- МАКЕДОНСКО ЕКОЛОШКО ДРУШТВО -

Наслов на проектот:

ИСПИТУВАЊЕ НА ЗАГАДУВАЊЕТО НА ВОЗДУХОТ СО ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО КАВАДАРЦИ И НЕГОВАТА ОКОЛИНА

Раководител на проектот: Катерина Бачева
Извештај за периодот: јуни-декември 2009

Датум на поднесување: 18.12.2009

1. Општа цел на проектот:

Цел на проектот е утврдување на загадувањето на воздухот со тешки метали во Кавадарци и неговата околина. Резултатите од овие истражувања ќе дадат увид во уделот во загадувањето на воздухот од работата на Топилницата за никел лоцирана во близина на Кавадарци. Тие ќе придонесат за преземање на дополнителни мерки за заштита на животната средина од загадувањето со тешки метали. Истражувањето ќе биде спроведено со биомониторинг на тешките метали со примена на мов. Оваа техника се применува за оваа цел во поголем број на земји и е базирана на особината на мововите, хранливите материи претежно да ги апсорбираат од наталожениот материјал на нив, како и својството на висок капацитет за апсорпција на тешки метали. Тенкиот надворешен слој на листовите на мововите овозможува апсорпција на металите директно од атмосферата. Освен истражувањата со биомониторинг со примероци од мов, загадувањето на воздухот со тешки метали ќе биде следено и со собирање и анализа на примероци од кровни греди со што ќе се овозможи увид во загадувањето во подолг временски период.

2. Посебни цели на проектот:

а) Резултатите од овие истражувања ќе дадат увид во уделот во загадувањето на воздухот од работата на Топилницата за никел, лоцирана во близина на Кавадарци. Тие ќе придонесат за преземање на дополнителни мерки за заштита на животната средина од загадувањето со тешки метали.

б) Во овие истражувања ќе бидат вклучени млади истражувачи, со што проектот ќе овозможи поддршка и мотивирање на работата на млади еколози, ширење на еколошките знаења и унапредување на еколошкото образование.

в) Со реализацијата на овој проект очекуваме добиените резулати да овозможат и подигнување на јавната свест и подобрување на заштитата на животната средина.

Задачи дефинирани со предлог-проектот	Постигнати мерливи резултати и активности	Коментари
Посебна цел 1:	Мерливите резултати за Посебната цел 1 ќе се добијат со целосното завршување на проектот.	Според предвидениот временски рок успешно се реализирани активностите и задачите од предлог-проектот за Посебната цел 1.
Посебна цел 2:	Со оваа истражувачка цел се вклучени млади истражувачи со што се овозможи мотивирање, а се разбира, ширење на еколошкото образование и работа.	Посебната цел 2 е успешно реализирана и даде задоволителни резултати од младите истражувачи и еколози.
Посебна цел 3:	Со оваа Посебна цел 3 со завршувањето и реализирањето на целиот проект очекуваме добиените резултати да придонесат во подигање на јавната свест и подобрување на животната средина.	По завршувањето и по објавувањето на резултатите се предвидува успешно реализирање на Посебната цел 3. Затоа што од добиените резултати се увидува дека атмосферско загадување на воздухот во Кавадарци и неговата околина се јавува главно поради индустриската област.

3. Активности

Активност 1

1. Подготовка на карти со локации за земање на примероци

Примарна цел на ова истражување за атмосферското загадување на воздухот во Кавадарци и неговата околина се јавува главно поради индустриската област, но секако овде се и сообраќајот и комуналниот отпад кои се едни од главните загадувачи со тешки метали. Поради разновидни и континуирани промени кои настануваат во поново време во урбаните населби неопходно е прво да се утврди нивната природна распределба а секако и методите за утврдување на промените во природата кои се предизвикани од човековата активност. Сепак има случаи индустриските објекти, посебно рудниците и металуршките фабрики кои се наоѓаат во близина на населени места, значително да допринесат за загадувањето на околината.

За одредувањето на содржината на тешки метали во Кавадарци и неговата околина најпрво се изработени карти кои би ни помогнале во утврдувањето на содржината на елементите во траги. Се изработуваат мап-карти, односно се врши мапирање на депозицијата на тешките метали и со помош на такви мап-карти се врши собирање на определен број на примероци со кои подоцна ќе се утврди атмосферската депозиција на елементите во траги и ќе укаже на најзагадените области со можни извори на загадување.

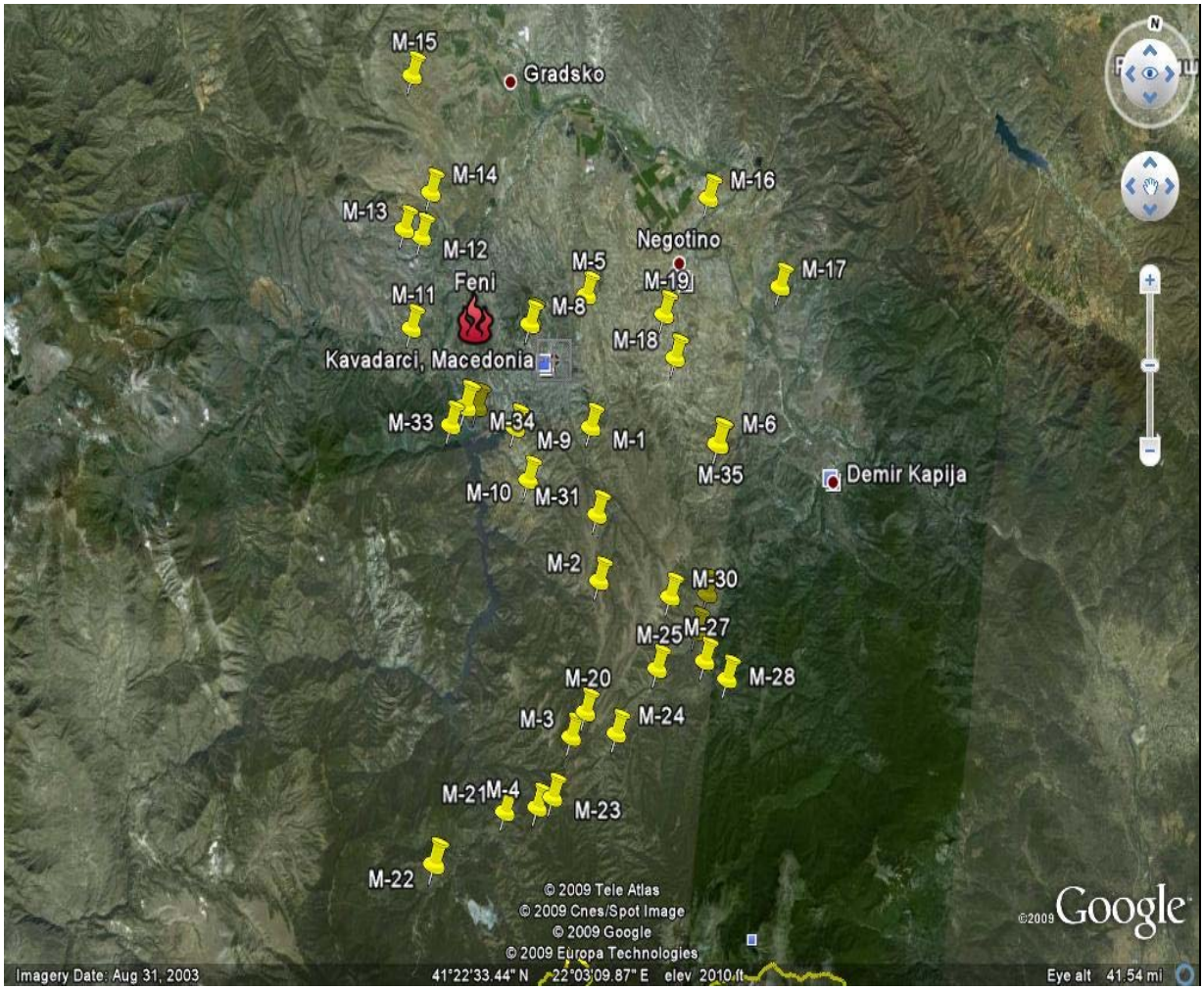
1.1. Методи

Методологијата која е користена за подготовка на карти со локации за земање на примероци е според упатството подготвено од Европскиот проект за мониторинг на загадувањето на воздухот со тешки метали: European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2005/2006 Survey, UNECE ICP Vegetation. Editor: H. Harmens. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, February 2005.

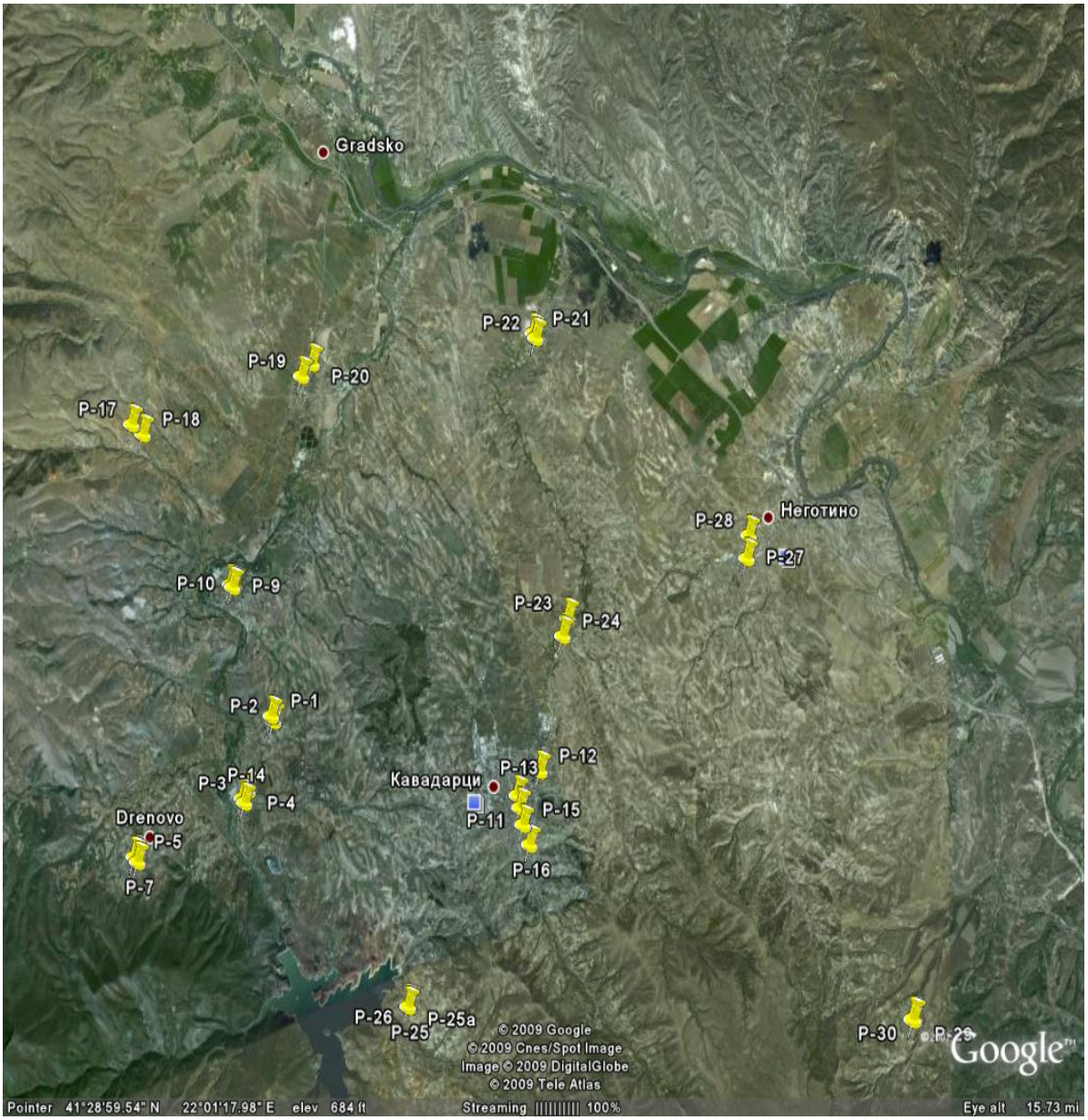
Подготовката на картите со локациите за земање на примероци од прашина од поткровни греди е извршена така што е настојувано мерните места да бидат во околината на оние места на кои се земани примероците од мов. Со ова е овозможено добивање на споредливи резултати и добивање на можност за подобра оценка на можното загадување на воздухот во

Со изборот на локациите за земање на примероци опфатена е областа на градот Кавадарци, околината на Топилницата за никел како и пошироката околина имајќи го предвид правецот на ветровите и можното влијание на метеоролошките услови.

Картите со локациите на земените примероци од мов се дадени на сл. 1 а оние од кровна прашина на сл. 2.



Сл. 1. Карта со локации од кои се земени примероци од мов



Сл. 1. Карта со локации од кои се земени примероци од кровна прашина

1.2. Учесници и соработка

Во активноста 1: Подготовка на картите за мов и кровна прашина учествуваа членовите: ментор-постар истражувач проф. д-р Трајче Стафилов и членовите на проектниот тим (Катарина Бачева, раководител, Станко Илиќ Попов и Владо Дујовски), во соработка со д-р Роберт Шајн, научен соработник во Геолошкиот завод на Словенија, Љубљана, Словенија.

Активност 2

2. Земање на примероци од мов и прашина од кровни греди

2.1. Земање на примероци од мовови

Видови на мовови. Во првичните истражувања два вида на мовови биле фаворизирани за овој вид на испитувања: ***Pleurozium schreberi*** **и** *Hylocomius splendens* (сл. 3). Во некои земји неопходно е да се употребуват други видови поради отсуство на овие два вида. Првиот избор е мовот *Hypnum cupressiforme.*

(а)

(б)

Сл. 3. Видови мов земани при истражувањето (а) *Hyloconium splendens* (Hedw.); б) *Pleurozium schrebery* (Brid.)

Методи на собирање. Собирањето на примероците се извршено според препораките за собирање предложено во проектот "Атмосферска распространетост на тешки метали во Северна Европа 1990, 1995, 2000" . Дел од тие препораки се следниве:

- ✓ Локацијата од која се зема репрезентативниот примерок треба да биде оддалечена најмалку 300 метри од главните патишта и населени места, најмалку 100 метри од помали споредни патишта и поединечни куќи;
- ✓ На секоја локација каде што се зема репрезентативен примерок всушност се земаат 5-10 субпримероци на површина од 50x50 метри кои се мешаат во еден репрезентативниот примерок;
- ✓ Примерокот се зема со полиетиленски ракавици без талк со цел избегнување на контаминација;
- ✓ Примерокот се складира и транспортира во добро затворени хартиени кеси;
- ✓ Се запишуваат координатите на локацијата од каде што е земен репрезентативниот примерок, времето на собирање, надморската висина, како и некои дополнителни информации кои би биле од полза при анализата на податоците како што се: типот на земјиштето, типот на шумата, видот на дрвата кои растат во близина итн.

Почитувајќи ги овие препораки вкупно се земени 35 примероци од мов од истражуваното подрачје.

2.2. Земање на промероци од кровна прашина

Подготовка на карти со локации за земање на примероци од кровна прашина не е доволна. Покрај одредувањето на точната локација, треба да се утврди и точното време на изградба на куќата од која се зема репрезентативен промерок. Еден од условите за земање на примерок е куќата да е изградена во исто време кога е изградена Топилницата „Фени“, некаде околу 1980 година. Примерок може да се земе и ако куќата е изградена пред изградбата на топилницата, но никако не смее да се користи примерок од куќа која е изградена после Топилницата „Фени“.

Примероците од прашина од кровни греди се подготвени според литературните податоци и методите за земање на ваков вид примероци:

- ✓ На секоја од локациите каде што се зема репрезентативен примерок, најпрво се чисти површината на гредата од површинската прашината и потоа, со специјална четка, се струга гредата и се вади прашината која е насобрана во текот на годините на работењето на топилницата.
- ✓ Примерокот се зема со полиетиленски ракавици без талк со цел избегнување на контаминација
- ✓ Примерокот се складира и транспортира во добро затворени полиетиленски кеси;
- ✓ Се запишуваат координатите на локацијата од каде што е земен репрезентативниот примерок, времето на собирање, надморската висина, како и некои дополнителни информации кои би биле од полза при анализата на податоците како што се: типот на земјиштето, времето на изградба на куќата итн.

Почитувајќи ги овие препораки вкупно се земени 30 примероци од кровна прашина од истражуваното подрачје.

Земените примероци од мов се подготвени според упатството за земање и подготовка на примероци од мов дадено од: European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2005/2006 Survey, UNECE ICP Vegetation. Editor: H. Harmens. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, February 2005.

Во Табелите 1 и 2 прикажани се резултатите од активноста 2 (земање на примероци од мов и прашина од кровни греди) т.е. ознаките на примероците од мов и прашина, локацијата од каде се земени пробите, точните координати и надморската височина.

Табела 1. Ознаки примероците од мов, локацијата од каде се земени пробите, точните координати и надморската височина

Ознака	Локација	Координати		Надморска височина
		N	E	
М-1	Ваташа	41˚23’52,8”	022˚02’10,8”	297 m
М-2	Грниково	41˚19’32,6”	022˚03’15,8”	704 m
М-3	Бојанчиште	41˚15’00,5”	022˚02’43,3”	769 m
М-4	после Бојанчиште	41˚12’51,7”	022˚01’29,7”	725 m
М-5	Марена	41˚27’38,9”	022˚01’21,8”	450 m
М-6	Вешје	41˚25’51,8”	022˚09’05,4”	540 m
М-7	Голем Љубаш	41˚26’39,4”	021˚58’58,4”	299 m
М-8	Мал Љубаш	41˚26’34,5”	021˚58’54,4”	284 m
М-9	Ресава	41˚23’33,1”	021˚58’42,8”	215 m
М-10	Бегниште	41˚22’07”	021˚59’33,5”	266 m
М-11	Дреново	41˚25’57,5”	021˚53’28,2”	125 m
М-12	Камен дол	41˚28’37”	021˚53’30,1”	147 m
М-13	Мрзен	41˚28’45,3”	021˚52’41,8”	365 m
М-14	Сирково	41˚29’55,3”	021˚53’43,9”	191 m
М-15	Чичово	41˚33’10,1”	021˚52’20”	338 m
М-16	Криволак	41˚30’57,1”	022˚06’31,9”	48 m
М-17	Војшанци	41˚28’41,9”	022˚10’13,9”	73 m
М-18	Дисан	41˚26’12,9”	022˚05’43,2”	176 m
М-19	Тимјаник	41˚27’25”	022˚05’01,2”	166 m
М-20	Витач	41˚15’46,4”	022˚03’15,3”	825 m
М-21	Мрежичко	41˚12’34,9”	022˚00’02,6”	562 m
М-22	Рожден	41˚31’30,6”	022˚01’01,4”	194 m
М-23	Конопиште	41˚13’12,7”	022˚02’09,0”	821 m
М-24	Конопиште/Бошава	41˚15’17,6”	022˚04’45,4”	529 m
М-25	Бошава	41˚17’17,3”	022˚06’19,1”	437 m
М-26	Крњево	41˚18’30,6”	022˚07’56,0”	358 m
М-27	Чемерско	41˚17’42,0”	022˚08’27,1”	582 m
М-28	Бохола	41˚17’17,3”	022˚09’32,3”	605 m
М-29	Барово	41˚19’37,4”	022˚08’16,5”	418 m
М-30	Страгово	41˚19’23”	022˚06’34,7”	580 m
М-31	Витачево	41˚21’25,2”	022˚02’52,3”	649 m
М-32	Брушани	41˚23’58,8”	021˚56’53,1”	323 m
М-33	Тиквешко Езеро	41˚23’21,1”	021˚55’46,5”	275 m
М-34	ХЕЦ “Тиквеш”	41˚23’52”	021˚56’28,2”	238 m
М-35	Вешје	41˚25’52,2”	022˚09’04”	532 m

Табела 2. Ознаки примероците од кровна прашина, локацијата од каде се земени пробите, точните координати и надморската височина

Ознака	Локација	Координати		Надморска височина
		N	E	
P-1	Шивец	41˚26’51,9”	021˚55’56,4”	364 m
P-2	Шивец	41˚26’48,2”	021˚55’58,7”	354 m
P-3	Возарци	41˚25’50,9”	021˚55’22,3”	340 m
P-4	Возарци	41˚25’56,8”	021˚55’28,7”	338 m
P-5	Дреново	41˚25’08,9”	021˚53’20,4”	489 m
P-6	Дреново	41˚25’10,3”	021˚53’24,9”	387 m
P-7	Дреново	41˚25’05,4”	021˚53’24,5”	512 m
P-8	Трстеник	41˚28’27,9”	021˚55’14,0”	329 m
P-9	Трстеник	41˚28’26,7”	021˚55’11,2”	325 m
P-10	Трстеник	41˚28’28,4”	021˚55’08,7”	319 m
P-11	Кавадарци	41˚25’45,4”	022˚00’43,9”	439 m
P-12	Кавадарци	41˚26’12,3”	022˚01’06,8”	289 m
P-13	Кавадарци	41˚25’54,4”	022˚00’40,9”	305 m
P-14	Возарци	41˚25’47,9”	021˚55’25,1”	342 m
P-15	Ваташа	41˚25’33,0”	022˚00’47,5”	321 m
P-16	Ваташа	41˚25’18,4”	022˚00’55,2”	323 m
P-17	Сирково	41˚30’25,8”	021˚53’15,4”	317 m
P-18	Сирково	41˚30’18,6”	021˚53’28,2”	291 m
P-19	Росоман	41˚31’01,9”	021˚56’30,6”	175 m
P-20	Росоман	41˚31’11,2”	021˚56’42,5”	176 m
P-21	Курија	41˚31’33,9”	022˚00’58,5”	191 m
P-22	Курија	41˚31’30,6”	022˚01’01,4”	194 m
P-23	Марена	41˚28’04,4”	022˚01’39,1”	245 m
P-24	Марена	41˚27’51,2”	022˚01’33,2”	251 m
P-25	Ресава	41˚23’19,8”	021˚58’35,8”	294 m
P-25a	Ресава	41˚23’20,1”	021˚58’35,8”	286 m
P-26	Ресава	41˚23’21,5”	021˚58’35,9”	308 m
P-27	Неготино	41˚28’48,5”	022˚05’06,3”	185 m
P-28	Неготино	41˚29’05,4”	022˚05’08,8”	196 m
P-29	Вешје	41˚25’48,3”	022˚09’03,6”	530 m
P-30	Вешје	41˚25’51,8”	022˚09’04,8”	549 m

2.3. Учесници и соработка

Во активноста 2: Земање на примероци од мов и прашина од кровни греди учествуваа членовите: Ментор-постар истражувач проф. д-р Трајче Стафилов и членовите на проектниот тим (Катарина Бачева, раководител, Станко Илиќ Попов, Владо Дујовски), во соработка со д-р Роберт Шајн, научен соработник во Геолошкиот завод на Словенија, Љубљана, Словенија.

Активност 3

3. Обработка на примероците

3.1. Чистење, сушење и подготовка на примероците од мов

Собраните и исчистени примероци се сушат на собна температура во траење од неколку дена, притоа земајќи го само оној дел на мовот што растел во последните три години. Чистењето на мовот, исто така, е извршено со полиетиленски ракавици.

3.2. Чистење, сушење и подготовка на примероците од кровна прашина

Собраните примероци се сушат на собна температура во траење од неколку дена. Се сеат со сито со отвори од 0,125 mm со цел да се избегне онечистување на пробата со дрвени струганици кои може да настанале при стругањето на дрвените греди. Ситото кое се користи не смее да е составено од метал или да содржи метални површини затоа што ќе дојде до контаминирање на пробата, после тоа примероците се собираат во полиетиленски кеси се спремаат за тотално растварање. Сеењето на правта, исто така, е направено со полиетиленски ракавици.

3.3. Методи

Методологијата која е користена за чистење, сушење и подготовка на примероците од мов е според : European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2005/2006 Survey, UNECE ICP Vegetation. Editor: H. Harmens. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, February 2005.

Применетата методологијата која е користена за подготовка на примероците од кровна прашина е според меѓународниот стандард ISO 14869-1.

3.4. Учесници и соработка

Во активноста 3: Обработка на примероците учествуваа членовите: Ментор-постар истражувач проф. д-р Трајче Стафилов и членовите на проектниот тим (Катарина Бачева, раководител, Станко Илиќ Попов, Владо Дујовски).

Активност 4

4. Растворање на примероците

4.1. Приготвување на примероците од мов за анализа

Определена маса (0,5 g) од секој образец се вага во тефлонски сатчиња кон која се додаваат 5 ml концентрирана HNO_3 и 2 ml H_2O_2 (30 %, *m/V*). Потоа тефлонските сатчиња се ставаат во микробрановата печка, при што се применува постапката на микробраново разложување. Притоа, во првиот чекор се достигнува температурата од 180 °C, а во вториот истата се одржува. По завршување на вториот чекор се вклучува вентилацијата во времетраење од 20 min, при што и температурата на растворите во тефлонските садчиња се намалува на вредност блиска до собната. Растворите добиени со термичкото разложување на ткивата квантитативно се пренесуваат во одмерни тиквички од 25 ml. Одмерните тиквички се дополнуваат со редестилирана вода до маркицата. На вака приготвените проби се врши определување на аналитите со примена на масена спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (ICP-MS), атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (AES-ICP) и атомска апсорпциона спектрометрија (AAS).

4.2. Приготвување на примероците од кровна прашина за анализа

Определена маса (0,25 g) од секој образец се вага во тефлонски сатчиња кон која се додава 5 ml концентрирана HNO_3 киселина и се оставаат на решо со азбестна мрежа да се раствараат на тивко. Доколку има појавување на кафеави пари се продолжува со додавање на уште една порција од 5 ml концентрирана HNO_3, но доколку нема појава на кафеави пари се продолжува со додавање на порција од 5 ml концентрирана HF киселина и 1,5 ml $HClO_4$, до обезбојување на растворот. Во последниот чекор се додава 1 ml концентрирана HCl и 5 ml H_20. Растворите добиени со термичкото разложување на кровната прашина се филтрираат со филтерна хартија со сина трака и квантитативно се пренесуваат во одмерни тиквички од 25 ml. Одмерните тиквички се дополнуваат со редестилирана вода до маркицата. На вака приготвените проби се врши определување на аналитите со примена на масена спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (ICP-MS), атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (AES-ICP) и атомска апсорпциона спектрометрија (AAS).

4.3. Методи

Земените примероци од мов се подготвени според упатството за земање и подготовка на примероци од мов дадено од: European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2005/2006 Survey, UNECE ICP Vegetation. Editor: H. Harmens. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, February 2005. Примероците од прашина беа растворени според меѓународниот стандард за растворање на ваков вид примероци ISO 14869-1.

4.4. Учесници и соработка

Во активноста 4 учествуваа членовите: Ментор-постар истражувач проф. д-р Трајче Стафилов и членовите на проектниот тим (Катарина Бачева, раководител, Станко Илиќ Попов, Владо Дујовски).

Активност 5

5. Хемиски анализи

5.1. Инструментација

Испитуваните елементи беа анализирани со две аналитички техники и тоа со примена на атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (АЕС-ИСП) и електротермичка атомска апсорпциона спектрометрија (ЕТААС), каде се анализирани вкупно 28 елементи меѓу кои и одредени тешки метали. Определени се следните елементи: Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, U, V и Zn. Концентрацијата на As и Cd кај примероците од кровна прашина и мов беа пониски од границата на детекција на (АЕС-ИСП) па поради тоа беа анализирани на електротермичка атомска апсорпциона спектрометрија (ЕТААС). Растворливоста на некои елементи во примероците од кровна прашина е ограничена поради можно присуство на некои нивни нерастворливи минерални форми.

Анализите беа извршени со следните инструменти:

- Varian 715-ES (АЕС-ИСП) (Varian, USA). Оптималните инструментални параметри за (АЕС-ИСП) се прикажани во Табела 3.
- Zeeman ETAAS Varian SpectrAA-640Z. Оптималните Инструментални параметри за (ЕТААС) се прикажани во Табела 4.

Табела 3. Оптимални инструментални параметри за (АЕС-ИСП)

Мерни параметри	АЕС-ИСП
Плазма	Проток на плазма: 15 Време на мерење на сигналот: 10 Стабилизационо време: 15
Земање на примерок	Време на земање на примерокот: 25 Брзина на пумпата: 12 Време на плакнење: 60
Генерално	Број на мерења на еден раствор: 3
Општо	Тип: Аналит, Точки на врвот од пикот: 2, Мод на корекција на позадината: нема
Позиција на светилката	Хоризонтална положба: -0,400, Вертикална положба: 10,0

Табела 4. Оптимални инструментални параметри за Zeeman Varian SpectrAA-640Z (ETAAC)

Параметри	As	Cd
Бранова должина	193,7 nm	228,8 nm
Ширина на спектралниот отвор	0,2 nm	0,5 nm
Калибрационен мод	Површина на пикот	
Струја на ламбата	10,0 mA	4,0 mA
СУШЕЊЕ		
Температура	120 ^{o}C	120 ^{o}C
Време на покачување	55 s	55 s
Време на задржување	0	0
ПИРОЛИЗА		
Температура	1400 ^{o}C	250 ^{o}C
Време на покачување	10 s	5 s
Време на задржување	37 s	22 s
АТОМИЗАЦИЈА		
Температура	2600 ^{o}C	1800 ^{o}C
Време на покачување	0,6 s	0,8 s
Време на задржување	2 s	2 s
ЧИСТЕЊЕ		
Температура	2600 ^{o}C	1800 ^{o}C
Време	2 s	2 s
Време на покачување	0	0
Гас	Аргон	

5.2. Реагенси и стандарди за (АЕС-ИСП)

Стандардниот мултиелементен раствор (11355-ICP Multielement Standard, Merck) со 23 елементи со концентрација на секој од елементите од 1000 mg L^{-1} беше користен за понатамошни разредувана и подготвувања на стандарди. Подготвените стандарди се закислувани со 1 раствор од азотна киселина со концентрација 1 mol L^{-1}. Сите реагенси кои беа користени при растворањето на примероците се со аналитички степен на чистота (флуороводородна киселина, p.a., Merck, Германија; перхлорна киселина, p.a., Алкалоид, Македонија; водород пероксид, p.a., Merck, Германија; хлороводородна киселина, p.a., Merck, Германија, азотна киселина, p.a., Merck, Германија).

5.3. Методи

Земените примероци од мов беа анализирани според упатството за подготовка и анализа на примероци од мов дадено од: European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2005/2006 Survey, UNECE ICP Vegetation. Editor: H. Harmens. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, February 2005. Примероците од прашина беа растворени и анализирани според меѓународниот стандард за растворање на ваков вид примероци ISO 14869-1.

5.4. Резултати

По извршената анализа на концентрацијата на испитуваните елементи во добиените раствори извршено е пресметување на нивната содржина во примероците од мов и прав од кровни греди. Добиените резултати се прикажани во Табела 5 (за примероците од мов) и во Табела 6 (за примероците од прав од кровни греди).

Табела 5. Основна статистика на мерењата за примероците од мов за (*n* = 35, 28 елементи)

Вредностите за Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P и Ti се дадени во %, за другите елементи во mg/kg. Вредностите се заокружени за две значајни цифри.

Element	**N**	**Dis**	**X**	**Md**	**P_{10}**	**P_{90}**	**Min**	**Max**	**A**	**E**
Al	35	Log	0,20	0,18	0,099	0,53	0,052	1,3	0,65	0,73
Ca	35	Log	1,1	1,1	0,73	1,5	0,63	5,9	2,45	7,49
Fe	35	Log	0,27	0,24	0,14	0,63	0,065	0,87	0,06	-0,81
K	35	Log	0,56	0,55	0,36	0,86	0,26	1,2	-0,09	0,12
Mg	35	Log	0,33	0,33	0,18	0,51	0,11	1,2	-0,14	1,31
Na	35	Log	0,029	0,032	0,011	0,068	0,0050	0,10	-0,53	-0,36
P	35	Log	0,28	0,29	0,18	0,44	0,099	0,56	-0,59	0,76
Ti	35	Log	0,015	0,015	0,005	0,040	0,0041	0,083	0,29	-0,20
Ag	35	Log	0,13	0,12	0,040	0,35	0,030	8,1	1,52	3,38
As	35	Log	0,94	1,0	0,17	5,7	0,040	6,2	-0,25	-0,93
Au	35	Log	0,026	0,034	0,005	0,15	0,0050	0,96	0,45	0,22
Ba	35	Log	46	46	23	95,6	19	360	1,15	1,57
Co	35	Log	2,8	2,1	1,2	8,1	0,69	15	0,48	-0,65
Cr	35	Log	18	13	6,9	66,6	4,7	120	0,63	-0,74
Cu	35	Log	8,0	7,8	5,7	11,8	3,8	15	-0,20	-0,14
Ga	35	Log	1,1	0,92	0,57	2,8	0,28	7,1	0,81	0,88
Hg	35	Log	0,054	0,060	0,030	0,090	0,0050	0,17	-2,03	7,56
La	35	Log	2,3	1,8	0,94	5,1	0,77	44	1,76	3,90
Mn	35	Log	130	130	68	270	27	560	-0,20	1,16
Mo	35	Log	0,55	0,88	0,025	4,6	0,025	10	-0,60	-0,51
Ni	35	Log	44	31	16	220	12	400	0,70	-0,81
Pb	35	Log	9,8	8,8	5,6	16,3	5,4	31	0,66	0,29
Sb	35	Log	0,17	0,090	0,040	1,2	0,020	1,6	0,29	-1,51
Sr	35	Log	39	40	20	100	11	130	0,14	-0,35
Th	35	Log	0,81	0,66	0,32	2,2	0,21	18	1,64	3,67
U	35	Log	0,22	0,19	0,12	0,75	0,070	2,1	1,36	1,47
V	35	Log	8,4	7,6	3,9	19,3	2,5	43	0,50	0,11
Zn	35	Log	68	56	37	190	30	350	1,01	0,47

Dis. - дистрибуција (Log - lognormal); Md - медијана; *X*- геометриска средна вредност; A - асиметричност; E - кутоза; min- минимум; max- максимум; P_{10} - 10 перцентили; P_{90}- 90 перцентили

Табела 6. Основна статистика на мерењата за примероците од прав од кровни греди за (*n* = 35, 28 елементи)
Вредностите за Al, Ca, Fe, K, Mg, Na и Ti се дадени во %, за другите елементи во mg/kg. Вредностите се заокружени за две значајни цифри.

Element	**N**	**Dis**	**X**	**Md**	**P_{10}**	**P_{90}**	**Min**	**Max**	**A**	**E**
Al	31	Log	2,5	2,6	1,4	3,5	0,58	7,5	-1,25	3,23
Ca	31	N	2,9	3,0	1,8	3,5	1,2	3,8	-0,99	0,64
Fe	31	N	3,7	3,5	2,4	4,9	0,53	6,5	0,43	1,79
K	31	Log	1,3	1,3	1,1	1,5	0,83	2,0	-0,39	1,88
Mg	31	N	0,44	0,45	0,17	0,74	0,10	0,83	0,13	-1,25
Na	31	N	0,84	0,84	0,41	1,3	0,20	1,9	0,62	1,61
Ti	31	N	0,38	0,38	0,32	0,46	0,019	0,58	-1,59	6,63
Ag	31	Log	2,7	2,3	1,4	6,7	1,1	9,0	0,62	-0,85
As	31	Log	18	16	11	31	4,7	190	1,68	4,56
Ba	31	Log	320	350	210	460	36	1800	-1,16	7,81
Cd	31	Log	8,6	8,2	6,1	14	3,8	16	-0,14	0,10
Co	31	Log	18	17	13	29	10	52	1,05	1,18
Cr	31	Log	140	140	81	290	72	510	0,85	0,37
Cu	31	N	50	52	40	64	32	66	-0,09	-0,68
Ga	31	N	15	15	12	18	0,69	32	0,81	7,46
Hg	31	Log	0,093	0,18	0,005	0,60	0,005	4,6	-0,38	-1,17
La	31	N	17	17	3,6	25	0,90	49	1,07	4,59
Mn	31	N	510	500	450	650	410	680	0,93	0,19
Mo	31	Log	3,0	4,0	0,99	6,5	0,23	21	-0,79	0,96
Ni	31	Log	230	220	110	560	89	1200	0,63	-0,22
Pb	31	Log	180	180	110	310	66	390	-0,33	0,11
Sb	31	Log	2,4	2,3	1,6	4,1	1,0	5,2	-0,04	-0,37
Sr	31	N	170	160	110	210	51	230	-0,68	0,64
Th	31	Log	5,3	7,0	0,79	17	0,26	25	-1,05	0,81
U	31	Log	3,4	3,4	2,2	8,6	0,54	12	-0,44	3,16
V	31	N	110	100	63	170	9,8	200	0,16	-0,14
Zn	31	Log	350	350	260	510	230	600	0,24	-0,57

Dis. - дистрибуција (Log - lognormal); Md - медијана; *X*- геометриска средна вредност; A - асиметричност; E - кутоза; min- минимум; max- максимум; P_{10} - 10 перцентили; P_{90}- 90 перцентили

5.4. Учесници и соработка

Во активноста 5 учествуваа: Ментор-постар истражувач проф. д-р Трајче Стафилов и членовите на проектниот тим (Катарина Бачева, раководител, Станко Илиќ Попов, Владо Дујовски).

Активност 6

6. Подготовка на карти на дистрибуција

6.1. Обработка на податоците и изработка на картите на дистрибуција

Анализата на податоците и изработката на картите на дистрибуција се врши најпрво со обработка на податоците добиени од хемиската анализа на примероците од мов и прав од кровни греди, со примена на различни софтвери: Paradox (ver. 9), Statistica (ver. 7) и Google Earth.

Матрица на податоци. Сите податоци од теренот, од анализите и мерењата заедно со координатите се внесени во матрицата на податоци за секој примерок од мов и прав од кровни греди.

Основна статистика на податоците. Степенот на поврзаност на содржината на хемиските елемени во примероците од мов и примероците од прав од кровни греди е проценет со линеарна корелација на коефициентот *r* на нивните содржини во примероците. Земено е дека апсолутната вредност на *r* од 0,3 до 0,6 индицира добра корелација, а помеѓу 0,6 и 1,0 силна поврзаност помеѓу елементите. Резултатите од корелацијата помедѓу хемиските лементи е прикажана во (Табела 7).

Метод на мултиваријантна анализа. Мултиваријантната факторна анализа со R-метод е прикажана за да се прикажат асоцијациите на хемиските елементи. Факторната анализа (FA) е изведена од голем број на променливи на мал број нови синтетички променливи наречени фактори. Факторите содржат голем дел информации за оригиналните променливи, а тие можат да имаат одредено значење. Факторната анализа е изведена на променливи стандардизирани до нулта вредност и единица на стандардната девијација. Како мерило на сличност помеѓу променливите е земен корелациониот коефициент *r.* За ортогонална ротација е земен методот varimax.

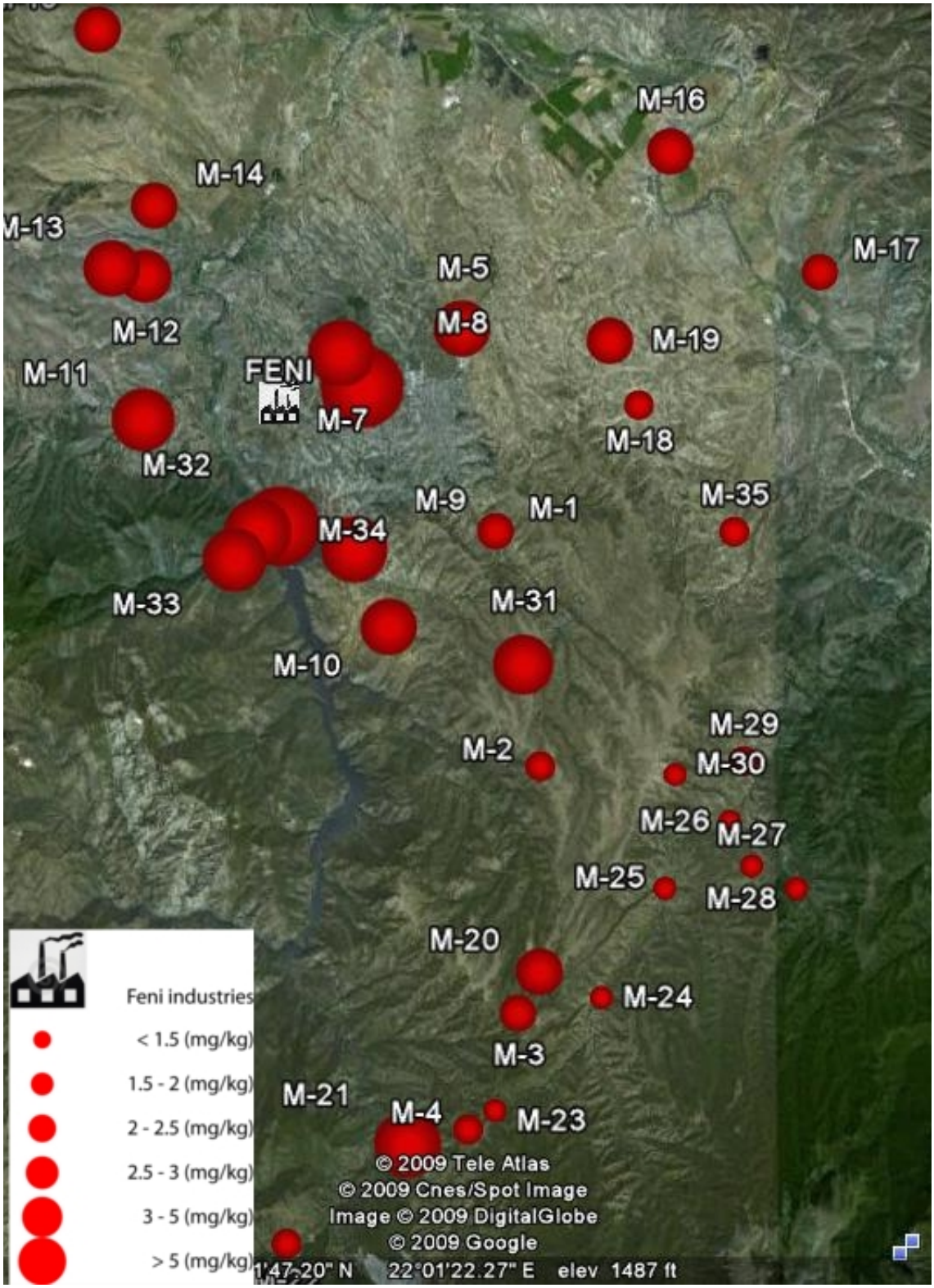
Со факторната анализа дистрибуцијата е намалена на пет синтетички променливи (F1 до F5), и покажана е поврзаност во поглед на геохемиските сличности (Табела 7).

Со примена на Google Earth извршено е внесување на содржините за секој примерок поставен според неговите координати во подрачјето на Кавадарци и неговата околина. При тоа внесувањето на содржините е извршено со различни радиуси на круговите (обоени со црвена боја) во зависност од нивната содржина. Легендата е дадена на секоја поединечна слика. На сл. 4-10 се прикажани дистрибуциите на Co, Cr, Ni, Zn, Mn, Cd и Cu во примероците од мов а на сл. 11-17 дистрибуцијата на истите елементи во примероците од кровна прашина.

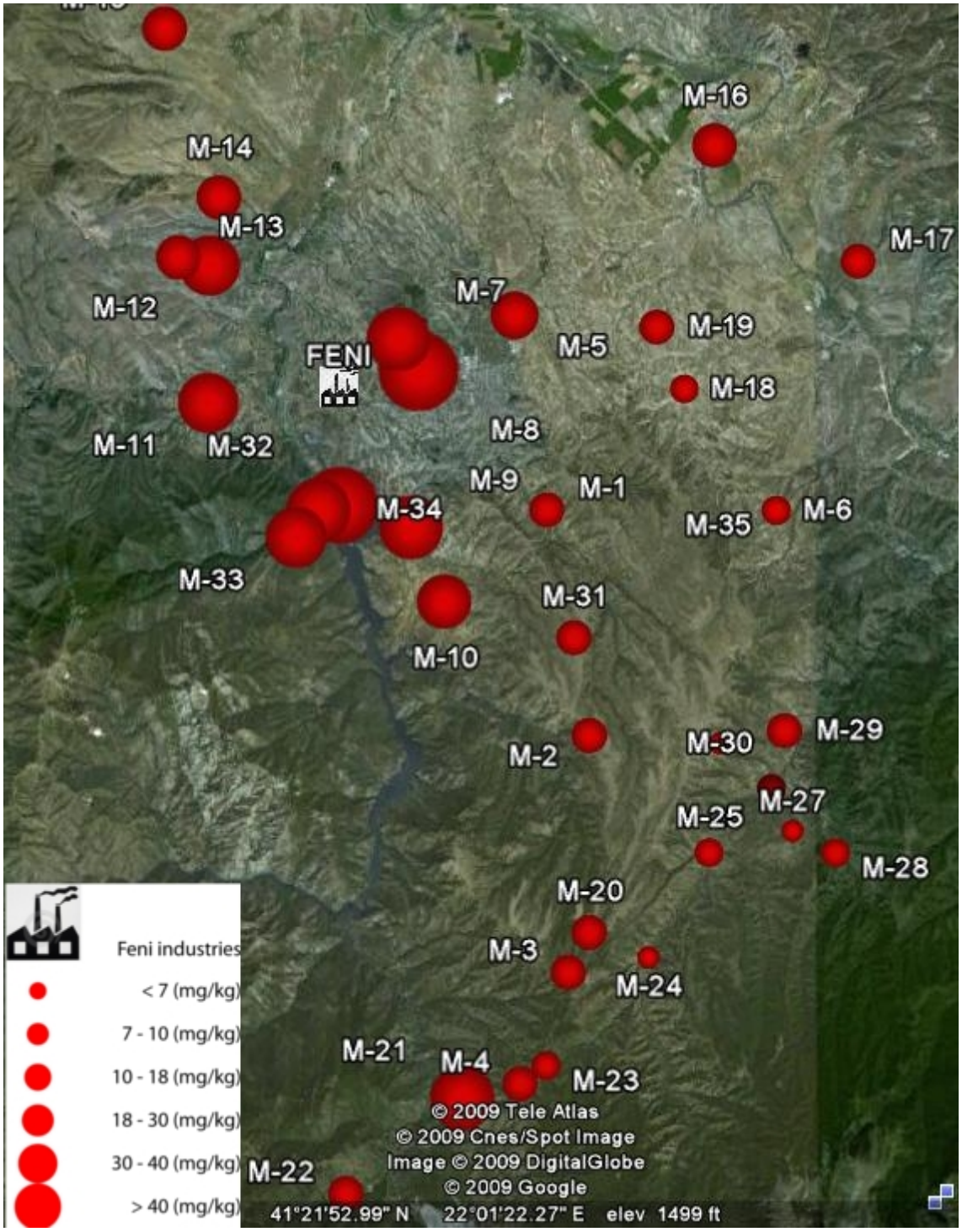
Табела 7. Матрица на оптоварување на доминантните ротирани фактори (*n* = 66, 28 избрани елементи)

Елементи	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Ga	0,62				
La	0,85				
Sr	0,60				
Th	0,91				
U	0,71				
Mn	0,57				
Al		-0,93			
Ca		-0,62			
Cd		0,52			
Fe		-0,84			
K		-0,59			
Mg		-0,72			
Ti		-0,90			
Cd			0,54		
Co			0,91		
Cr			0,93		
Cu			0,53		
Mn			0,59		
Ni			0,96		
Zn			0,66		
As				0,75	
Ba				0,65	
Mo					-0,90
Na					-0,682
Var %	5,6	5,9	5,5	2,1	2,1

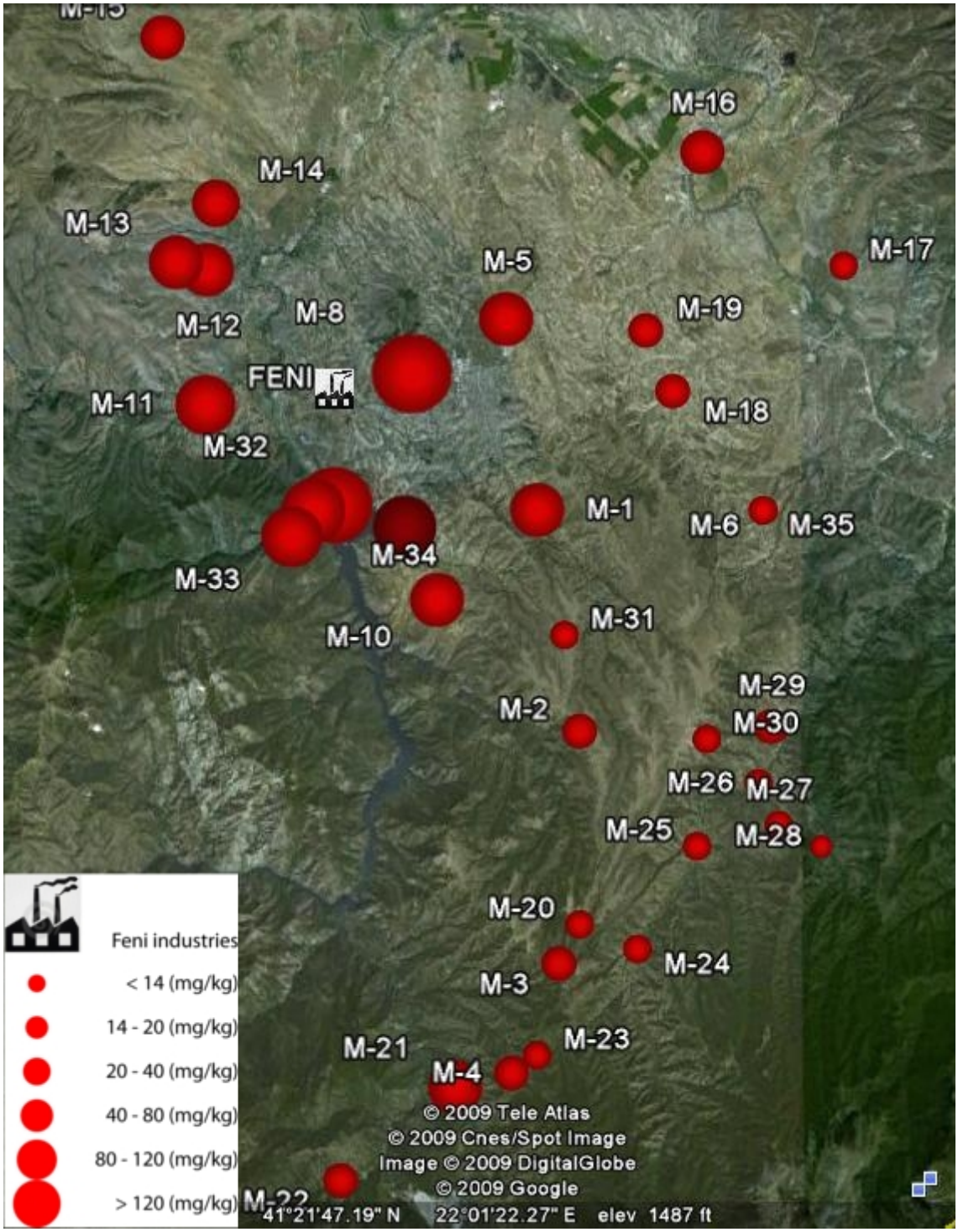
F1 ...F5 - Фактори на оптоварување; Var - варијанса (%)



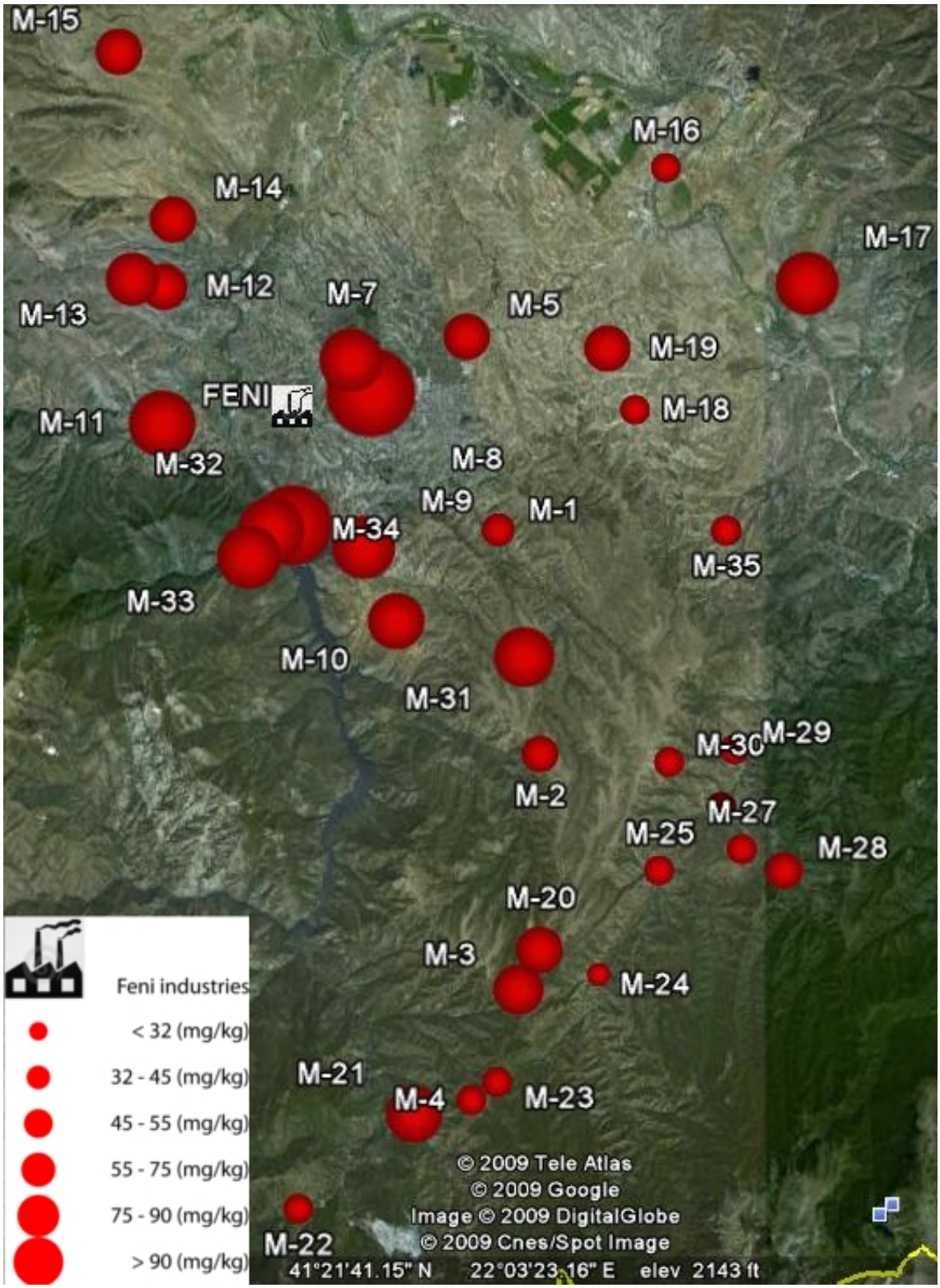
Сл. 4. Дистрибуција на Co во примероците од мов



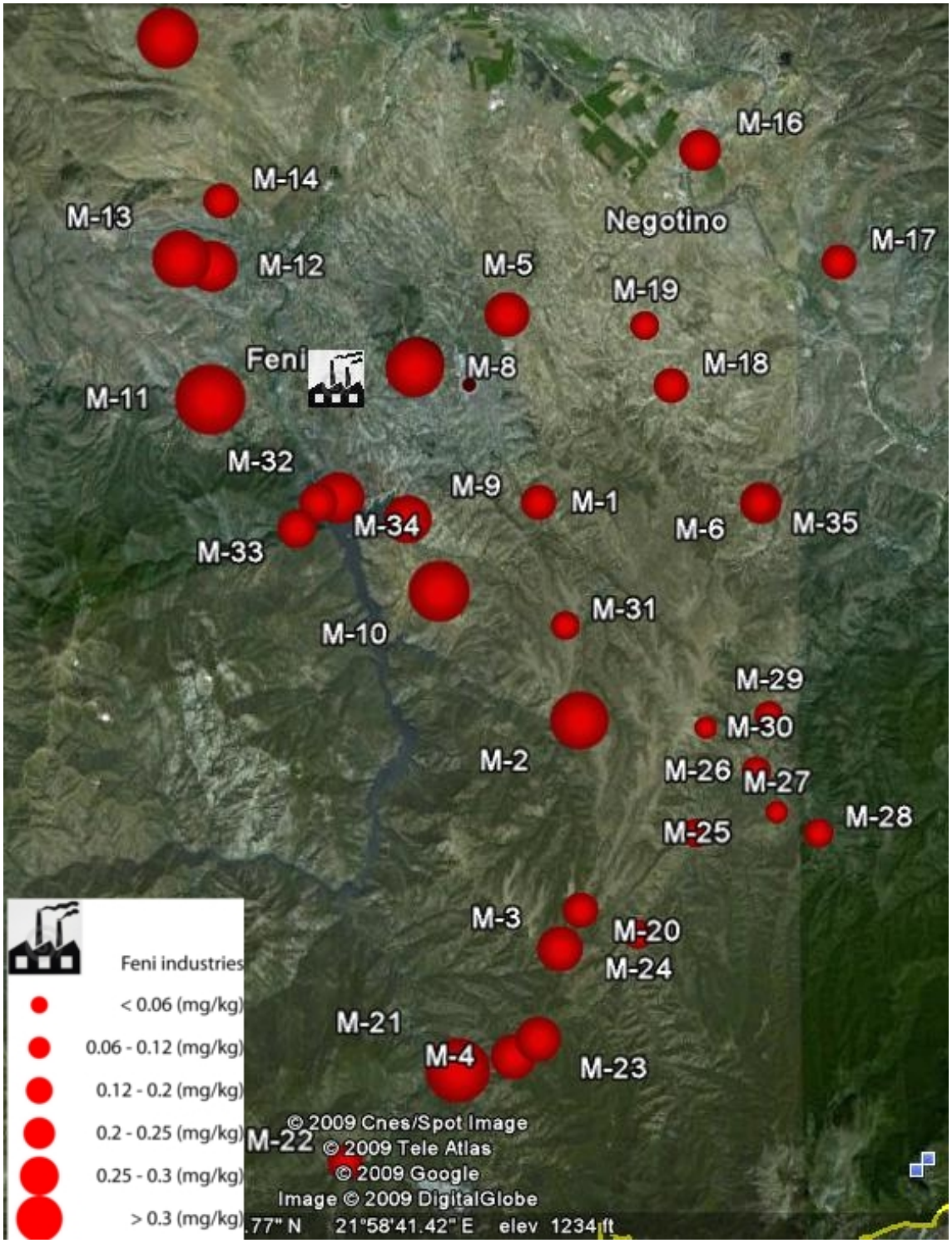
Сл. 5. Дистрибуција на Cr во примероците од мов



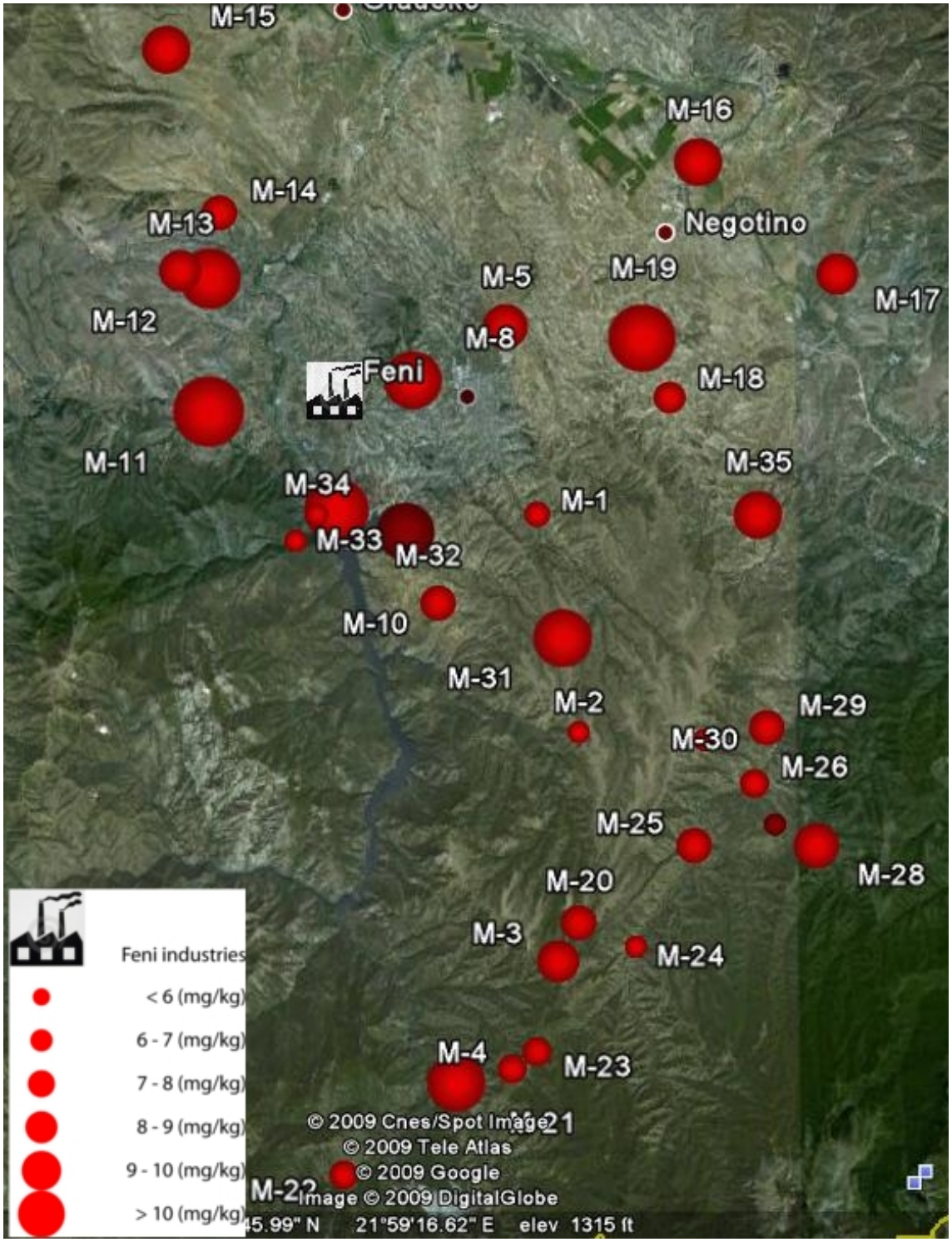
Сл. 6. Дистрибуција на Ni во примероците од мов



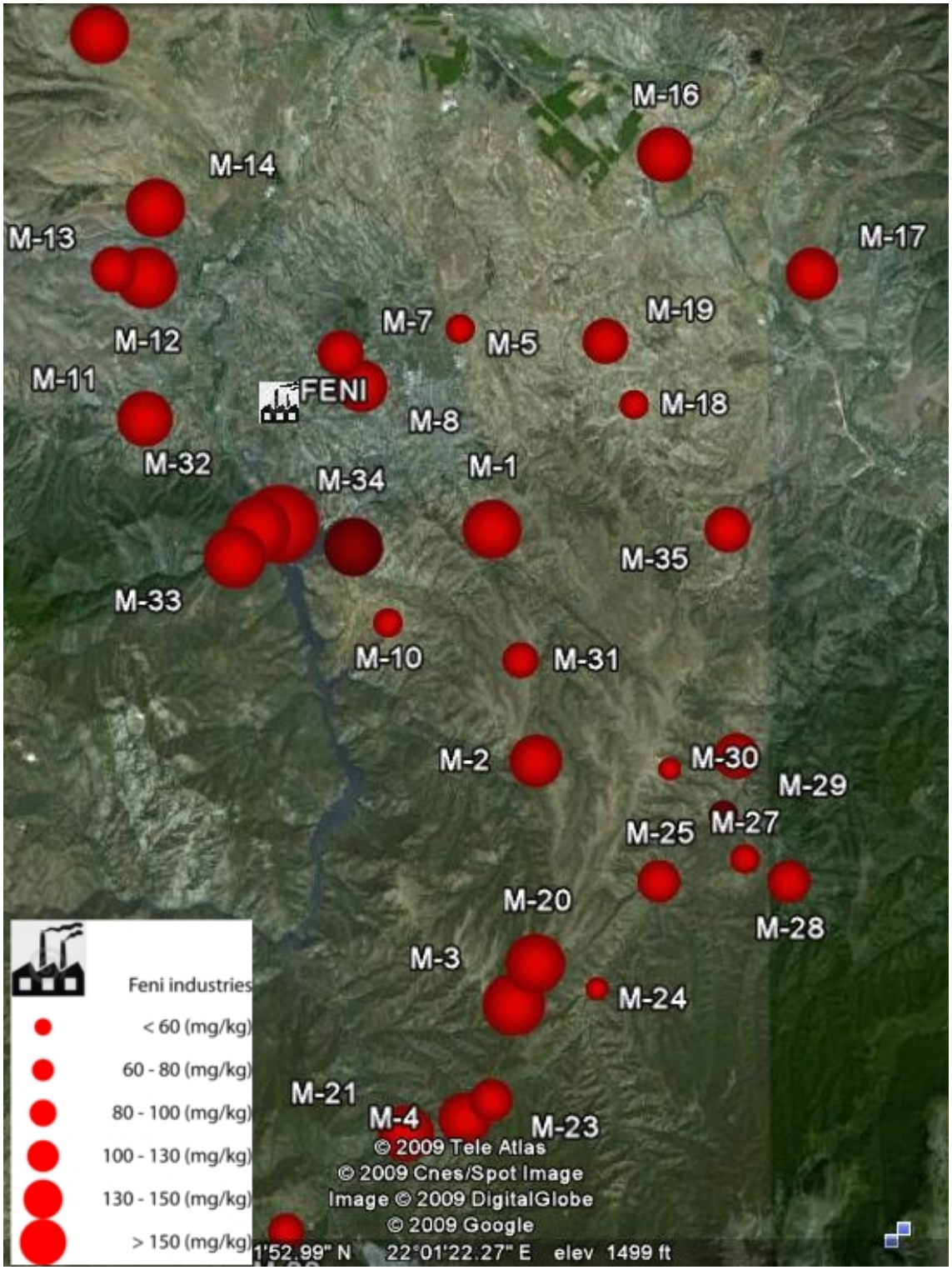
Сл. 7. Дистрибуција на Zn во примероците од мов



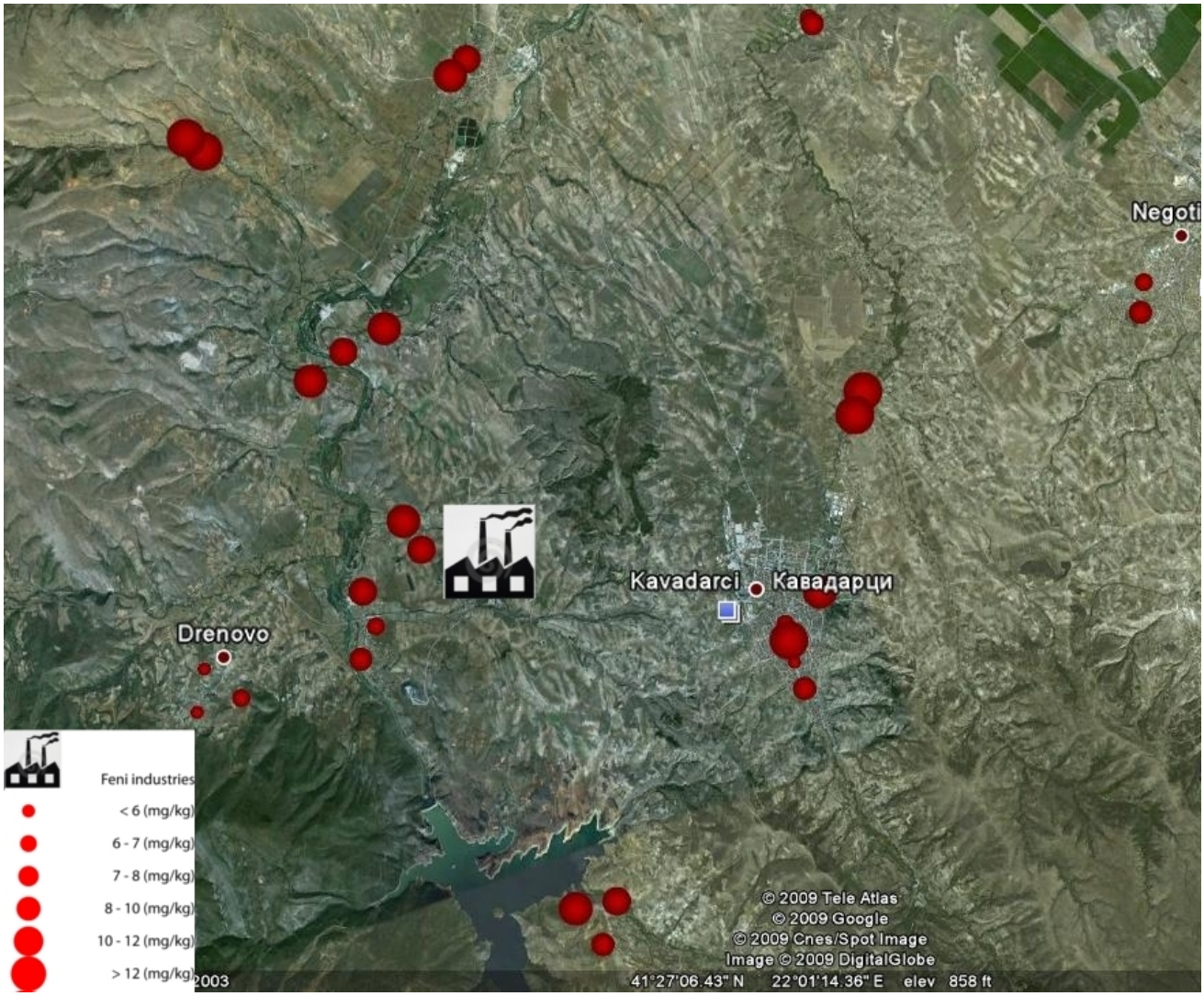
Сл. 8. Дистрибуција на Cd во примероците од мов



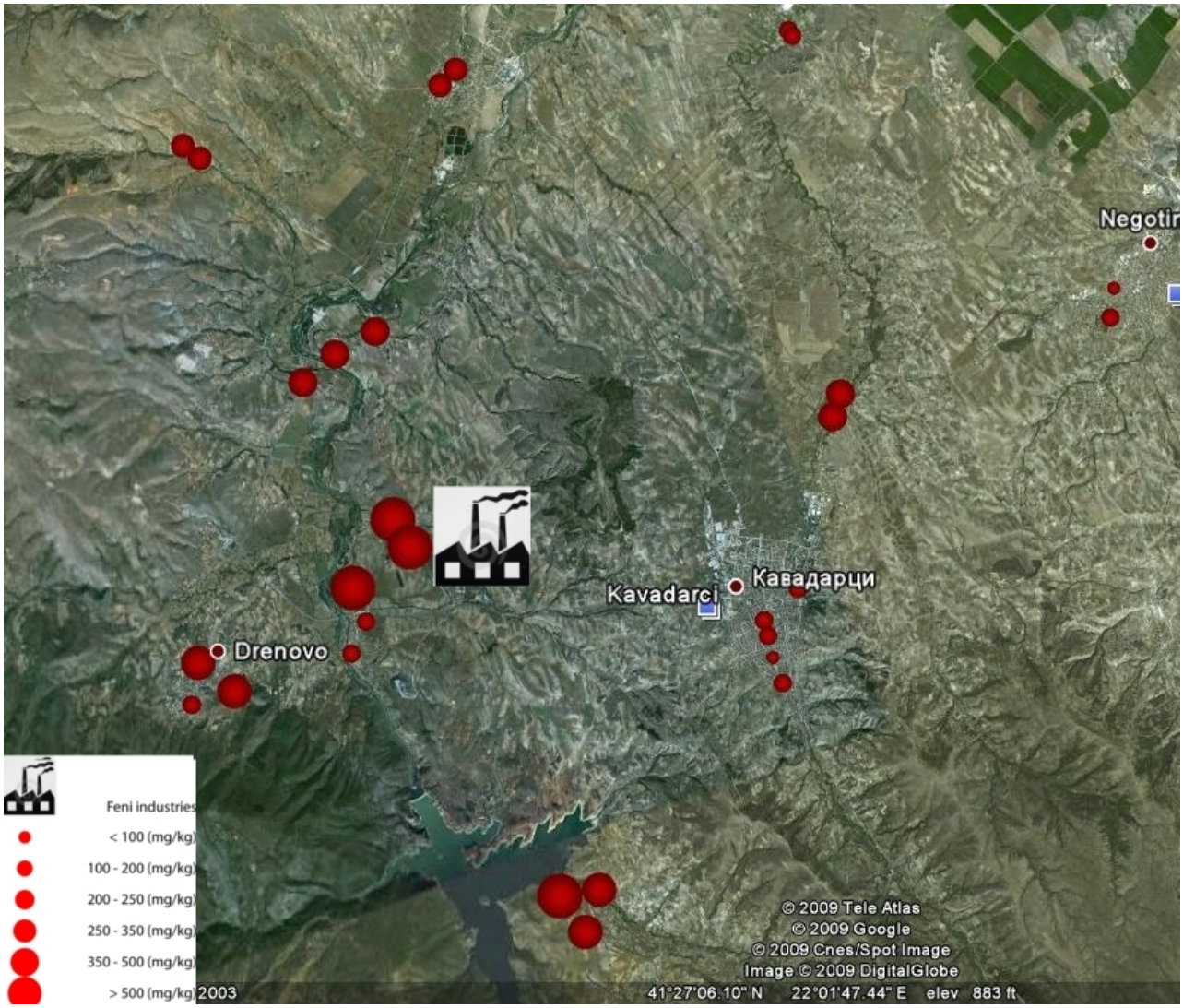
Сл. 9. Дистрибуција на Cu во примероците од мов



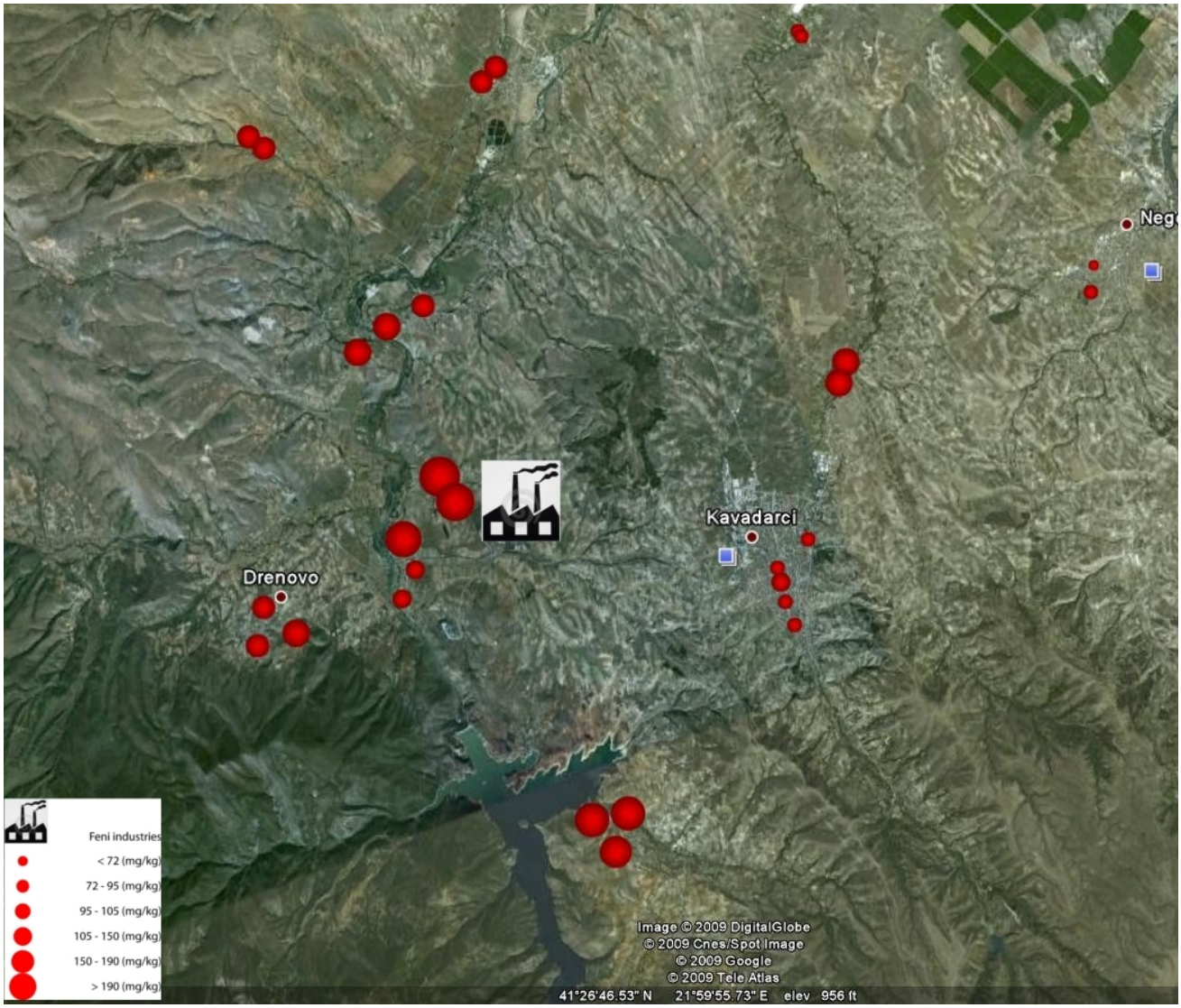
Сл. 10. Дистрибуција на Mn во примероците од мов



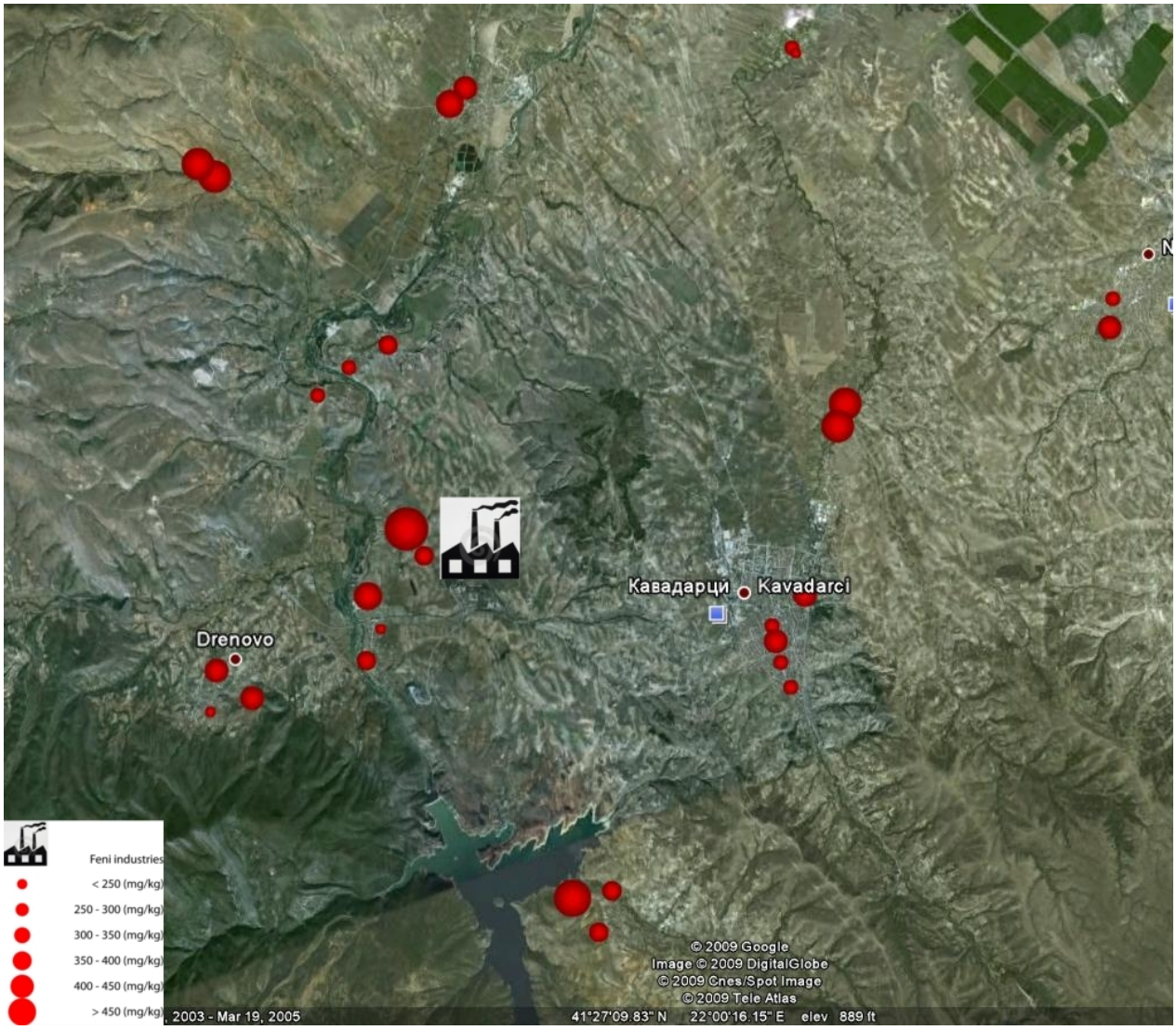
Сл. 11. Дистрибуција на Cd во примероците од прав од кровни греди



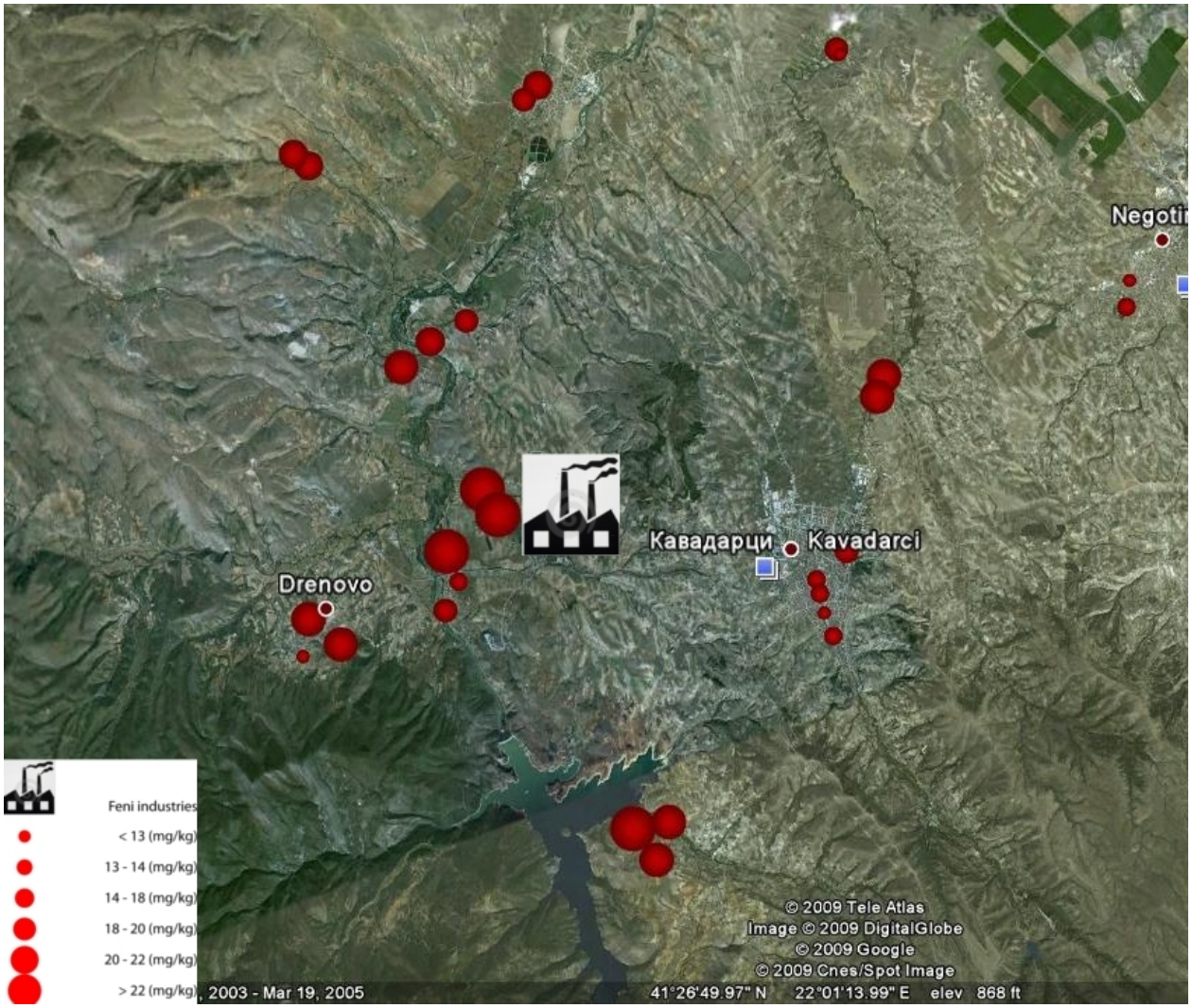
Сл. 12. Дистрибуција на Ni во примероците од прав од кровни греди



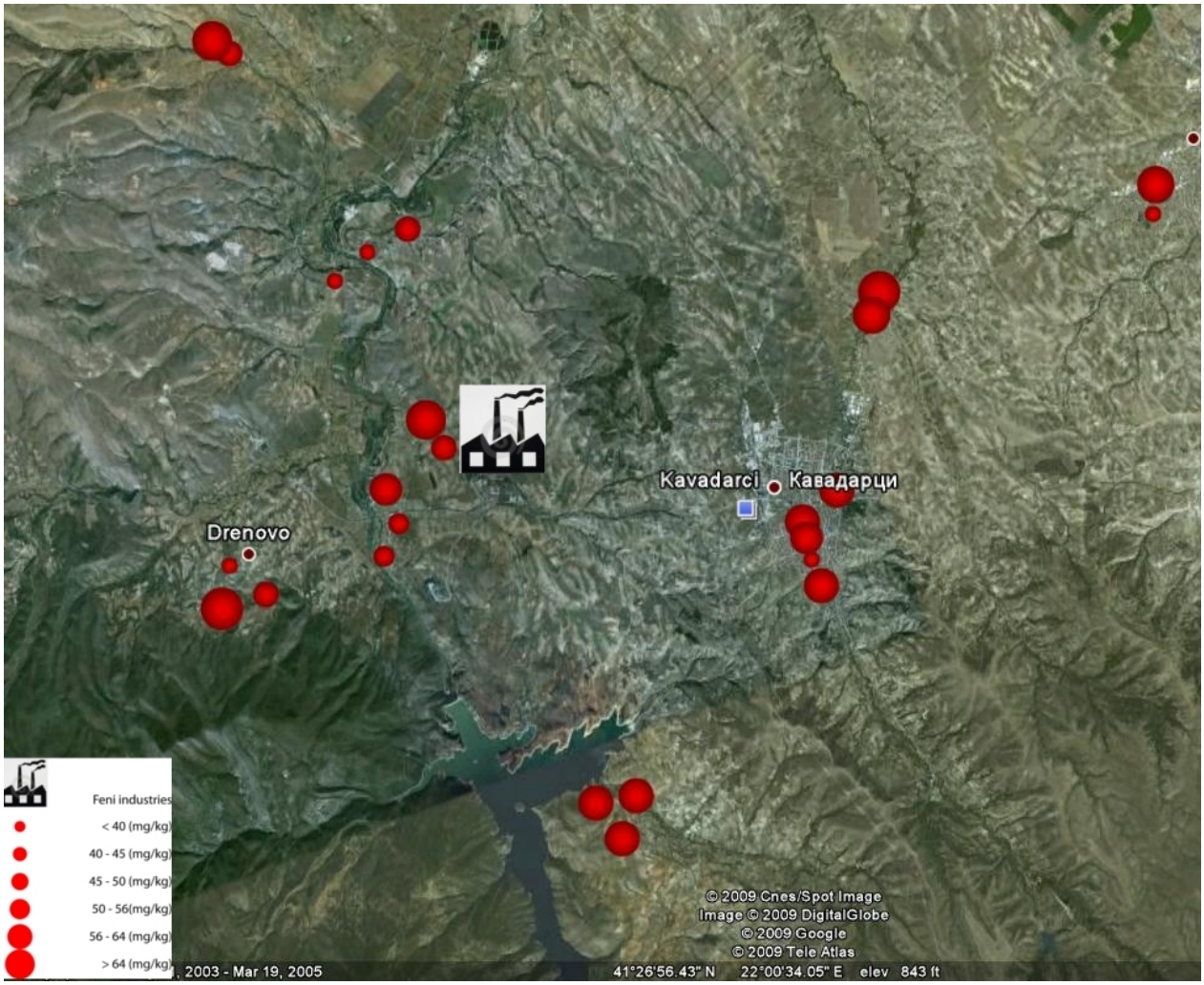
Сл. 13. Дистрибуција на Cr во примероците од прав од кровни греди



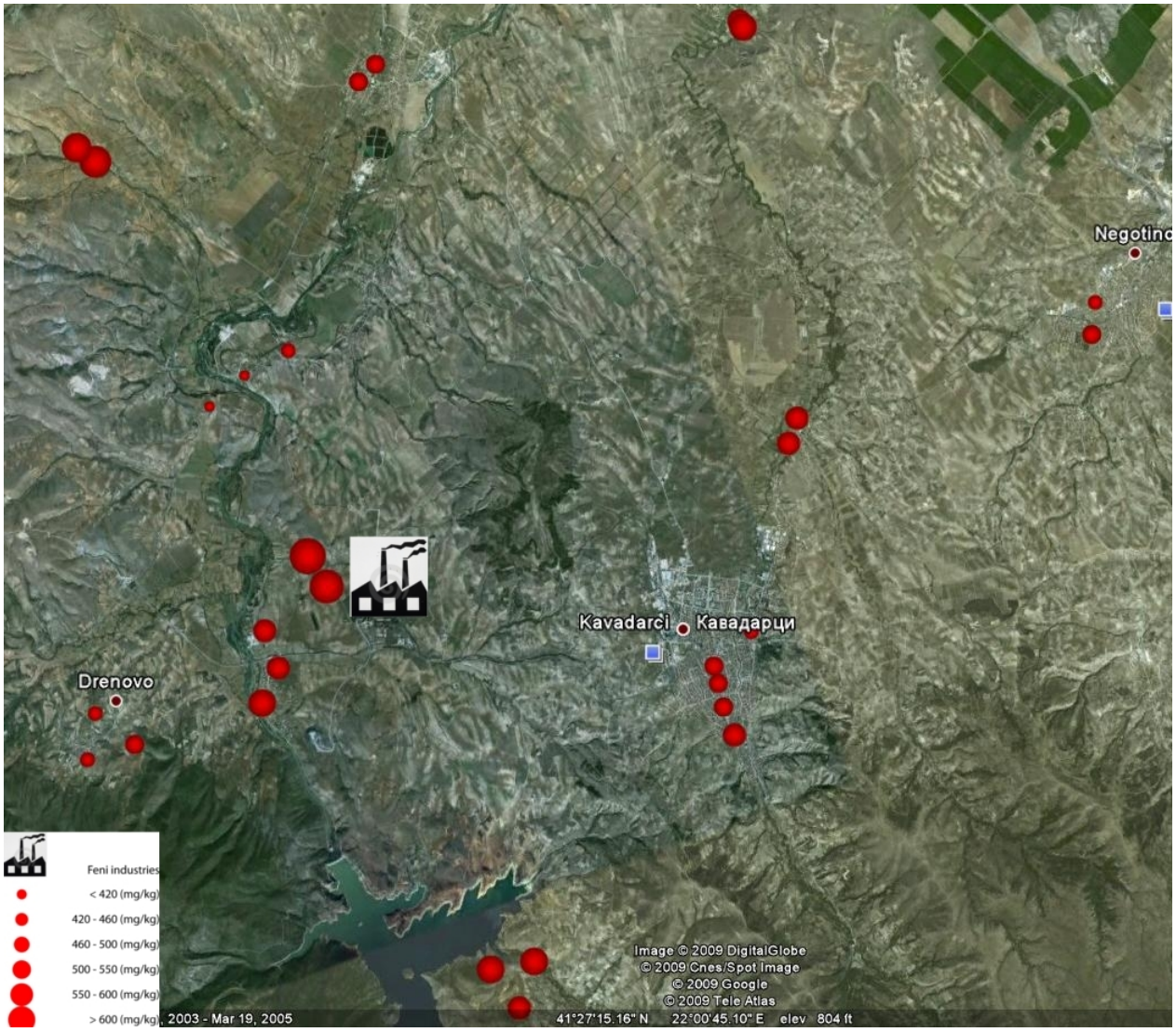
Сл. 14. Дистрибуција на Zn во примероците од прав од кровни греди



Сл. 15. Дистрибуција на Со во примероците од прав од кровни греди



Сл. 16. Дистрибуција на Cu во примероците од прав од кровни греди



Сл. 17. Дистрибуција на Mn во примероците од прав од кровни греди

6.2. Методи

Методологијата која е користена за подготовка на карти со локации за земање на примероци е според упатството подготвено од Европскиот проект за мониторинг на загадувањето на воздухот со тешки метали: European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2005/2006 Survey, UNECE ICP Vegetation. Editor: H. Harmens. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, February 2005.

6.3. Учесници и соработка

Во активноста 6 учествуваа членовите: ментор-постар истражувач проф. д-р Трајче Стафилов и членовите на проектниот тим (Катарина Бачева, раководител, Станко Илиќ Попов и Владо Дујовски), во соработка со д-р Роберт Шајн, научен соработник во Геолошкиот завод на Словенија,

Љубљана, Словенија.

Активност 7

7. Сумирање на резултатите

7.1. Застапеност на хемиските елементи во примероците од мов и прав од кровни греди во Кавадарци и неговата околина.

Од добиените резултати од хемиските анализи на примероците од мов и прав од кровни греди со соодветната статистичка обработка (Табела 7) утврдени четири геогени и една антропогена геохемиски асоцијации.

7.1.1. Природна дистрибуција на хемиските елементи

Од добиените резултати може да се види (Табела 7) се издвојуваат четири геохемиски асоцијации кои вклучуваат: Ga-La-Sr-Th-U-Mn; Al-Ca-Cd-Fe-K-Mg-Ti; As-Ba и Mo-Na). Во овие група се вклучени елементите кои ги одразуваат природните процеси, односно многу ретко или воопшто не се застапени во индустриските процеси. Нивната содржина најмногу зависи од основниот геолошки состав.

7.1.2. Антропогена распределба на хемиските елементи

Антропогеното загадување со тешки метали претставува загадување на животната средина (во случајот на нашите испитувања тоа се однесува на загадувањето на воздухот) кога тие се внесени во животната средина како резултат на човековите активности. Во вакви случаи нивната содржина може да биде зголемена за неколку пати во однос на нивната природна застапеност. Обично до вакви појави доаѓа во близина на главни сообраќајници, раскрсници, депонии на отпад, индустриски зони и термоцентрали.

Во случајот со подрачјето на овие испитувања извор на поедини тешки метали во воздухот претставува загадувањето со прашина од топилницата за фероникел “Feni Industry” (сл. 4). Имено, прашината од овој објект претставува руда која се преработува во овој металуршки комбинат. Таа содржи некои од тешките метали значително повеќе отколку што е нивната природна застапеност во околните стени и почви. Така во рудата има од 1 % до 2,5 % никел, околу 0,05 % Co, 1-3 % Cr и др.

Според резултатите од факторната анализа (Табела 7) може да се види дека во ова подрачје се издвојува една антропогена група која ги вклучува следните елементи: Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni и Zn. Дистрибуцијата на овие елементи (посебно на Ni, Co и Cr) покажува нивна зголемена содржина во примероците од мов и кровна прашина од околината на топилницата во однос на примероците земени од другиот дел на испитуваното подрачје.

За поцелосно споредување на овие резултати извршено е пресметување на средната вредност на содржините на Ni, Co, Cr и Zn во примероците од мов од околината на Топилницата и тоа примероците M7-M15, M32-M34 (Табела 1) во однос на средната вредност за овие елементи во

преостанатите 23 примероци (Табела 1). Исто така, извршено е споредување на средните вредности на содржините за овие елементи во примероците од кровната прашина: P1-P10, P14, P25, P25a и P26 (Табела 2) во однсо на другите 17 примероци од кровна прашина. Добиените резултати се дадени во Табела 8.

Табела 8. Споредба на содржините (во mg/kg)

Елементи	Примероци мов			Примероци од кровна прашина		
	Околина на „Фени“	Останати примероци	Фактор на збогатување	Околина на „Фени“	Останати примероци	Фактор на збогатување
Co	7,10	2,25	3,15	24,2	16,0	1,51
Cr	57,9	13,2	4,38	216,9	115,1	1,88
Ni	179,1	30,1	5,95	430,3	183,9	2,33
Zn	115,2	66,9	1,72	347,0	386,0	0,90
Cd	0,3	0,2	1,85	10,3	8,2	1,26
Cu	9,1	8,1	1,13	52,8	48,2	1,09
Mn	168,7	157,3	1,07	521,7	519,9	1,00

Од резултатите прикажани во Табелата 8 јасно може да се види дека содржините на овие метали во примероците од подрачјето во околината на топилницата “Feni Industry” се значително повисоки во однос на оние во примероците од преостанатото подрачје. Така, содржината на никел во примероците од мов од околината на топилницата е за 5,95 пати повисока во однос на неговата содржина во преостанатите примероци, на хром за 4,38 пати, на кобалт за 3,15 пати, на цинк за 1,72 пати, на Cd за1,85 пати, на Cu за 1,13 пати и на Mn 1,07 пати. Во примероците од кровна прашина исто така има соодветно зголемување на содржината на никел (2,33 пати), хром (1,88 пати), кобалт (1,51), кадмиум (1,260, бакар (1,09) и магнезиум (1,00).

7.2. Учесници и соработка

Во активноста 7 учествуваа членовите: ментор-постар истражувач проф. д-р Трајче Стафилов и раководителот на проектниот тим Катарина Бачева.

4. Резиме

Активност 1.	Предвидените активности се целосно реализирани преку подготовка на карти за земање на примероци од мов и примероци на прашина од кровни греди во Кавадарци и неговата поширока околина (околу 500 km^2). Планирано е земање на 35 примероци од мов и 30 примероци од кровна прашина.
Активност 2	Сите предвидени примероци од мов (35 примероци) и од прашина од кровни греди (31 примероци) се земени според предвидените стандарди за земање на ваков тип на примероци.
Активност 3	Земените примероци од мов се подготвени според упатството за земање и подготовка на примероци од мов дадено од European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2005/2006 Survey, UNECE ICP Vegetation. Editor: H. Harmens. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, February 2005. Примероците од прашина од кровни греди се подготвени според литературните податоци и методите за земање на ваков вид примероци.
Активност 4	Земените примероци од мов по нивната подготовка беа целосно растворени во микробранова печка со претходно програмирана програма. Примероците од прашина беа растворени според меѓународниот стандард за растворање на ваков вид примероци ISO 14869-1.
Активност 5	Во овој извештаен период дел од примероците од мов се анализирани со атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (AES-ICP) електротермичка атомска апсорпциона спектрометрија (ETAAC).
Активност 6	Од добиените резултати од хемиските анализи на примероците од мов и прав од кровни греди со соодветната статистичка обработка беа подготвени карти на дистрибуција. Со примена на Google Earth беа изработени карти на дистрибуција на елементите од антропогената асоцијација (Cd, Co,Cr, Cu, Mn, Ni и Zn), која се издвојува како група која влијае на загадувањето на воздухот во Кавадарци и неговата околина.

Активност 7	Според резултатите од факторната анализа во испитуваното подрачје се издвојува една антропогена група која ги вклучува следните елементи: Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni и Zn. Дистрибуцијата на овие елементи (посебно на Ni, Co и Cr) покажува нивна зголемена содржина во примероците од мов и кровна прашина од околината на топилницата во однос на примероците земени од другиот дел на испитуваното подрачје. Резултатите покажуваат дека содржините на овие метали во примероците од подрачјето во околината на топилницата “Feni Industry” се значително повисоки во однос на оние во примероците од преостанатото подрачје.
Активност 8	Подготвување на завршен извештај.

5. Заклучоци:

Загадувањето на урбаните средини со тешки метали главно се јавува во индустриски региони и во области со големи населени места каде индустријата, сообраќајот и комуналниот отпад се најзначајни извори на тешки метали. Резултатите од првото систематско истражување на просторната дистрибуција на различни тешки метали во почвите од регионот на Кавадарци, Република Македонија, познат по металуршкиот комплекс за производство на фероникел, покажуваат дека поедини области имаат високи содржини на некои елементи.

Во рамките на овој проект во првиот извештаен период беа применти нови техники за испитување на загадувањето во Кавадарци и неговата околина. Испитувањата со мовови и прашина од крвни греди се применуваат во поново време како методи за проценка на атмосферската депозиицијa на метали. Податоците од вакви истражувања овозможија добивање на просторни и временски трендови на депозицијата на тешките метали и утврдување и издвојување на областите кои се со поголемо загадување. Мрежата за земање на примероците вклучуваше 35 примероци од мов и 31 примерок од кровна прашина рамномерно распределени на територија од околу 500 km^2.

Во овој извештаен период примероците беа анализирани со следниве комплементарни аналитички техники: атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (AES-ICP), атомска апсорпциона спектрометрија (AAS) и електротермичка атомска апсорпциона спектрометрија (ETAAC).

Анализата на податоците и изработката на картите на дистрибуција се врши најпрво со обработка на податоците добиени од хемиската анализа на примероците од мов и прав од кровни греди, со примена на различни софтвери: Paradox (ver. 9), Statistica (ver. 7) и Google Earth. Степенот на поврзаност на содржината на хемиските елемени во примероците од мов и примероците од прав од кровни греди е проценет со линеарна корелација на коефициентот *r* на нивните содржини во примероците. Со примена на мултиваријантната факторна анализа со R-метод (факторната анализа) добиени се 5 фактори ја покажуваат поврзаноста во поглед на геохемиските сличности.

Со примена на Google Earth беа изработени карти на дистрибуција на елементите од антропогената асоцијација (Cd, Co,Cr, Cu, Mn, Ni и Zn), која се издвојува како група која влијае на загадувањето на воздухот во Кавадарци и неговата околина.

Од добиените резултати се издвојуваат три геохемиски асоцијации кои вклучуваат: Ga-La-Sr-Th-U-Mn; Al-Ca-Cd-Fe-K-Mg-Ti и As-Ba). Во овие група се вклучени елементите кои ги одразуваат природните процеси, односно многу ретко или воопшто не се застапени во индустриските процеси. Нивната содржина најмногу зависи од основниот геолошки состав.

Според резултатите од факторната анализа во испитуваното подрачје се издвојува една антропогена група која ги вклучува следните елементи: Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni и Zn. Дистрибуцијата на овие елементи (посебно на Ni, Co и Cr) покажува нивна зголемена содржина во при-

мероците од мов и кровна прашина од околината на топилницата во однос на примероците земени од другиот дел на испитуваното подрачје. Резултатите покажуваат дека содржините на овие метали во примероците од подрачјето во околината на топилницата “Feni Industry” се значително повисоки во однос на оние во примероците од преостанатото подрачје. Така, содржината на нилек во примероците од мов од околината на топилницата е за 5,95 пати повисока во однос на неговата содржина во преостанатите примероци, на хром за 4,38 пати, на кобалт за 3,15 пати и на цинк за 1,72 пати. Во примероците од кровна прашина исто така има соодветно зголемување на содржината на никел (2,33 пати), хром (1,88 пати) и кобалт (1,51).