,034	0,337	0,202
103	0,172	0,056	0,020	0,261	0,097
104	0,135	0,061	0,022	0,261	0,066
105	0,151	0,029	0,017	0,868	0,067
106	0,286	0,033	0,027	0,185	0,246
107	0,164	0,023	0,022	0,239	0,170
108	0,211	0,033	0,024	0,262	0,148
109	0,256	0,042	0,034	0,329	0,177
110	0,257	0,049	0,041	0,398	0,118
111	0,309	0,056	0,024	0,276	0,155
112	0,180	0,050	0,027	0,283	0,098
113	0,166	0,056	0,027	0,303	0,107
114	0,246	0,071	0,036	0,293	0,187
115	0,029	0,053	0,019	0,252	0,180
116	0,198	0,036	0,033	0,291	0,148
117	0,245	0,050	0,026	0,321	0,151
118	0,274	0,106	0,054	0,413	0,200
119	0,350	0,073	0,034	0,445	0,296
120	0,221	0,057	0,018	0,350	0,122
121	0,626	0,067	0,028	0,363	0,173

Biografija



mr Aleksandra Mihailović

Lični podaci

Mesto rođenja:	Novi Sad, Republika Srbija
Datum rođenja:	22. oktobar 1963.
Državljanstvo:	srpsko
Adresa i telefon na radnom mestu:	Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad + 381 21 6350-770
E-mail:	zandra@uns.ac.rs

Radno mesto

- 1992-2002. Asistent pripravnik, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad
- 2002- Asistent sa magistraturom, Fakultet tehničkih nauka Novi Sad

Obrazovanje

- 1982. Gimnazija „Jovan Jovanović Zmaj“ Novi Sad
Smer: pomoćni istraživač u fizici
- 1990. Prirodno matematički fakultet, Novi Sad
Smer: industrijska fizika, prosek na studijama 9,05
Naslov diplomskog rada: *Fotoaktivacija Hg¹⁹⁹ γ -zračenjem Co⁶⁰,*
ocena 10
- 2002. ACIMSI - TEMPUS, Univerzitet u Novom Sadu
Zvanje: Magistar inženjerstva zaštite životne sredine, prosek: 9,55.
Naslov magistarskog rada: *Prostorna raspodela zagađenja gradskog zemljišta Novog Sada olovom iz pokretnih izvor*

Poznavanje jezika

- Engleski i španski (pisanje, čitanje, govor)

Učešće na projektima

- 1998-2000. Učesnik na lokalnom projektu:
Izučavanje i distribucija aeroxagađenja i iznalaženje metoda za smanjenje koncentracije ugljen-dioksida (1998-2000), Grad Novi Sad
- 2008-2010. Učesnik na republičkom projektu:
Tehničko tehnološki aspekti zaštite, iskorišćenja i reciklaže materijala u grafičkoj industriji, No. 21014
- 2011. Učesnik na pokrajinskom projektu:
Raspodela zagađenja zemljišta Južnobačkog okruga olovom iz antropogenih izvora: prostorna analiza u GIS okruženju
Pokrajinski sekretarijat za graditeljstvo, urbanizam i zaštitu životne sredine, AP Vojvodina
- 2011- Učesnik na republičkom projektu:
Karakterizacija kinetike i uticaja visoko hazardnih polutanata otpadnih tokova grafičke industrije
No. TR 34014

Članstvo u stručnim i naučnim asocijacijama

- Član Društva fizičara Srbije

Publikacije

- Koautor je sedam radova sa SCI liste od kojih su tri iz kategorije M21. Učesnik je na više naučnih skupova u zemlji i inostranstvu. Koautor je na nekoliko zbirki zadataka iz fizike i praktikuma laboratorijskih vezbi za student Fakulteta tehničkih nauka u Novom sadu.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	mr Aleksandra Mihailović , asistent Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu
Mentori MN	dr Miodrag Krmar , redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu dr Mlica Vučinić Vasić , vanredni profesor Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu
Naslov rada: NR	Fizičke karakteristike zemljišta i distribucija teških metala na gradskom području Novog Sada
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski i engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2015.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Fizički opis rada: FO	5 poglavlja /191 stranica / 53 slike /37 tabela /267 referenci /6 priloga
Naučna oblast: NO	Fizika
Naučna disciplina: ND	Fizički principi u zaštiti životne sredine
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Atmosferska depozicija, gradsko zemljište, sneg, teški metali, <i>unsupported</i> ²¹⁰ Pb, ¹³⁷ Cs, raspodela čestica po veličinama, multivarijacione statističke metode, mapiranje
Čuva se: ČU	U biblioteci Departmana za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3

Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>Uzorci zemljišta iz površinskog sloja dubine 0 - 10 cm prikupljeni su sa 121 lokacije na gradskom području Novog Sada. Ispitivano područje obuhvatilo je površinu (4 x 5) km², koja je podeljena na mrežna polja veličine (400 x 400) m² i u svakom polju uzet je po jedan uzorak. Za 121 uzorak gradskog zemljišta Novog Sada ispitana su fizičko-hemijska svojstva zemljišta, ukupni i pristupačni sadržaj metala (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) i njihova prostorna raspodela. Konturne mape prostorne raspodele metala u zemljištu dobijene su korišćenjem interpolacijske metode običnog kriginga. Za pojedine uzorke izvršeno je razdvajanje čestica po veličinama frakcionisanjem u vodi pomoću sita različitih veličina i identifikovani su minerali prisutni u frakciji prah + glina. Aktivnosti radionuklida „unsupported” ²¹⁰Pb i ¹³⁷Cs određene su za jedan deo uzoraka zemljišta u Novom Sadu i za uzorke zemljišta pored fabrike akumulatora u Somboru. Ispitana je i vertikalna distribucija stabilnog i radioaktivnog Pb u zemljištu.</p> <p>Na 14 lokacija u Novom Sadu prikupljeno je 35 uzoraka snega direktno sa asfaltnih puteva i sa zemljanih površina u okolini puteva i na pešačkim ostrvima. Raspodela čestica po veličinama i ukupne koncentracije metala (Al, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mn, Ni, Pb, Zn) određene su analizom filtriranih uzoraka, a za 4 uzorka ispitana je morfologija čestica i urađena semikvantitativna analiza čestica u suvoj materiji.</p> <p>Prilikom obrade rezultata merenja primenjene su metode deskriptivne statistike i multivarijacione statističke analize u cilju identifikacije izvora zagađenja i određivanja povezanosti između samih metala i drugih parametara.</p>
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	7. juni. 2012.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO predsednik: član: član: član: član:	<p>dr Agneš Kapor, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu</p> <p>dr Miodrag Krmar, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu</p> <p>dr Milica Vučinić Vasić, vanredni profesor Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu</p> <p>dr Maja Stojanović, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu</p> <p>dr Suzana Erić, vanredni profesor Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu</p>

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph
Type of record: TR	Printed text
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Aleksandra Mihailović MSc, teaching assistant, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad
Mentor: MN	Miodrag Krmar PhD, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad Milica Vučinić Vasić PhD, associated professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad
Title: TI	Physical properties and the distribution of heavy metals in soils of the urban area of Novi Sad
Language of text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	Serbian /English.
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	AP Vojvodina
Publication year: PY	2015
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Faculty of Sciences, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Physical description: PD	5 Chapters /191 Pages /53 Figures /37 Tables /267 References /6 Appendices
Scientific field SF	Physics
Scientific discipline SD	Physical principles in environmental sciences
Subject, Key words SKW	Atmospheric deposition, urban soil, snow, heavy metals, "unsupported" ^{210}Pb , ^{137}Cs , particle size distribution, multivariate statistical methods, mapping
Holding data: HD	Department of Physics (Library), Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad

Note: N	None
Abstract: AB	<p>A total of 121 surface soil samples were collected across the central part of Novi Sad covering a surface area (4 km x 5 km). The physicochemical properties, pseudo total and available metal concentrations (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) were determined. Contour maps of spatial distribution of the investigated metals were obtained using ordinary kriging interpolation method. Separation of different particle size fractions by wet sieving and identification of minerals in the clay and silt fraction for some soil samples were performed. Specific activities of radionuclides “unsupported” ^{210}Pb and ^{137}Cs were measured in forty soil samples collected in urban area of Novi Sad and industrial area of Sombor (near a battery manufacturer). Vertical distribution of stable and radioactive Pb for two samples from the industrial soil was examined.</p> <p>Thirty five snow samples were collected at fourteen locations near crossroads in Novi Sad. The samples were taken directly from the road surface and from the ground surface in the vicinity of roads and on pedestrian islands. Particle size distribution and total concentration of the metals (Al, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mn, Ni, Pb, Zn) were determined for filtered samples. Semi-quantitative analysis of the particles was conducted and morphology of the particles was examined for dry matter of four snow samples.</p> <p>Methods of descriptive and multivariate statistics and geostatistics were carried out for the analysis and interpretation of the data.</p>
Accepted on Senate on: AS	
Defended: DE	
Thesis Defend Board: president: member: member: member: member:	<p>Agneš Kapor, PhD, full professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Miodrag Krmar, PhD, full professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Milica Vučinić Vasić, PhD, associate professor, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Maja Stojanović, PhD, associate professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Suzana Erić, PhD, associate professor, Faculty of Mining and Geology University of Belgrade</p>