

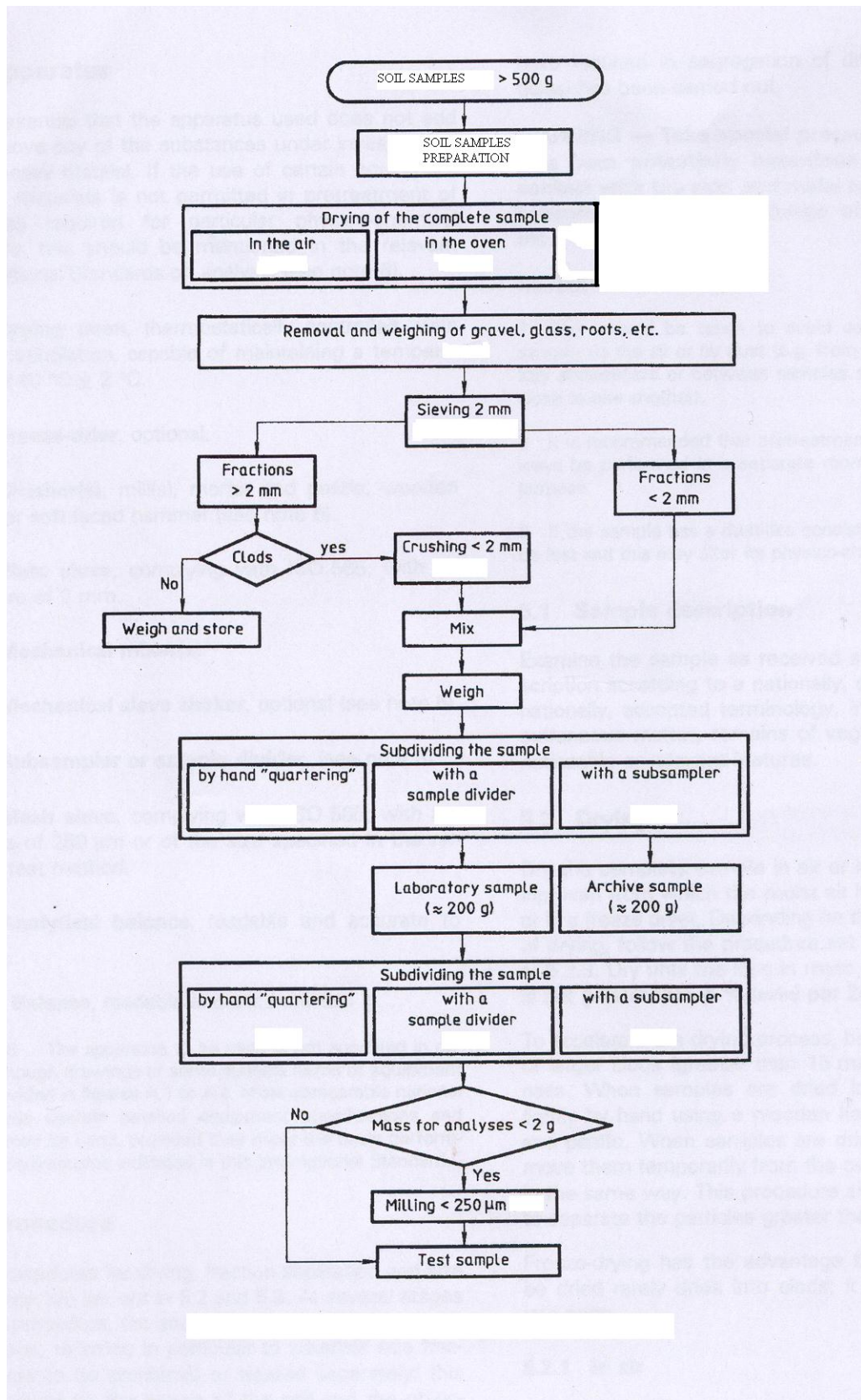
## **SOIL QUALITY – PRETREATMENT OF SAMPLES FOR PHYSICO-CHEMICAL ANALYSES**

The International Standard has specified the pretreatments for soil samples to physico-chemical analyses describing the main types of samples pretreatment.

After receiving of the samples from Probistip our team for investigations of the Faculty of Mining&Geology – Stip carried out the procedure of the soil quality pretreatment. Soil samples are preferable to dry in the air, or in oven at a temperature not exceeding 40°C. If necessary, the soil samples are crushed while still damp and friable and again after drying. The soil samples after the homogenization process are sieved and the fraction smaller than 2 mm is divided into portions mechanically, by hand or by Jonson separator, to enable representative subsampling for analysis. For smaller subsamples (< 2 g) which are required for analysis, the size of the particles of the fraction smaller than 2 mm is further decreased. The mentioned procedure has forecasted the following notes:

- A drying temperature of 40°C in an oven is preferable to air drying at room temperature because the increased speed of the drying limits changes due to microbial activity;
- Every type of pretreatment will have an influence on several soil properties;
- Storing soil samples, including samples that are as received, air dried, for a long time may have an influence on a number of soil parameters, especially solubilities of both inorganic and organic fractions;
- Special measures should usually be taken for samples from contaminated soils and it's preferable to avoid contact with the skin and special measures should be taken when drying such samples (ventilation, air removal, etc.). Samples may be hazardous because of the presence of chemical contaminants etc.;
- In the International Standard is generally assumed the quantity of the available fresh soils.

The necessary procedures are given in the following flow diagram.















## **СТУДИЈА ЗА РАЗВОЈ НА КАПАЦИТЕТИТЕ ЗА УПРАВУВАЊЕ СО ЗАГАДУВАЊЕ НА ПОЧВИТЕ ВО ОДНОС НА РУДАРСТВОТО ВО РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА**

Влијанието на јаловинските депонии врз земјиштето може да е директно и индиректно. Дирекното влијание е изразено преку физичкото завземање на теренот на кој се формира самото јаловиште, а индирекното преку загадувањето на околното земјиште со испуштање на контаминирани води и дисперзија на сувите јаловински честички при воздушните струење. Причина за завземање на земјиштето за формирање на јаловиштето е технолошкиот процес при кои се валоризират минералните суровини. Изборот на микролокација на јаловиштето е комплексен проблем чие решение зависи од технолошките, геотехничките економските, еколошките и урбанистички правилници. При што за негово формирање треба да се постигне компромис помеѓу истите. Флотациските јаловишта кој се формирани пред повеќе од 30 години не ги задоволуваат сегашните критериуми и барања. Ваков пример преставува старото јаловиште на рудниците Злетово кое е лоцирано во непосредна близина на населбата Пробиштип, и при негово формирање зафатен е голем дел обработлива земја. Истото сега не е во експлоатација.

Новото флотациско јаловиште "Скрдово" доста се разликува во тој поглед, и неговата локација е далеку поуспешно решена. Приоритетно е да се избегне неговото штетно влијание врз самата населба. Така што локацијата на јаловиштето е доволно дислоцирана од населбата, околните ридови ја штитат населбата од аерозагадување.

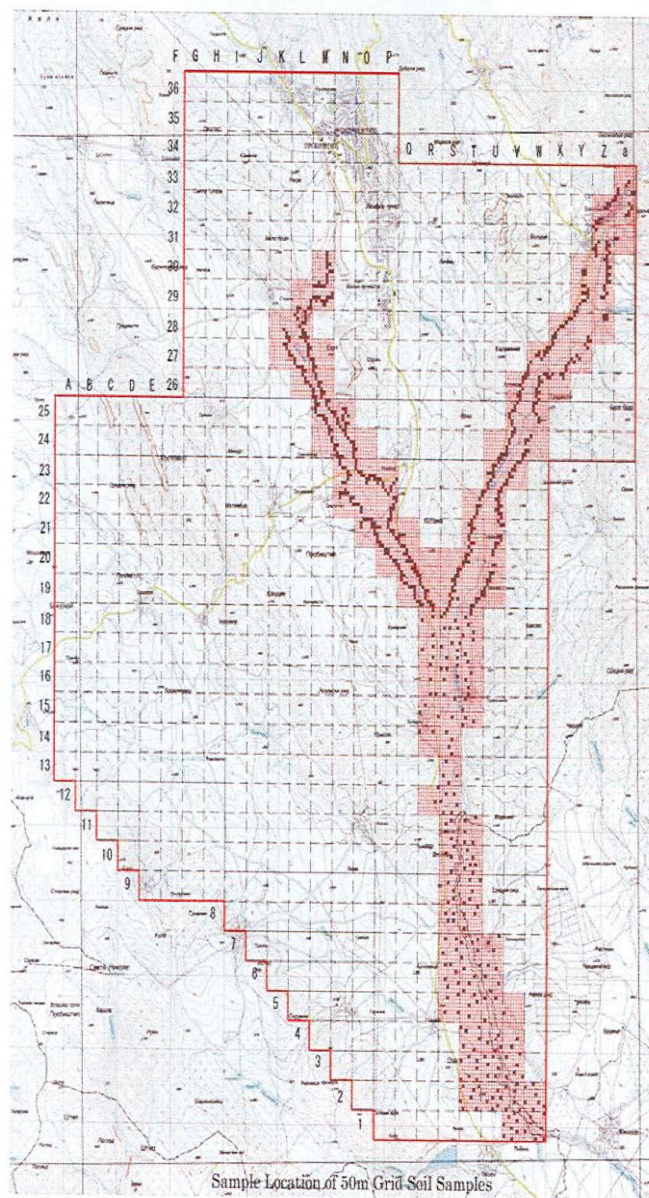


Индиректното загадување на земјиштето е посебно значаен проблем од повеќе причини. Поради долготрајното емитирање на штетностите преку водата и воздухот нивната концентрација глобално ја деградира почвата во поголем регион. Ваквата појава посебно е изразена по должината на водните текови во кој се испуштат контаминирани води од јаловиштето, што е потврдено со повеќе истражувања.

Во продолжение се покажани резултатите од мерењата на концентрацијата на тешките метали (Pb, Zn, Cu, Cd...) во почвата на локалитетите Киселица, Стрмош, Бучиште и Злетово кое преставува репер за номиналните вредности бидејќи се наоѓа надвор од влијанието на контаминирани води. (Испитувањата се извршени во Октомври 2006).

Изложена количина на тешки метали во испитуваните подрачја:



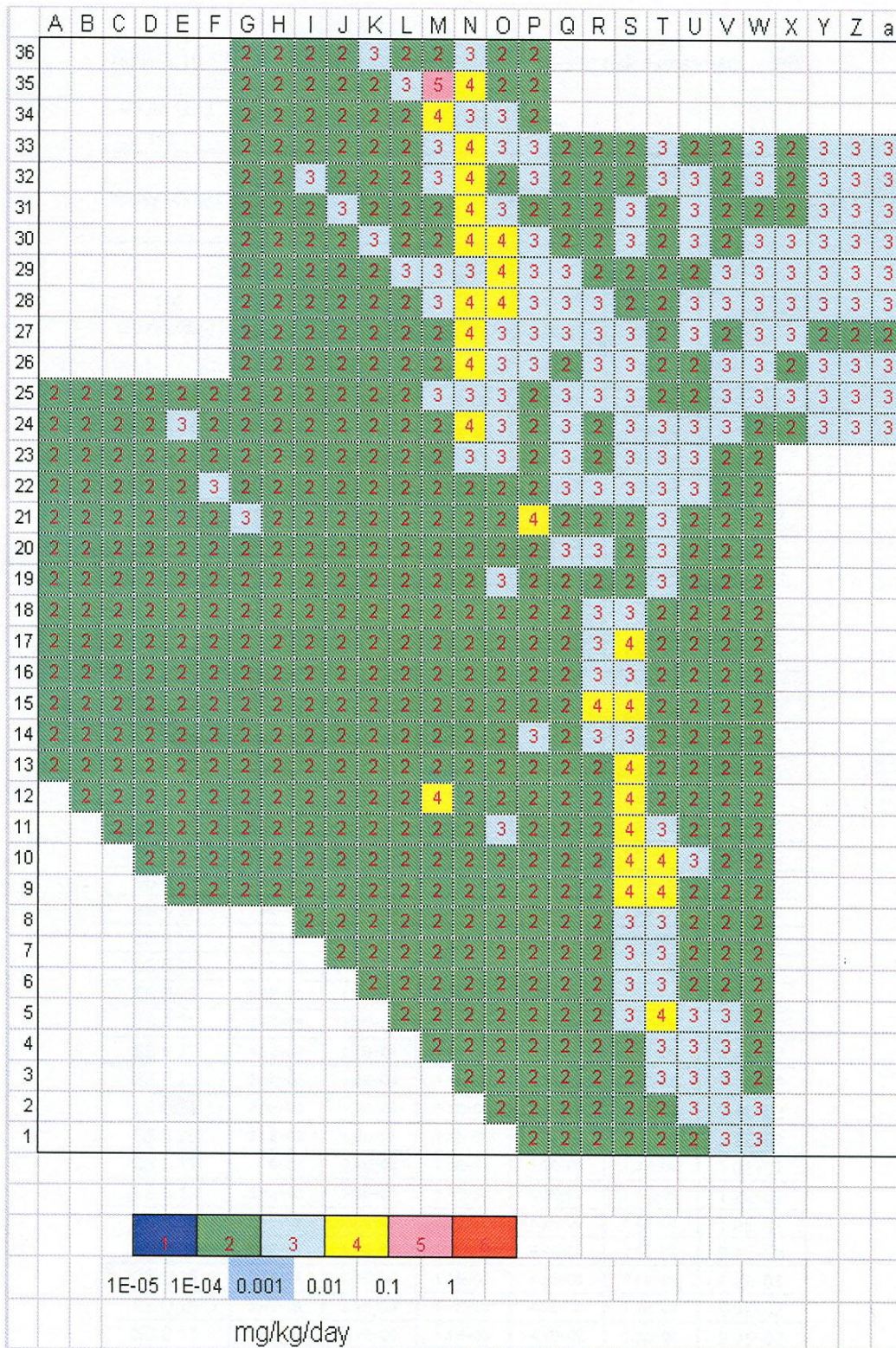


Табела 3

400m Grid бр.	Изложен волумен		Тешки метали (Метали: мг/кг/ден)			Вкупна количина На тешки
	As	Cd	Hg	Pb	Zn	
Тешки метали						
Единица волумен ((мг/кг/ден) *(1 ме/кг) <sup>1</sup> )	5.6E-06	3.3E-06	3.7E-05	3.1E-06	3.7E-06	мг/кг/ден
SSA13	1.0E-04	1.9E-07	1.9E-07	1.6E-04	3.2E-04	5.8E-04
SSA14	1.0E-04	3.8E-06	1.9E-07	1.4E-04	3.3E-04	5.8E-04
SSA15	7.3E-05	3.8E-06	1.9E-07	1.5E-04	3.0E-04	5.2E-04

SSA16	6.7E-05	3.8E-06	1.9E-07	2.0E-04	2.9E-04	5.6E-04
SSA17	6.2E-05	<b>1JE-07</b>	1.9E-07	1.6E-04	3.5E-04	5.7E-04
SSA18	9.0E-05	3.5E-06	1.9E-07	1.4E-04	4.0E-04	6.4E-04
SSA19	5.6E-05	3.8E-06	1.9E-07	1.2E-04	2.6E-04	4.4E-04
SSA20	8.4E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.1E-04	2.3E-04	4.2E-04
SSA21	6.7E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.6E-04	2.4E-04	4.6E-04
SSA22	9.0E-05	<b>1.9E-07</b>	1.9E-07	1.4E-04	3.5E-04	5.3E-04
SSA23	4.5E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.2E-04	2.7E-04	4.3E-04
SSA24	4.5E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.1E-04	4.3E-04	6.8E-04
SSA25	5.6E-05	3.8E-06	1.9E-07	1.9E-04	3.8E-04	6.3E-04
SSB12	2.0E-04	1.3E-07	1.9E-07	1.7E-04	3.1E-04	6.8E-04
SSB13	2.1E-04	1.9E-07	1.9E-07	1.8E-04	3.7E-04	7.7E-04
SSB14	1.1E-04	1.9E-07	1.9E-07	1.6E-04	3.3E-04	6.0E-04
SSB15	8.2E-05	<b>t.96-07</b>	1.9E-07	1.6E-04	4.2E-04	6.4E-04
SSB16	5.6E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.2E-04	2.6E-04	4.4E-04
SSB17	2.3E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.8E-04	3.1E-04	5.2E-04
SSB18	6.7E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.3E-04	3.1E-04	5.1E-04
SSB19	8.4E-05	1.5E-07	1.9E-07	1.5E-04	3.1E-04	5.4E-04
SSB20	5.6E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.3E-04	3.4E-04	5.3E-04
SSB21	6.7E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.5E-04	1.6E-04	4.7E-04
SSB22	3.4E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.2E-04	3.1E-04	5.1E-04
SSB23	6.7E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.5E-04	2.5E-04	4.9E-04
SSB24	5.0E-05	1.9E-07	1.5E-07	1.2E-04	2.8E-04	4.5E-04
SSB25	6.2E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.3E-04	2.6E-04	4.5E-04
SSC11	5.6E-05	3.8E-06	1.9E-07	1.9E-04	2.6E-04	5.1E-04
SSC12	1.1E-04	1.9E-07	1.9E-07	1.6E-04	3.1E-04	5.8E-04
SSC13	7.8E-05	3.8E-06	1.9E-07	1.5E-04	3.1E-04	5.5E-04
SSC14	4.5E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.6E-04	5.1E-04	7.1E-04
SSC15	1.1E-04	1.9E-07	1.9E-07	1.6E-04	4.3E-04	6.9E-04
SSC16	6.7E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.6E-04	3.3E-04	6.1E-04
SSC17	7.3E-05	<b>1BE-07</b>	1.9E-07	1.6E-04	3.3E-04	5.6E-04
SSC18	8.4E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.8E-04	3.4E-04	6.0E-04
SSC19	6.7E-05	1.5E-07	1.9E-07	1.6E-04	2.9E-04	5.1E-04
SSC20	4.5E-05	1.9E-07	1.9E-07	1.9E-04	3.9E-04	6.3E-04
SSC21	1.5E-04	1.9E-07	1.9E-07	1.4E-04	3.4E-04	6.3E-04

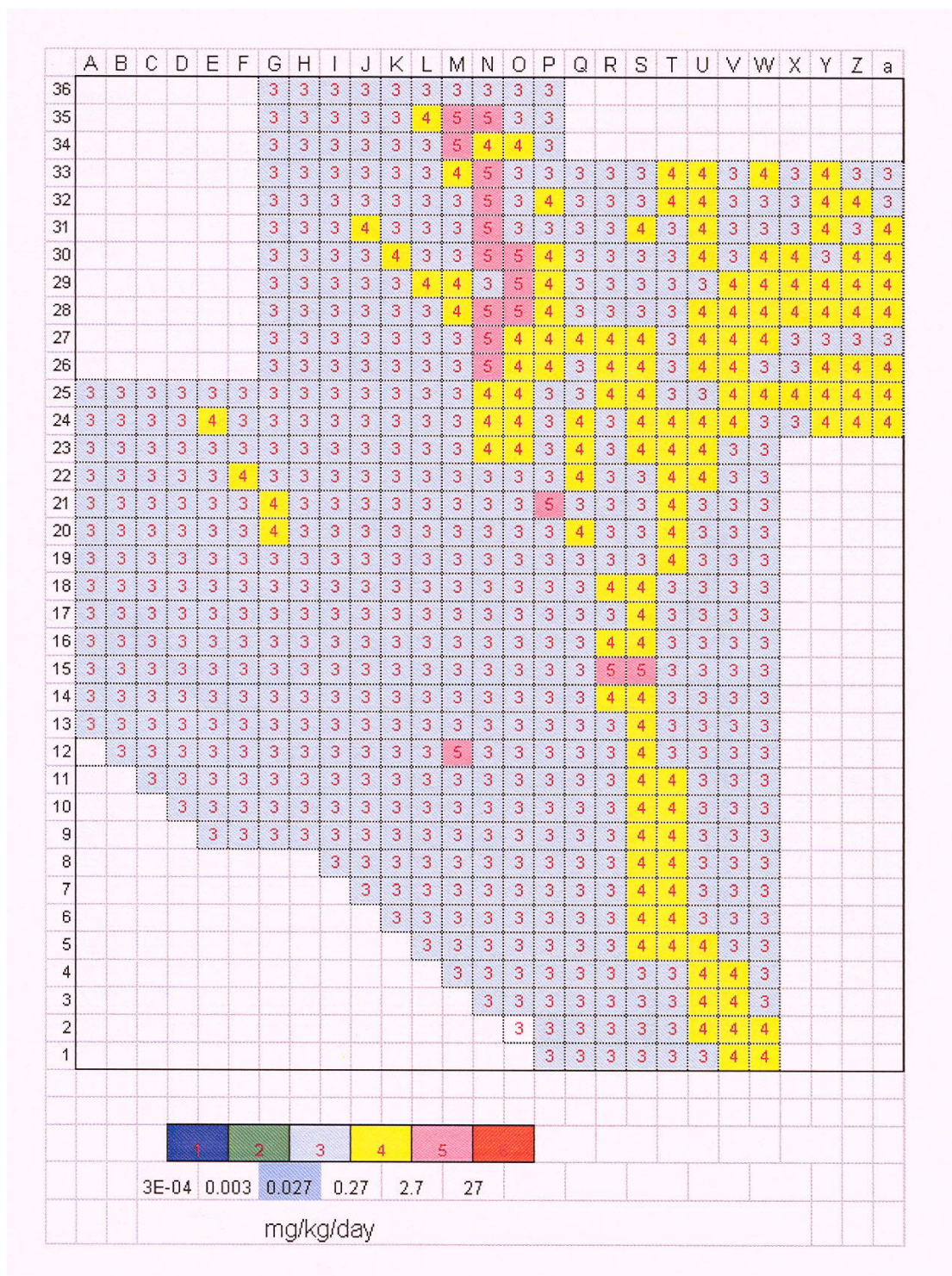




Табела 4



400m Grid Бр.	Вкупен ризик на тешките метали во испитните подрачја						
Тешки метали	As	Cd	Hg	Pb	Zn	Вкупен ризик	
ТДИ (мг/кг/ден)	0.002	0.001	0.00017	0.0035	0.02		
SSA13	5.0E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.6E-02	1.6 E-02	1.1E-01	
SSA14	5.0E-02	3.8E-03	1.1 E-03	4.1 E-02	1.7 E-02	1.1E-01	
SSA15	3.9 E-02	3.5E-03	1.1 E-03	4.2 E-02	1.5 E-02	1.0E-01	
SSA16	3.4E-02	3.5E-03	1.1 E-03	5.7E-02	1.4E-02	1.1E-01	
SSA17	3.1 E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.6 E-02	1.7 E-02	9.6E-02	
SSA18	4.5 E-02	3-3E-03	1.1 E-03	4.1 E-02	2.0E-02	1.1E-01	
SSA19	2.8E-02	3-SE-03	1.1 E-03	3.5 E-02	1.3 E-02	8.1 E-02	
SSA20	4.2E-02	1.9E-04	1.1 E-03	3.0E-02	1.1 E-02	8.5E-02	
SSA21	3.4E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.4E-02	1.2 E-02	9.1 E-02	
SSA22	4.5 E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.0E-02	1.8 E-02	1.0E-01	
SSA23	2.2E-02	1-9E-04	1.1 E-03	3.4E-02	1.3 E-02	7.1 E-02	
SSA24	2.2E-02	1.9E-04	1.1 E-03	5.9E-02	2.1 E-02	1.0E-01	
SSA25	2.3 E-02	3.5E-03	1.1 E-03	5.5E-02	1.9E-02	1.1E-01	
SSB12	9.3 E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.9 E-02	1.6E-02	<b>1.6E-01</b>	
SSB13	1.1 E-01	1.9E-04	1.1 E-03	5.2E-02	1.9E-02	1.8E-01	
SSB14	5.6E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.4E-02	1.6E-02	1.2E-01	
SSB15	3.1 E-02	1.1E-04	1.1 E-03	4.4E-02	2.1 E-02	9.7E-02	
SSB16	2.8 E-02	1.9E-04	1.1 E-03	3.4E-02	1.3E-02	7.6E-02	
SSB17	1.4E-02	1.9E-04	1.1 E-03	5.1 E-02	1.6E-02	3.1 E-02	
SSB18	3.4E-02	1.9E-04	1.1 E-03	3.8 E-02	1.5E-02	8.5E-02	
SSB19	4.2E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.3E-02	1.6E-02	1.0E-01	
SSB20	2.8E-02	1.9E-04	1.1 E-03	3.7E-02	1.7 E-02	8.4E-02	
SSB21	3.4E-02	1.5E-04	1.1 E-03	4.3E-02	1.3E-02	9.0E-02	
SSB22	4.2E-02	1.3E-04	1.1 E-03	3.4E-02	1.5 E-02	9.2E-02	
SSB23	3.4E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.3E-02	1.4E-02	9.1 E-02	
SSB24	2.5E-02	1.9E-04	1.1 E-03	3.4E-02	1.4E-02	7.4E-02	
SSB25	3.1 E-02	1.9E-04	1.1 E-03	3.3E-02	1.3E-02	8.3E-02	
SSC11	2.3E-02	3.3E-03	1.1 E-03	5.5E-02	1.3E-02	1.0E-01	
SSC12	5.6E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.6E-02	1.6 E-02	1.2E-01	
SSC13	3.9E-02	3.8E-03	1.1 E-03	4.3E-02	1.6 E-02	1.0E-01	
SSC14	2.2E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.4E-02	2.6E-02	9.4E-02	
SSC15	5.3 E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.5 E-02	2.1 E-02	<b>1.2E-01</b>	
SSC16	3.4E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.5 E-02	1.9 E-02	9.9E-02	
SSC17	3.6 E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.4E-02	1.7 E-02	9.9E-02	
SSC18	4.2E-02	1.9E-04	1.1 E-03	5.1 E-02	1.7E-02	1.1E-01	
SSC19	3.4E-02	1.9E-04	1.1 E-03	4.5 E-02	1.4E-02	9.4E-02	
SSC20	2.2E-02	1-9E-04	1.1 E-03	5.4E-02	2.0E-02	9.7E-02	
SSC21	7.3 E-02	1.9E-04	1.1 E-03	3.9 E-02	1.7E-02	1.3E-01	



Како што може да се види присуството на тешките метали во почвата е повисока во зоните во кој поминуваат контаминирани водите. Ваквите контаминирани зони можат да се прошират ако се земе во предвид дека водата во голема мера се користи за наводнување на околните полиња.

Високата содржина на тешки метали негативно влијае на квалитетот на почвата, се манифестира преку блокирањето на реакци-

ските способности на хуминските киселини и пореметување на процесот на формирање на хумосен матријал.

Тешките метали во содејство со хумосните материи ги раскинуваат нивните врски со минералниот дел на почвата што доведува до деструкција на почвената структура и делумно губење на хумосот, како и до намалување на антиерозивноста способност на почвата.

Од загадената почва тешките метали навлегуваат и во растенијата како и во земјоделските култури. Голем дел од овие растенија покажуваат висока резистентност на тешките метали, и така успешно опстануваат на вакви метализирани подлоги. Резистентноста на одредени градинарски култури претставува посебна опасност бидејќи се користат за исхрана на човекот.

### ***Стратешки Мастер План за управување со контаминирани почви***

Крајната цел на Студијата за развој на капацитетите за управување со загадувањето на почвите поврзано со рударството во Република Македонија е да развие Стратешки Мастер План за управување со контаминирани почви (контаминација особено поврзано со рударството) кој ќе води кон унапредување на животната средина и намалување на негативното влијание на здравјето на популацијата во Македонија, како и да развие капацитет во релевантните министерства и институции во Македонија за имплементација на Мастер Планот. Мастер Планот ќе ги земе во предвид лекциите научени од деталниот пилот проект за мониторинг на почвените контаминации во Пробиштип и околината.

Пилот проектот во Пробиштип се изведува од јуни 2006 до јули 2007. Првичните резултати од испитувањата на почвите на мрежи од 400м од следните тешки метали: Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Cd, Hg, Zn, Pb, се завршени од студискиот тим на JICA и релевантни истражни и научно-наставни институции. Наредниот чекор е да се приближи мострирањето на подрачја кои би се покажале контаминирани, особено со развивање на мрежите од 200м, 100м или 50м.

Финалните резултати од пилот проектот ќе овозможат идентификација на граница помеѓу контаминираните и неконтаминираните области, а исто така да се развијат и имплементираат акции за намалување на потенцијалната експозиција на заедницата. Важен аспект во иднина ќе биде силна комуникација со локалната заедница.

### ***Статистичка анализа на резултатите од хемиската анализа на примероците од почва***



## Метод

### Поединечна анализа на елементите

Статистички вредности: максимална вредност, минимална вредност, средна вредност и стандардна девијација,

Метод EDA (*Exploration Data Analysis*): медијан, вискер и фенс вредности  
Хистограм-Крива на кумулативни фреквенции, мапа на површините со висока концентрација;

Праг на аномалија

### Мултиваријантна анализа

Коефициент на корелација, групна анализа, анализа на факторите

Почвени примероци од мрежата од 400м

### Моноваријантна анализа

Табела 5. Статистички вредности на примероците од мрежата од 400м

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Below detection limit (%)	0.9	45.1	-	-	-	99.7	0.1	-	-	-
Maximum Value	740	46	36	420	670	0.23	280	21,000	10,000	58,000
Minimum Value	<1	<0.1	6.0	1.3	6.0	<0.1	<1	16	12	220
Mean Value (b)*1	16	0.4	19	32	31	0.05	19	82	130	1,300
Standard Deviation (log)	0.507	0.441	0.095	0.303	0.277	-	0.375	0.468	0.376	0.281
b + 2 S.D.*2	162	3.0	29.4	131	110	-	108	704	721	4,690
Median (EDA*3)	14	0.25	19.1	30.7	27	-	16.1	56.7	95.2	1,130
Upper Whisker (EDA)	36.9	1.0	23.1	57	48	-	38.5	120	158	1,490
Upper Fence (EDA)	209	0.25	35.3	166	112	-	128	286	276	2,290
Threshold Value	209	3.0	29	166	112	-	128	286	276	2,290
Above Threshold Value *4	18	51	7	6	33	-	21	79	88	60

\*1:geometric mean, \*2: background value + 2x standard deviation, \*3:EDA Exploration Data Analysis (Kurzl, 1988)

\*4 Number of samples above threshold value

Табела 6. вредности на подлогата

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Background value	16	0.4	19	32	31	-	19	81	130	1,300
Average soil*	6	0.35	8	70	30	0.06	50	35	90	1,000
B.G Con.of Holland **	29	0.8	9	100	36	0.3	35	85	140	-

\*1 : After Bowen: Environmental Chemistry of the Elements

\*2: National background concentration of Holland

### Споредба на вредностите на подлогата

Сг и Ni се со ниска концентрација.

As, Co, Pb и Zп се со малку повисока концентрација

### Региони од испитуваното подрачје каде се забележани високи концентрации на тешки метали

- Висока концентрација на Cd, Cu, Pb, Zn и Mn се појавува во Пробиштип и околината, вклучувајќи го на делот кој припаѓа на рудникот Злетово, како и јаловиштата, а исто така и по течението на Киселичка Река и

- долниот дел од Злетовска Река, каде што всушност и се случило излевањето на јаловишниот материјал
- Висока концентрација на Pb и Zn се појавува по течението на реката Коритница, која доаѓа од правецот на рудникот Злетово, како и погорниот тек на Злетовска Река, по влевањето на Коритница.
  - Висока концентрација на Cr и Ni се појавува во помали региони во северозападниот и североисточниот дел од испитуваната површина и во поголема област во југоисточниот дел, главно насадена со пченица.
  - Високи концентрации на As се појавуваат во регионот југоисточно од Пробиштип. Високи концентрации на As, Cd, Pb и Zn се појавуваат во североисточниот дел на испитуваната површина.

### Мултиваријантна анализа

#### (1) Коефициент на корелација

Постојат две групи на метали кои се тесно поврзани со висок коефициент на корелација.

- Cd-Cu-Pb,-Zn-Mn
- Ni-Cr-(Co)

Табела 7. Коефициент на корелација

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
As	1.000								
Cd	0.224	1.000							
Co	-0.057	-0.033	1.000						
Cr	-0.081	-0.030	0.444	1.000					
Cu	0.338	0.624	-0.042	-0.132	1.000				
Ni	-0.101	-0.125	0.439	0.823	-0.138	1.000			
Pb	0.371	0.787	-0.126	-0.108	0.754	-0.233	1.000		
Zn	0.293	0.828	-0.046	-0.099	0.728	-0.216	0.897	1.000	
Mn	0.262	0.748	0.066	-0.046	0.716	-0.140	0.804	0.855	1.000

very good correlation, good correlation

#### (2) Групна анализа

Тешките метали се јасно класифицирани во две групи со нагласена поврзаност, како што е прикажано подолу.

Група 1. Pb-Zn-Mn-Cd-Cu-As

Група 2. Cr-Ni-Co

#### (3) Анализа на фактори

Со оваа анализа се определени четири фактори:

Фактор 1: Cd-Cu-Pb-Zn-Mn (позитивен)

Фактор 2: (Co)-Cr-Ni (негативен)

Фактор 3: As (позитивен)

Фактор 4: Co (негативен)

Табела 8. Резултати од анализата на факторите

Elements	Factor Loading (Varimax Rotation)						Communi- nality
	Factor1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	
As	0.215	0.051	0.567	0.023	-0.018	0.000	0.371
Cd	0.876	0.007	0.062	0.054	0.085	0.218	0.829
Co	0.002	-0.428	-0.043	-0.508	0.000	-0.003	0.444
Cr	-0.016	-0.902	-0.046	-0.105	0.099	-0.034	0.837
Cu	0.732	0.071	0.303	0.004	-0.353	-0.021	0.757
Ni	-0.130	-0.892	-0.048	-0.113	-0.084	0.041	0.836
Pb	0.886	0.084	0.302	0.151	-0.001	-0.070	0.910
Zn	0.935	0.090	0.158	0.011	0.031	-0.034	0.910
Mn	0.888	0.046	0.124	-0.179	-0.070	-0.100	0.853
F.C. (%)	57.0	27.1	8.3	5.1	2.3	1.0	-

F.C.: Factor Contribution

(a) Зголеменото присуство на тешките метали во почвата во дадени површини најкарактеристично се одликува преку Факторот 1, посебно преку Pb, Zn и Mn. Површините со висока концентрација на овие елементи, заедно со Cd и Cu, се наоѓаат во Пробиштип, јаловиштата и нивната околина, по течението на Киселичка Река и подолниот тек на Злетовска Река, по вливањето на Киселичка Река. По нивниот тек лесно се следи линијата по која се движел јаловишниот материјал.

(b) Површини со висока концентрација на Pb и Zn се забележани по течението на реката Коритница горниот дел од течението на Злетовска Река пред влевањето на Киселичка Река. Причините за ова треба да се бараат во рударските активности во рудникот Злетово.

(c) (d) (e) Овие површини содржат повисоки концентрации на тешки метали најверојатно поради природна контаминација. Во североисточниот дел, во близината на село Злетово, постои висока концентрација на Pb, Zn и As, As е високо концентриран во регионот југоисточно од Пробиштип, а Ni во северозападниот и југозападниот дел од испитуваната површина.

### Почвени примероци од од мрежата 200м

Земањето на мостри од мрежата на 200м се врши во оние региони каде што има високи вредности на Факторот 1, и поединечно на Pb, Zn, As и Cu, воглавно по течението на Киселичка и Злетовска Река каде и што се очекуваше загадување на почвата површно од рударските активности, а со цел поточно да се определи загадената површина во однос на онаа која што беше определена со испитувањата со мрежата од 400м.

## Моноваријантна анализа

Табела 9



580 Samples										
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Below detection limit (%)	-	35.7	-	-	-	89.1	0.01	-	-	-
Maximum Value	1,500	35	39	450	290	0.48	290	9,500	6,500	15,000
Minimum Value	0.37	<0.1	6.9	4.3	5.8	<0.1	<1	19	36	8.3
Mean Value (b)*1	29	0.29	19	28	49	0.06	15	155	214	1751
Standard Deviation (log)	0.454	0.925	0.085	0.266	0.243	0.14	0.332	0.532	0.445	0.365
b + 2 S.D.*2	238	20.5	27.6	94.3	151	0.11	70.6	1,800	1,660	9,420
Median (EDA*3)	27.6	0.32	19.0	29.5	46.9	-	15.1	94.6	142	1,410
Upper Whisker (EDA)	72.6	3.47	21.8	43.3	85.3	-	24.1	626	721	3,510
Upper Fence (EDA)	405	1,430	27.9	125	240	-	56.6	8,720	4,580	6,940
Threshold Value 200m grid	<b>238</b>	<b>3.47</b>	<b>28</b>	<b>125</b>	<b>151</b>	-	<b>56.6</b>	<b>1,800</b>	<b>1,660</b>	<b>6,940</b>
Above Threshold Value *4	12	108	6	13	15	-	17	20	19	53
Threshold Value 400m grid	<b>209</b>	<b>3.0</b>	<b>29</b>	<b>166</b>	<b>112</b>	-	<b>128</b>	<b>286</b>	<b>276</b>	<b>2,290</b>
Above Threshold Value *4(200m grid)	20	120	4	6	49	-	6	170	188	146
Above Threshold Value *4 (400m grids)	18	51	7	6	33	-	21	79	88	60

\*1:geometric mean, \*2: background value + 2x standard deviation, \*3:EDA Exploration Data Analysis (Kurzl, 1988)  
\*4 Number of samples above threshold value

### Споредба на вредностите на подлогата

-Cr и Ni се со ниски концентрации.

-As, Co, Pb, Zn и Mn се со нешто повисока концентрација.

### Распоред на концентрацијата на тешки метали.

- Високите концентрации на Cd, Cu, Pb, Zn и Mn се пронајдени по течението на Киселичка Река низводно од јаловишната брана и во подолниот тек на Злетовска Река.
- Високи концентрации на Pb и Zn се појавуваат по течението на реката Коритница и во Злетовска Река по вливањето на Коритница.
- Повисоки концентрации на Cr и Ni се забележуваат во близината на селото Злетово.
- Концентрации на Pb и Zn се појавуваат во североиточниот дел од испитуваната површина.
- Делови од мрежата со повисока концентрација на As се забележуваат јужно од Пробиштип помеѓу Киселичка Река и Злетовска Река.

### Мултиваријантна анализа

(1) Коефициент на корелација

Постојат две групи на тешки метали кои се тесно поврзани со коефициентот на корелација:

Cd-Cu-Pb,-Zn-Mn

Ni-Cr-(Co)

Табела 10

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
As	1.000								
Cd	-0.304	1.000							
Co	0.210	-0.118	1.000						
Cr	-0.052	0.107	<b>0.425</b>	1.000					
Cu	0.180	<b>0.471</b>	0.052	-0.058	1.000				
Ni	-0.056	-0.005	0.346	<b>0.725</b>	-0.089	1.000			
Pb	-0.031	<b>0.783</b>	-0.021	0.109	<b>0.681</b>	-0.039	1.000		
Zn	-0.060	<b>0.826</b>	-0.010	0.141	<b>0.678</b>	-0.005	<b>0.922</b>	1.000	
Mn	0.071	<b>0.602</b>	0.103	0.108	<b>0.596</b>	0.301	<b>0.715</b>	<b>0.726</b>	1.000

very good correlation, good correlation

(2) Групна анализа

Тешките метали се јасно класифицирани во две групи со нагласена поврзаност, како што е прикажано подолу.

Група 1. Pb-Zn-Mn-Cd-Cu

## Група 2. Cr-Ni-Co-As

### (3) Анализа на фактори

Со оваа анализа се определени три фактори

Фактор 1: Cd-Cu-Pb-Zn-Mn (позитивен)

Фактор 2: Co-Cr-Ni (позитивен)

Фактор 3: -As, (+Cd)

Табела 11

Elements	Factor Loading (Varimax Rotation)				Communality.
	1	2	3	4	
As	-0.012	-0.007	<b>-0.585</b>	0.016	0.343
Cd	<b>0.812</b>	0.011	0.432	-0.022	0.847
Co	0.002	<b>0.517</b>	-0.359	-0.105	0.407
Cr	0.070	<b>0.861</b>	0.089	-0.101	0.765
Cu	<b>0.745</b>	-0.095	-0.316	0.050	0.666
Ni	-0.015	<b>0.815</b>	0.065	0.331	0.778
Pb	<b>0.953</b>	0.011	0.046	-0.071	0.915
Zn	<b>0.960</b>	0.047	0.092	-0.062	0.936
Mn	<b>0.767</b>	0.175	-0.094	0.378	0.772
F.C. (%)	58.2	27.4	12.6	4.6	-

F.C.: Factor Contribution

Резултатите од испитувањата по мрежа од 200м го покажуваат подеталниот распоред на деловите од мрежата каде има повисока концентрација на тешки метали, со што се стеснува површината каде што постои висока концентрација на тешки метали.

а) Ова се согледува од распоредот на делови од мрежата кај кои Факторот 1 е висок во делот по течението на Киселичка Река и уште појасно во подолниот тек на Злетовска Река по вливањето на Киселичка Река. Овие површини всушност се површините каде што бил излеан јаловишниот материјал.

б) Ова најверојатно се должи на рударските активности во рудникот Злетово.

в.) г.) д.): Овие концентрации се припишуваат на природната загаденост, односно од геолошкиот состав на дадениот регион, поради тоа што во тој регион не постои човечка активност со која би се загадила почвата со тешки метали

### ***Поврзаност помеѓу почвите и земјоделските култури***

Заради проценка на еколошки ризик од почвено загадување поврзано со рударството, земени се примероци од културите за хемиски анализи.

#### 1. Резултати од содржинските анализи

Мострирањето на 84 примероци од пченица, 16 примероци пченка и 4 примероци ориз е завршено и сумарните резултати се прикажани во Табела ?? и на слика , Деталните резултатите од содржинските анализи на пченица и пченка се прикажани во табелите.

Табела 12. Статистички резултати од испитувањата на културите

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
Максимум	0.94	0.039	0.85	1.7	4.3	23	47	3.8	91	44
Минимум	<0.25	<0.005	<0.05	<0.05	1.3	<0.4	<0.25	<0.05	31	32
Средна вредност	0.24	0.003	0.14	0.37	2.34	1.35	2.91	0.59	47.1	38.5
Стандардна девијација	0.2	0.007	0.17	0.29	0.64	3.24	9.17	0.88	11.7	2.3
СВ + СД	0.44	0.01	0.31	0.67	2.98	4.59	12.1	1.47	58.8	40.8
Број на примероци кои надминуваат	16	6	11	9	11	9	5	7	13	9
СВ + 2СД	0.64	0.016	0.48	0.96	3.62	7.83	21.2	2.35	70.5	43.1
Број на примероци кои надминуваат	5	4	2	3	1	1	5	2	2	0
СВ + 3СД	0.84	0.023	0.65	1.25	4.26	11.07	30.4	3.23	82.2	45.4
Број на примероци кои надминуваат	1	2	2	1	0	1	5	1	1	0

2. Споредба со максимално дозволените концентрации на тешки метали во храната за Македонија Споредбата со МДК за тешки метали ао Македонија е прикажана во табелите. Стандардите за As и Pb се превземени од Службен весник 118/2005, стр. 251. Стандардите за As и Hg се превземени од Службен весник на СФРЈ бр. 5/1992

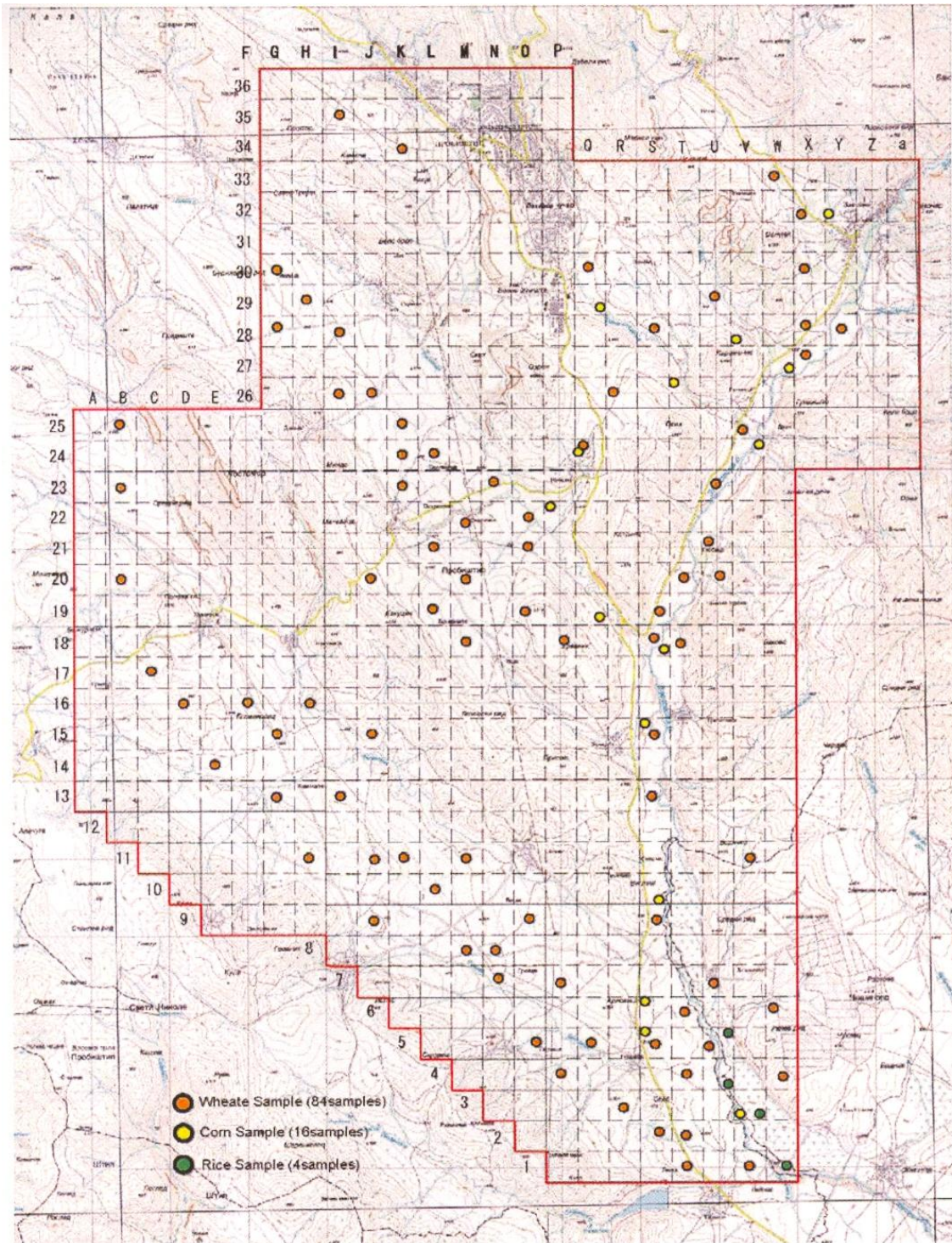
Содржински концентрации на Кадмиумот во културите се пониски од стандардот (0.2 мг/кг)

Содржински концентрации на Оловото во 52 од примероците на пченица (62%) и 1 примерок на пченка го надминува стандардот (0.2 мг/кг)

Содржински концентрации на Живата (Hg) во културите се пониски од стандардот (50 µг/кг)

Содржински концентрации на Арсенот во културите се пониски од стандардот (1 мг/кг)

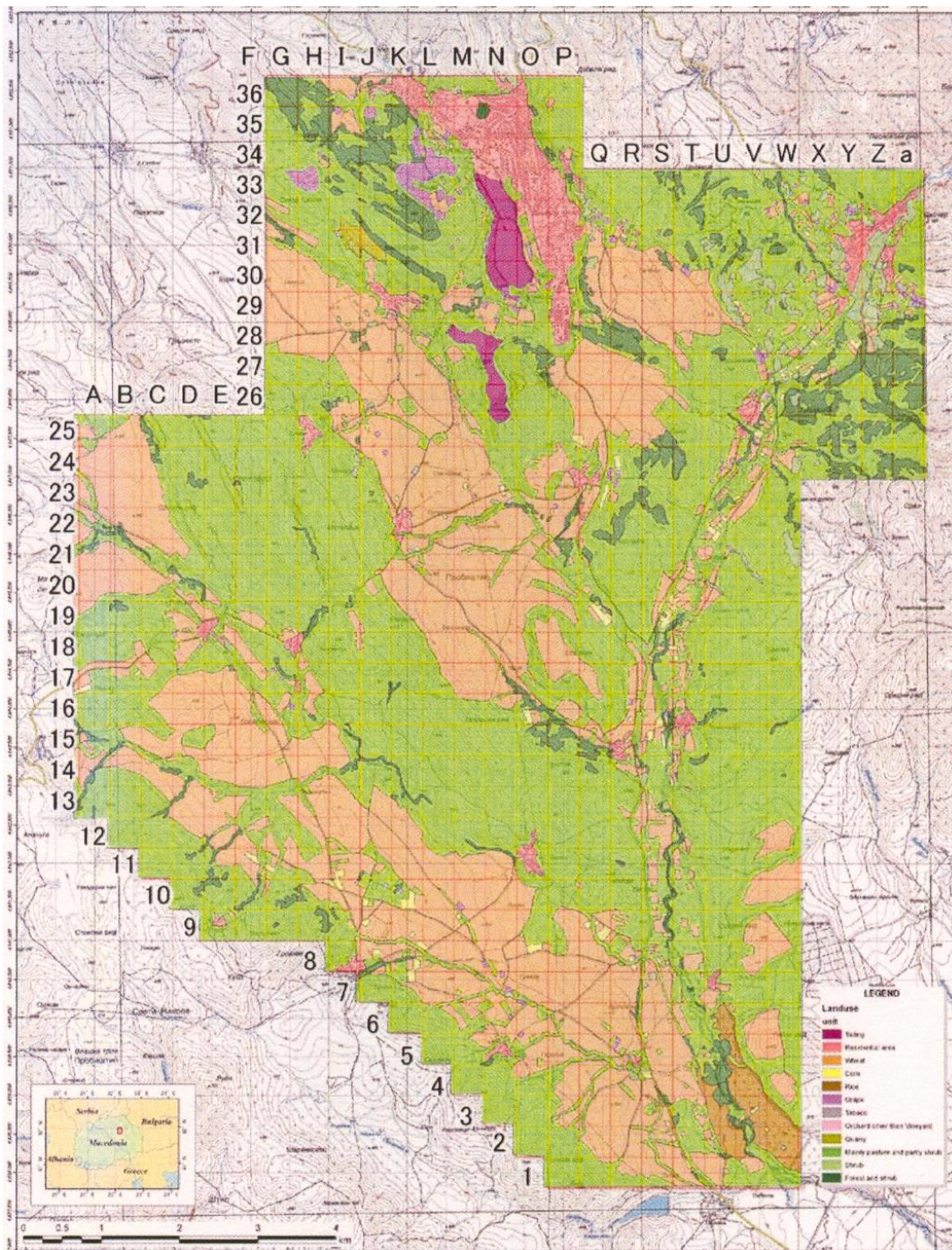




0 2km

Слика 2, Локацијана полињата за анализа на културите





Слика 3, Мапа на употреба на земјиште и дистрибуција на културите (Пченица, пченка и ориз)



No.	Тешки метали	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
		Локација	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	МДК *1	1	0.2	-	-	-	50	-	0.2	-	-
1	WH- B-20	<0.25	<0.005	<0.05	0.20	2.2	<0.4	<0.25	0.18	37	36
2	WH- B-23	<0.25	<0.005	0.23	0.51	2.5	<0.4	<0.25	0.22	51	36
3	WH- B-25	<0.25	<0.005	0.35	0.99	2.9	<0.4	<0.25	0.38	50	37
4	WH- C-17	<0.25	<0.005	0.11	0.42	1.5	<0.4	0.42	0.24	46	40
5	WH- D-16	<0.25	<0.005	<0.05	0.33	2.8	<0.4	<0.25	0.21	40	40
6	WH- E-14	<0.25	<0.005	<0.05	0.13	2.4	<0.4	0.88	0.13	41	39
7	WH- F-16	<0.25	<0.005	0.39	<0.05	2.7	10	0.51	<0.05	57	32
8	WH- G-13	<0.25	<0.005	0.10	0.37	1.6	<0.4	0.29	1.0	48	43
9	WH- G-15	<0.25	<0.005	<0.05	<0.05	2.7	<0.4	<0.25	0.32	47	39
10	WH- G-28	0.67	<0.005	0.17	0.35	2.2	<0.4	0.53	0.79	40	37
11	WH- G-30	0.49	<0.005	0.19	0.60	1.9	<0.4	0.53	0.73	33	39
12	WH- H-11	<0.25	<0.005	0.15	0.20	1.6	<0.4	0.28	0.15	40	41
13	WH- H-16	<0.25	0.006	0.13	0.25	2.0	<0.4	0.35	0.36	39	42
14	WH- H-29	<0.25	<0.005	0.17	0.31	2.4	<0.4	0.41	0.31	40	38
15	WH- I-13	<0.25	<0.005	0.09	0.31	4.0	6.7	0.49	0.14	48	34
16	WH- I-26	0.28	0.007	<0.05	0.41	3.9	6.1	0.32	0.28	45	35
17	WH- I-28	<0.25	0.005	<0.05	0.40	3.5	<0.4	0.38	0.19	43	36
18	WH- I-35	<0.25	<0.005	<0.05	<0.05	2.3	<0.4	<0.25	<0.05	39	35
19	WH- J-9	0.61	<0.005	0.09	0.71	2.1	<0.4	0.48	0.58	45	38
20	WH- J-11	0.65	<0.005	0.14	0.28	1.9	<0.4	0.58	0.15	39	38
21	WH- J-15	0.26	<0.005	0.14	1.0	1.6	<0.4	<0.25	<0.05	40	39
22	WH- J-20	0.71	0.007	0.21	0.23	3.4	<0.4	33	0.74	68	40
23	WH- J-26	<0.25	<0.005	0.83	0.13	1.4	<0.4	47	1.2	70	40
24	WH- K-11	0.27	<0.005	0.29	0.29	1.4	23	0.72	0.16	33	39
25	WH- K-23	<0.25	<0.005	0.26	0.19	1.8	<0.4	0.61	1.5	30	40
26	WH- K-24	0.33	0.006	0.31	0.52	1.8	4.8	1.6	1.3	39	39
27	WH- K-25	<0.25	<0.005	0.28	0.63	2.0	5.4	0.94	<0.05	40	37
28	WH- K-34	<0.25	<0.005	0.09	1.0	2.2	5.3	0.31	<0.05	41	41
29	WH- L-10	0.38	<0.005	<0.05	<0.05	2.2	<0.4	<0.25	<0.05	52	34
30	WH- L-19	<0.25	<0.005	<0.05	0.22	2.0	<0.4	0.96	<0.05	40	35
31	WH- L-21	<0.25	0.007	<0.05	0.25	2.3	<0.4	0.77	0.07	43	33
32	WH- L-24	<0.25	<0.005	0.08	0.24	2.5	<0.4	0.33	0.25	57	35
33	WH- M-8	0.29	0.006	<0.05	0.13	1.5	<0.4	<0.25	0.32	36	38
34	WH- M-11	<0.25	<0.005	<0.05	0.076	1.0	<0.4	<0.25	1.9	33	38
35	WH- M-18	<0.25	<0.005	<0.05	0.38	1.8	<0.4	0.53	<0.05	40	40
36	WH- M-20	<0.25	<0.005	0.19	0.63	2.4	<0.4	0.31	<0.05	41	44
37	WH- M-22	<0.25	<0.005	0.18	0.62	1.8	<0.4	0.46	0.2	39	43
38	WH- N-7	0.28	<0.005	0.19	0.39	2.4	<0.4	0.59	0.17	40	42
39	WH- N-8	0.29	<0.005	0.21	0.33	2.4	<0.4	0.73	0.18	42	41
40	WH- N-23	0.41	<0.005	<0.05	0.19	2.3	<0.4	<0.25	<0.05	46	42
41	WH- O-5	0.37	<0.005	<0.05	0.13	1.8	<0.4	<0.25	<0.05	31	39
42	WH- O-9	0.43	<0.005	<0.05	0.20	2.2	<0.4	0.5	<0.05	36	38
43	WH- O-19	0.59	0.006	<0.05	0.38	2.4	6.2	1.3	<0.05	38	39
44	WH- O-21	0.57	<0.005	<0.05	0.40	2.5	4.1	1.2	<0.05	39	40
45	WH- O-22	0.37	<0.005	<0.05	0.59	2.5	<0.4	0.27	<0.05	38	42

\*1: Cd и Pb: МДК за храна, Службен весник 118/2005, стр. 251  
Hg и As: МДК за храна, Службен весник на СФРЈ бр. 5/1992

Табела 13 Содржина на тешките метали во култури – Пченица (1)



No.	Тешки метали		As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
	Локација		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	МДК *1		1	0.2	-	-		50	-	0.2	-	-
46	WH- P-4	<0.25	<0.005	<0.05	<0.05	3.2	<0.4	<0.25	<0.05	32	40	
47	WH- P-7	<0.25	<0.005	0.13	0.35	1.3	<0.4	0.93	<0.05	35	40	
48	WH- P-18	<0.25	<0.005	0.08	0.42	2.7	<0.4	0.59	0.29	37	40	
49	WH- Q-5	<0.25	<0.005	0.44	0.79	2.7	<0.4	3.1	<0.05	64	40	
50	WH- Q-24	0.28	<0.005	0.31	0.61	2.8	4.9	2.0	0.21	58	37	
51	WH- Q-30	0.31	<0.005	0.35	0.72	2.9	4.4	2.4	0.19	55	37	
52	WH- R-3	<0.25	0.016	0.20	0.56	2.8	<0.4	42	<0.05	80	38	
53	WH- R-26	<0.25	0.008	0.35	0.59	3.1	5.2	3.6	0.84	78	37	
54	WH- S-2	<0.25	<0.005	<0.05	0.63	3.7	<0.4	<0.25	<0.05	40	40	
55	WH- S-5	<0.25	0.009	0.18	<0.05	2.0	5.5	<0.25	<0.05	61	38	
56	WH- S-9	<0.25	<0.005	<0.05	0.50	2.9	<0.4	<0.25	<0.05	63	41	
57	WH- S-13	<0.25	0.006	<0.05	0.57	2.7	4.3	0.93	0.37	60	40	
58	WH- S-15	0.46	0.008	<0.05	0.48	2.6	<0.4	2.2	0.28	58	39	
59	WH- S-18	0.58	0.009	0.17	0.39	2.1	<0.4	3.3	<0.05	46	36	
60	WH- S-19	0.49	<0.005	<0.05	0.35	1.9	<0.4	0.28	<0.05	43	35	
61	WH- S-28	0.39	0.006	<0.05	0.36	2.3	5.5	0.98	0.19	38	38	
62	WH- T-1	0.31	<0.005	<0.05	<0.05	1.8	<0.4	<0.25	<0.05	37	40	
63	WH- T-2	0.46	<0.005	<0.05	0.19	3.1	<0.4	<0.25	<0.05	38	40	
64	WH- T-4	<0.25	<0.005	<0.05	0.081	1.7	<0.4	<0.25	<0.05	58	39	
65	WH- T-6	0.28	0.007	0.06	0.20	1.9	5.2	<0.25	<0.05	50	40	
66	WH- T-18	0.66	0.011	0.09	0.21	3.2	<0.4	2.3	<0.05	62	42	
67	WH- T-20	0.30	0.039	0.34	<0.05	4.3	<0.4	<0.25	0.76	64	37	
68	WH- U-5	0.56	<0.005	0.24	0.15	2.4	<0.4	1.4	<0.05	55	39	
69	WH- U-7	<0.25	0.014	0.15	0.30	2.3	<0.4	<0.25	<0.05	48	37	
70	WH- U-20	<0.25	0.008	0.32	0.74	2.1	<0.4	1.9	<0.05	43	38	
71	WH- U-21	<0.25	0.007	0.35	0.81	2.4	<0.4	1.1	<0.05	42	38	
72	WH- U23/I	<0.25	0.022	0.85	1.7	2.1	<0.4	0.34	<0.05	41	39	
73	WH- U-29	<0.25	<0.005	0.17	<0.05	2.5	<0.4	39	<0.05	60	38	
74	WH- V-1	<0.25	0.006	<0.05	<0.05	2.2	<0.4	<0.25	<0.05	60	37	
75	WH- V-11	<0.25	<0.005	0.07	0.69	2.0	<0.4	0.33	<0.05	41	40	
76	WH- V-25	<0.25	<0.005	0.32	0.65	3.0	<0.4	0.48	<0.05	91	40	
77	WH- W-4	<0.25	<0.005	<0.05	<0.05	2.1	<0.4	<0.25	1.1	42	39	
78	WH- W-6	<0.25	<0.005	0.44	0.54	2.6	<0.4	32	0.89	50	37	
79	WH- W-33	<0.25	<0.005	<0.05	0.44	3.0	<0.4	<0.25	0.85	55	38	
80	WH- X-27	<0.25	0.008	0.28	0.68	2.0	<0.4	0.61	<0.05	56	38	
81	WH- X-28	0.44	<0.005	0.26	<0.05	1.5	<0.4	<0.25	<0.05	51	39	
82	WH- X-30	<0.25	<0.005	0.22	0.10	1.5	<0.4	0.45	<0.05	52	38	
83	WH- X-32	0.94	<0.005	0.19	0.30	1.5	<0.4	0.32	1.3	41	38	
84	WH- Y-28	0.56	0.031	<0.05	0.21	3.2	<0.4	1.1	<0.05	55	37	

\*1: Cd и Pb: МДК за храна, Службен весник 118/2005, стр. 251  
Hg и As: МДК за храна, Службен весник на СФРЈ бр. 5/1992

Табела 14 Содржина на тешките метали во култури – Пченица (2)

No.	Тешки метали Локација	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg		mg/kg	mg/kg	mg/kg
		МДК *1	1	0.2	-	-		50	-	0.2	-
1	CS- P22-2	<0.25	<0.005	<0.05	0.14	2.6	<0.4	<0.25	0.19	23	40
2	CS- Q19-4	<0.25	<0.005	0.18	0.21	2.8	<0.4	0.89	0.26	18	40
3	CS- Q24-2	<0.25	<0.005	0.24	0.16	3.0	<0.4	0.58	0.31	21	21
4	CS- Q29-4	<0.25	<0.005	0.21	0.20	3.1	<0.4	0.62	0.28	23	21
5	CS- S05-2	<0.25	<0.005	<0.05	0.19	2.2	<0.4	0.41	0.14	24	19
6	CS- S06-2	<0.25	<0.005	<0.05	0.20	2.4	<0.4	0.55	0.17	23	19
7	CS- S10-4	<0.25	<0.005	<0.05	0.18	2.6	<0.4	0.39	0.23	25	21
8	CS- S15-2	<0.25	0.006	<0.05	0.15	3.0	4.9	0.42	0.31	25	20
9	CS- S18-4	<0.25	0.008	<0.05	0.16	3.0	<0.4	0.49	0.24	22	22
10	CS- T26-3	<0.25	0.007	0.21	0.097	2.2	<0.4	<0.25	<0.05	20	22
11	CS- U21-1	<0.25	0.009	<0.05	0.14	3.2	<0.4	0.61	<0.05	21	20
12	CS- V03-1	<0.25	<0.005	<0.05	0.21	3.1	<0.4	0.93	<0.05	25	21
13	CS- V24-3	<0.25	<0.005	<0.05	0.27	2.8	<0.4	1.1	<0.05	24	21
14	CS- V28-1	<0.25	<0.005	0.26	0.25	2.6	<0.4	0.85	<0.05	25	20
15	CS- W27-4	<0.25	<0.005	<0.05	0.23	3.2	<0.4	1.1	0.31	21	21
16	CS- Y32-1	<0.25	<0.005	<0.05	0.28	4.2	<0.4	0.87	0.37	22	20

\*1: Cd и Pb: МДК за храна, Службен весник 118/2005, стр. 251

Hg и As: МДК за храна, Службен весник на СФРЈ бр. 5/1992

Табела 15 Содржина на тешките метали во култури - Пченка

No.	Тешки метали Локација	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
		МДК *1	1	0.2	-	-		50	-	0.2	-
1	RS U4-4	0.38	0.12	0.63	0.18	6.3	<0.4	0.85	0.32	28	22
2	RS V3-2	0.42	0.16	0.72	0.25	3.6	<0.4	0.91	0.25	37	24
3	RS V3-4	0.33	0.14	0.54	0.16	5.3	<0.4	0.72	0.18	29	26
4	RS W1-3	0.35	0.11	0.51	0.21	4.2	<0.4	0.81	0.26	23	22

Табела 16 Содржина на тешките метали во култури - Ориз

## Размислување

### А. Корелација помеѓу тешките метали и културите

Коефициентите на корелација помеѓу тешките метали и културите се прикажани во следните табели. Корелацијата помеѓу тешките метали и содржините на културите е екстремно ниска. Од друга страна, коефициентите помеѓу содржините на тешки метали и анализите на растворливост за соодветните полиња од 400м мрежа покажуваат две групи, Cu-Cd-Pb-Zn-Mn и Cr-Co-Ni.

Б. Корелација на секој метал помеѓу содржинската вредност во културите, содржинската и растворливата концентрација на метали во почви. Овие коефициенти се прикажани во табелите.

Коефициентите на корелација помеѓу содржините на тешките метали во културите и почвите се многу ниски.

Навистина е тешко да се најде било каква релација помеѓу содржините на тешките метали во културите и почвите.

Иако коефициентите на корелација за секој тежок метал во културите е низок, Pb и Zn имаат релативно висока корелација.



Коефициентите на корелација за секој тежок метал во културите е низок, Zn и Mn имаат висока корелација.

Табела 17 Коефициент на корелација помеѓу содржините на тешките метали во културите

Heavy metals	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
As										
Cd	0.103									
Co	-0.137	0.210								
Cr	-0.120	0.076	<b>0.436</b>							
Cu	0.002	0.356	-0.064	0.076						
Hg	-0.004	-0.044	0.116	0.017	0.020					
Ni	-0.025	0.064	0.386	-0.057	0.060	-0.083				
Pb	0.145	0.063	0.292	-0.189	-0.321	-0.166	0.282			
Zn	-0.085	0.285	0.326	0.025	0.373	-0.031	<b>0.437</b>	0.042		
Mn	0.015	-0.130	-0.014	0.160	-0.195	-0.169	0.009	0.140	-0.109	

Cr - Co  
Zn - Ni

Табела 18 Коефициент на корелација помеѓу содржините на тешките метали во почвите, 400м

Heavy metals	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
As										
Cd	0.320									
Co	-0.004	-0.095								
Cr	0.007	-0.120	<b>0.595</b>							
Cu	0.299	<b>0.817</b>	-0.061	-0.166						
Hg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
Ni	-0.117	-0.171	<b>0.628</b>	<b>0.922</b>	-0.175	0.000				
Pb	0.359	<b>0.957</b>	-0.095	-0.175	<b>0.825</b>	0.000	-0.213			
Zn	0.332	<b>0.971</b>	-0.099	-0.166	<b>0.821</b>	0.000	-0.205	<b>0.989</b>		
Mn	0.341	<b>0.939</b>	-0.075	-0.124	<b>0.785</b>	0.000	-0.139	<b>0.963</b>	<b>0.974</b>	

Cu - Cd - Pb - Zn - Mn  
Cr - Co - Ni

Heavy metals	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
As										
Cd	-0.006									
Co	0.072	0.266								
Cr	0.048	0.021	<b>0.614</b>							
Cu	-0.347	-0.054	0.166	0.183						
Hg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
Ni	-0.065	-0.010	<b>0.519</b>	<b>0.955</b>	0.383	0.000				
Pb	<b>0.920</b>	-0.211	-0.165	-0.120	-0.332	0.000	-0.182			
Zn	-0.088	-0.115	0.069	<b>0.789</b>	0.198	0.000	<b>0.823</b>	-0.081		
Mn	0.288	0.068	0.306	<b>0.688</b>	-0.061	0.000	<b>0.607</b>	0.217	<b>0.550</b>	

As - Pb  
Cr - Co - Ni - (Zn - Mn)

Табела 19 Коефициент на корелација помеѓу растворливите содржини на тешките метали во почвите, 400м

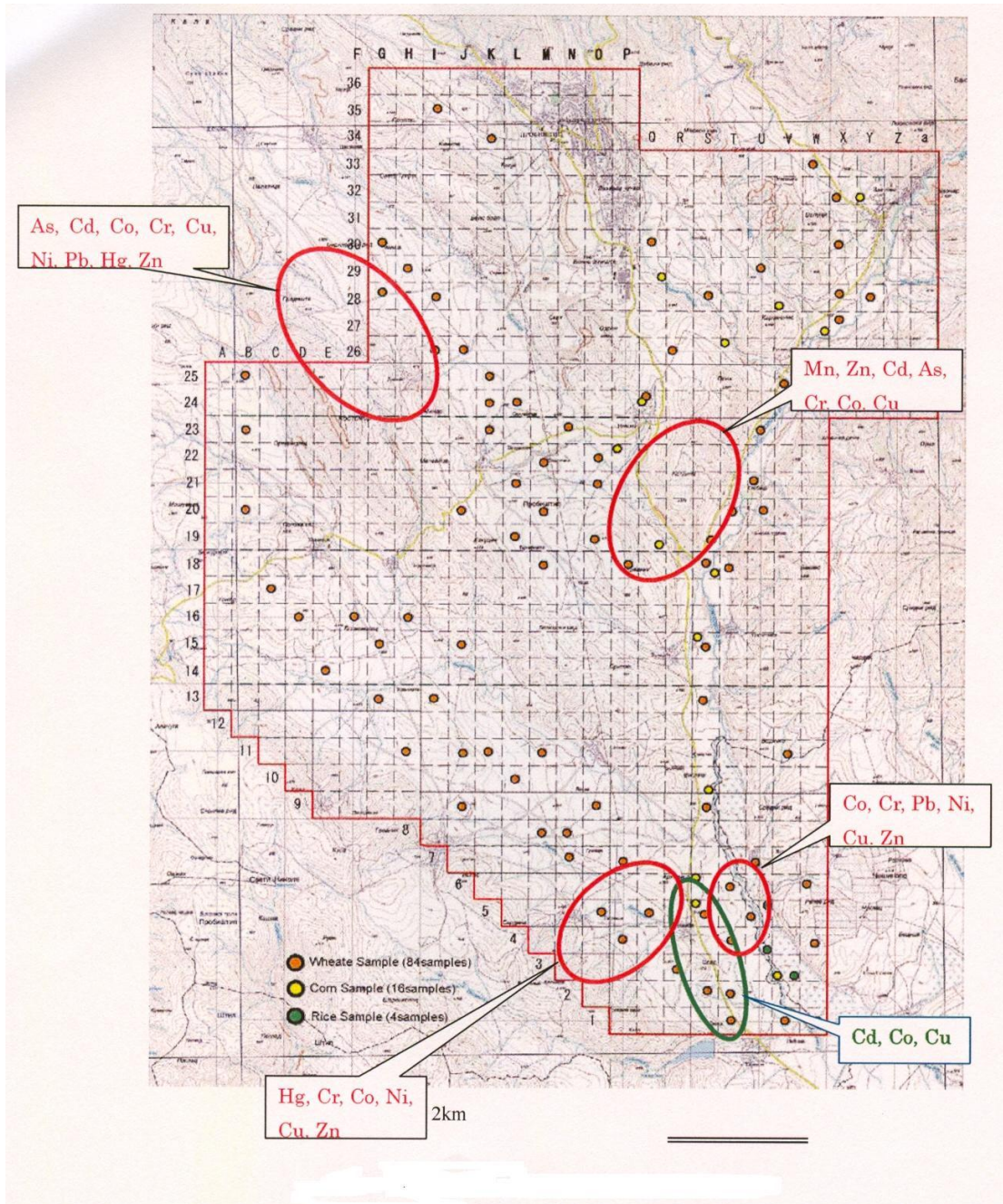
Табела 20 Коефициент на корелација помеѓу содржините на тешките метали во културите и почвите



Heavy metals	Correlation Coefficient between Content Values of Soil and Crops
As	0.001
Cd	0.082
Co	-0.053
Cr	-0.205
Cu	0.131
Hg	0.000
Ni	-0.134
Pb	-0.103
Zn	0.273
Mn	0.111

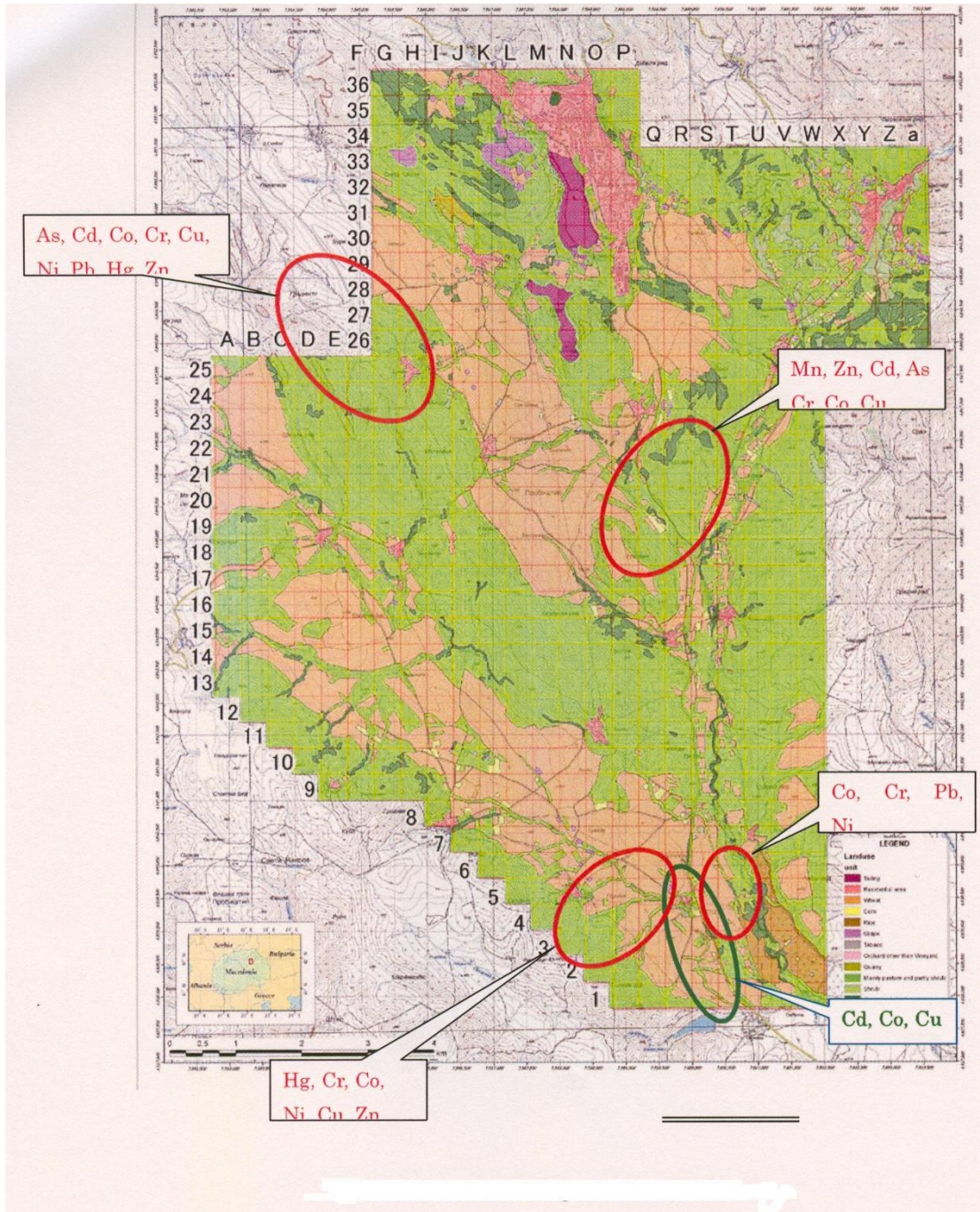
Heavy metals	Correlation Coefficient between Elution Values of Soil and Crops
As	-0.212
Cd	-0.211
Co	-0.180
Cr	-0.271
Cu	-0.036
Hg	0.000
Ni	-0.139
Pb	<b>0.827</b>
Zn	<b>0.340</b>
Mn	-0.351

*Табела 21 Коефициент на корелација помеѓу анализите на растворливост на почвите со културите*



Слика 4 Локација на висока концентрација на култури





Слика 5 Локација на висока концентрација на култури+



## Предлог: Метод за испитување на загадувањето на почвата

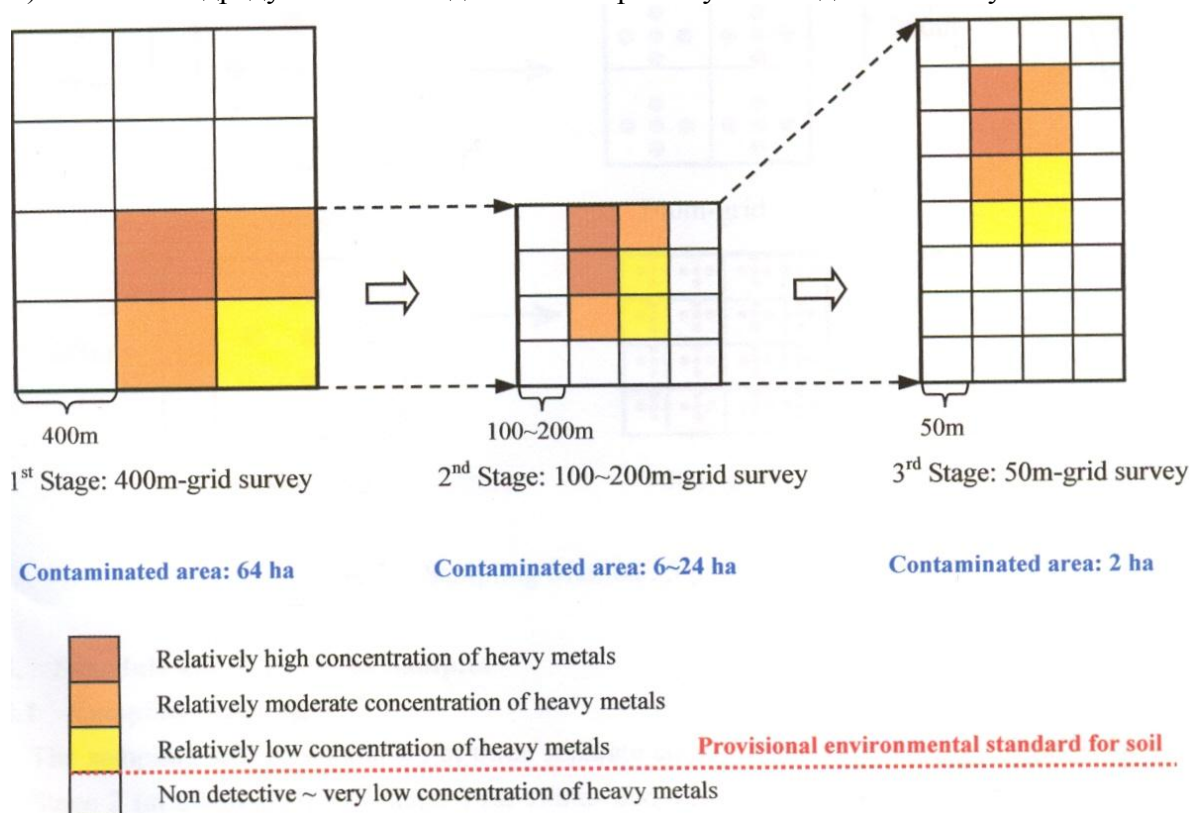
Ова е предлогот за методот за испитување на загадувањето на почвата за потребите на оваа Студија.

### Методи за земање мостри од почвата

#### Основна метода за земање мостри

Основната метода за земање мостри за одредување на загадувањето на почвата е сумирана во понатамошниот текст и прикажана на Скица 1,

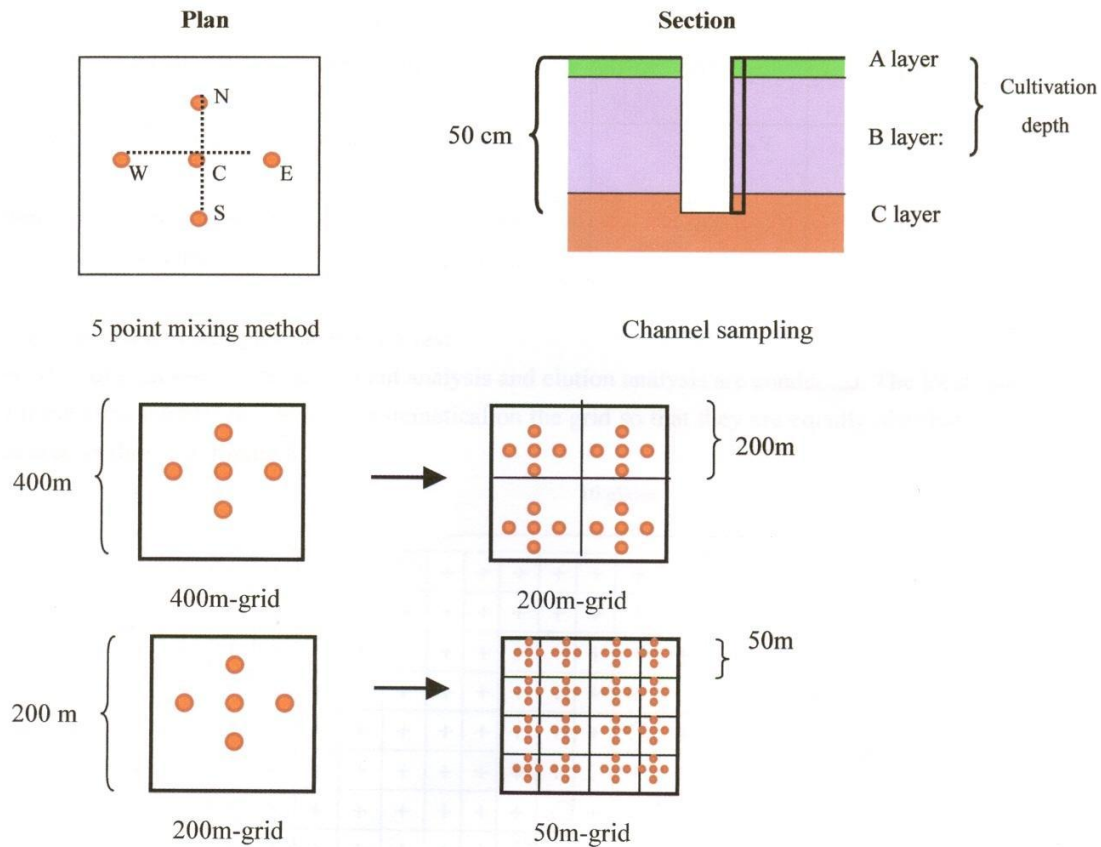
- 1) Методот за површинско испитување на почвата е мрежен метод на земање мостри.
- 2) Испитувањето се спроведува на пошироко подрачје каде се очекува да се најде на загадување на почвата,
- 3) За точно одредување на загаденоста се применува методот на стеснување.



Скица 1 Процедура за испитување на загадувањето на почвата

## Методи за земање на мостри

Земањето на мостри се врши на пет точки според принципот за земање и мешање на пет мостри) од секое мерно место и од секое од тие места се зема почва од целата должина на каналот, како што е прикажано на Скица 2, што значи дека една мостра за хемиска анализа се добива со мешање на петте мостри.



Скица 2 Метод за земање мостри од 5 точки

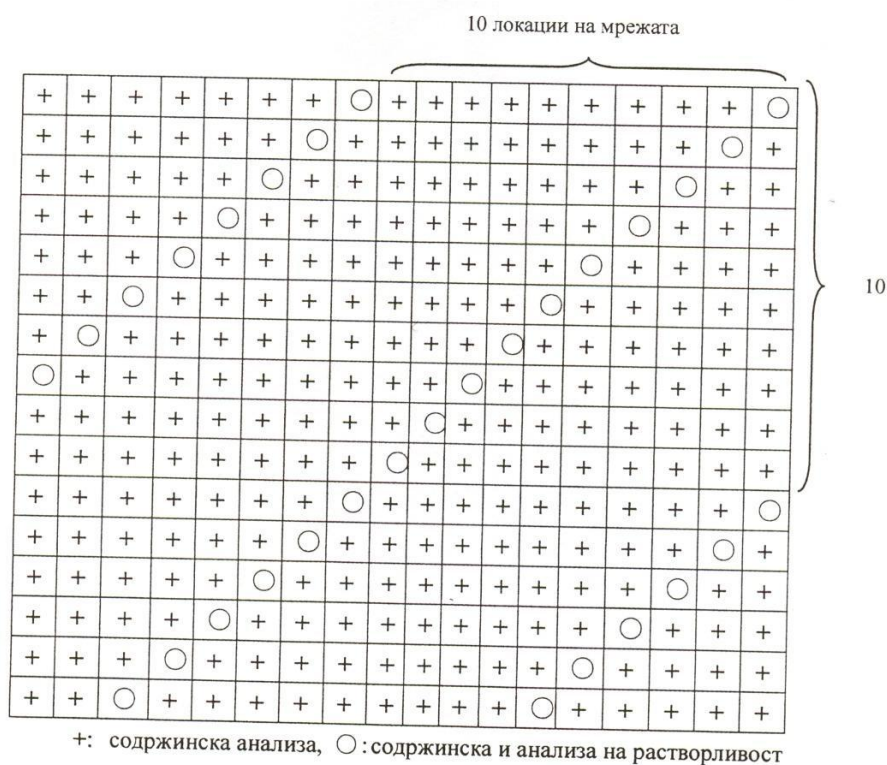
## Распоред и број на мостри

### Распоред на земањето мостри

Земањето на мостри ќе се спроведе во три одделни етапи и тоа Етапа 1 (растојание на мрежата 400м), Етапа 2 (растојание 200м) и Етапа 3 (растојанија од 100м и 50м). Секоја етапа ќе биде спроведувана откако ќе се разгледаат резултатите од претходната етапа. На пример втората етапа ќе биде спроведена за оние региони за кои во првата етапа ќе биде констатирана зголемена концентрација на тешки метали. Предвидениот број на мостри за првата фаза е 667, а за втората и третата фаза бројот на мостри ќе биде одреден по разгледувањето на резултатите од првата и втората фаза последователно. Земените мостри постојано ќе се испраќаат во лабораториите во пакети во одреден број, најверојатно по 100 во секој од овие пакети. Приближниот број на мостри, како и распоредот се наведени во наредната табела.

Табела 22 Распоред и број на мостри

Етапа	Период за земање мостри	Период за хемиска анализа	Очекуван број на мостри	Очекуван број на мостри
			Содржинска анализа	Анализа на растворливост
Етапа 1	Средина на мај до крај на јуни	Крај на мај до почеток на јули	667	67
Етапа 2	Средина на јули до средина на август	Крај на јули до крај на август	536	54
Етапа 3	Почеток на октомври до средина на ноември	Средина на октомври до почеток на декември	1,080	110



*Скица 3 Одредување на мостри за анализа на растворливост*

### **Одредување на мостри за анализа на растворливост**

За 10% од вкупниот број на мостри се извршени двете анализи - содржинска и на растворливост. Локациите на овие мостри ќе бидат систематски одредени на мрежата за да бидат еднакво дистрибуирани на истата, како што е прикажано на Скица 3.

### **Предлог: Методи за хемиска анализа на почвите**



Ова е предлогот за методот за хемиската анализа на почвата за потребите на ова Студија.

### **Методи за анализа**

Методата за хемиска анализа е составена од содржинска анализа и анализа на растворливост.

Содржинската анализа ќе биде направена за сите мостри, додека анализата на растворливоста ќе биде направена за 10% од мострите.

### **Компоненти на анализата**

Компонентите на хемиската анализа за етудијата ќе бидат одлучени по разгледувањето на резултатите од подготвителното испитување во текот на првата фаза од студијата. Најверојатни кандидати за хемиската анализа се Cd, Pb, Zn, Total-Cr, Hg, Cu, Co, Ni, As и Mn (10 компоненти).

### **Подготовка на мострите**

- 1) Петте примероци земени од едно место (според методата за мешање на пет точки) се раскршуваат и се чистат од камења, коренчиња и сл.
- 2) Пречистените мостри се сушат на воздух, на собна температура.
- 3) Мострите се просејуваат низ сито со големина на отвор од 2 мм.
- 4) Петте мостри се мешаат и на тој начин добиваме еден примерок од една локација.
- 5) За 10% од мострите се прават двете анализи (содржинска и анализа на растворливост). Овие мостри се подготвуваат со помош на сепаратор, кој ја разделува мострата на два идентични делови, по еден за секоја од споменатите анализи.

## **Содржинска анализа**

### **Растворање**

Мострите се раствораат со HF - HNO<sub>3</sub> - HClO<sub>4</sub> метода.

### **Метод за хемиска анализа**

Хемиската анализа се спроведува со ICP метод или со метод на атомска апсорпција (фотометриски метод) освен за живата - Hg.

### **Точност на хемиската анализа**

Долните граници за одредливост за содржинската анализа се прикажани во Табелата подолу.

## **Анализа на растворливост**

### **Постапка**

- 1) Мострата (g) и растворот (подготвен од дестилирана вода и HCl, со вредности на pH од 5,8 до 6.3) се мешаат во однос 1:10 а мешавината треба да биде повеќе од 500 ml.
- 2) Процесот на растворање се спроведува на собна температура и атмосферски притисок во шејкер (200 пати во минута и со амплитуди помеѓу 4 и 5 cm во хоризонтална насока) непрекинато 6 часа.
- 3) Се остава примерокот 10 до 30 минути, а потоа се става во центрифугален сепаратор 20 минути со брзина од 3,000 грм, и потоа се филтрира преку мембрана со димензии 0.45  $\mu\text{m}$ .

### Хемиска анализа

Хемиската анализа се прави со ICP или со методот на атомска апсорпција (освен за живата).

### Точност на хемиската анализа

Долните граници за анализата на растворливост се прикажани во табелата.

Табела 23. Долни граници за хемиските анализи

(1) Содржинска анализа

Параметри	Cd	Pb	Zn	T-Cr	Hg	Cu	Co	Ni	As	Mn
Единици	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
(Предлог) Привремен стандард за почви	150	150	140	250	15	125	20	35	150	-
Долна граница за одредување	1	1	1	5	0.1	1	1	1	1	0.1

(2) Анализа на растворливост

Параметри	Cd	Pb	Zn	T-Cr	Hg	Cu	Co	Ni	As	Mn
Единици	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
(Предлог) Привремен стандард за почви	0.01	0.01	0.1	0.05	0.0002	0.01	0.1	0.05	0.03	0.05
Долна граница за одредување	0.001	0.001	0.01	0.005	0.0001	0.005	0.01	0.005	0.003	0.005

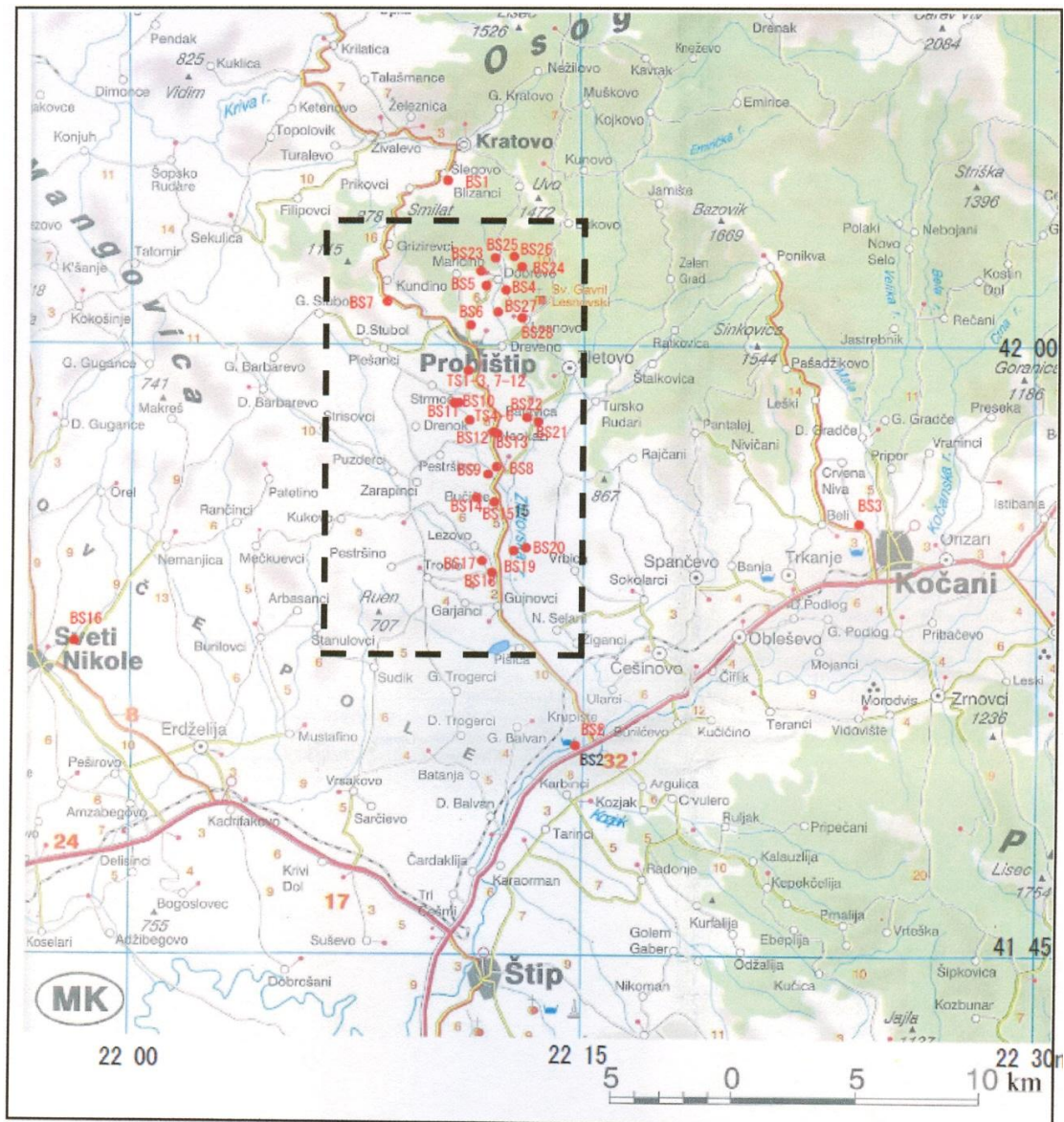
No.	Sample No.	Location / purpose	Al %	Sb mg/kg	Cu mg/kg	Ba mg/kg	Be mg/kg	Bi mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Fe %	Mn %
1	TS-1	Old tailings dam/ surface tailings-1	0.50	5	159	1064	<1	<5	2058	6	7	40	6.9	1.42
2	TS-2	Old tailings dam/ surface tailings-2	0.52	<5	196	613	<1	<5	4771	20	11	12	9.1	3.82
3	TS-3	Old tailings dam/ surface tailings-3	0.45	<5	167	989	<1	<5	3948	17	10	12	6.9	3.14
4	TS-4	New tailings dam/ surface tailings-1	0.40	<5	165	594	<1	<5	3470	14	9	17	6.7	3.50
5	TS-5	New tailings dam/ surface tailings-2	0.43	<5	104	488	<1	<5	2755	11	9	11	6.4	3.89
6	TS-6	New tailings dam/ surface tailings-3	0.34	<5	50	360	<1	<5	2503	11	7	11	5.2	3.27
7	TS-7	Old tailings dam/ surface tailings-4	0.40	<5	183	458	<1	<5	2760	10	11	13	9.3	2.73
8	TS-8	Old tailings dam/ surface tailings-5	0.48	<5	136	1108	<1	<5	2405	10	11	12	7.8	3.26
9	TS-9	Old tailings dam/ black tailings	0.32	<5	709	362	<1	<5	11850	36	7	12	14.4	7.94
10	TS-10	Old tailings dam/ light brown tailings	0.30	<5	448	519	<1	<5	8215	32	5	11	10.5	5.85
11	TS-11	Old tailings dam/ dark gray tailings	0.27	<5	494	322	<1	<5	5837	20	8	12	12.3	6.73
12	TS-12	Old tailings dam/ orange brown tailings	0.25	12	404	1560	<1	<5	2877	4	3	<3	9.0	0.53
13	BS-1	Kratovo/ north of the Study area	1.68	<5	25	434	1	<5	74	1	9	6	2.3	0.09
14	BS-2	Near Stip/ south of the Study area	1.95	5	11	432	<1	<5	53	<1	9	12	2.3	0.05
15	BS-3	Kocani/ east of the Study area	3.42	12	30	202	<1	<5	95	<1	29	99	5.3	0.12
16	BS-4	Near Zletovo mine/ lower slope	0.99	5	15	236	1	<5	84	<1	9	9	3.2	0.10
17	BS-5	Near Zletovo mine/ higher slope	2.82	5	86	173	1	<5	76	<1	17	7	4.2	0.12
18	BS-6	Near Probitip/ lower terrace	5.63	5	57	161	1	<5	103	<1	13	7	4.2	0.11
19	BS-7	Between Kratovo and Probitip/ slope	2.19	<5	31	313	1	<5	95	<1	9	12	3.1	0.11
20	BS-8	Downstream of Kiserica R./ slope of hill	2.00	7	16	240	<1	<5	84	<1	13	13	4.7	0.08
21	BS-9	Downstream of Kiserica R./ alluvium	2.10	7	59	654	1	<5	505	3	14	29	5.1	0.38
22	BS-10	Downstream of old T/D/ lower terrace	3.08	5	78	117	1	<5	77	<1	19	12	4.1	0.14
23	BS-11	Downstream of old T/D/ alluvium	1.31	5	172	2417	1	<5	956	4	14	9	5.1	0.90
24	BS-12	Kiserica R. near Neokai/ terrace	2.72	5	28	292	1	<5	76	<1	13	24	4.0	0.12
25	BS-13	Kiserica R. near Neokai/ alluvium	1.48	6	128	1267	1	<5	792	4	10	12	4.1	0.39
26	BS-14	Kiserica R. near Buciste/ alluvium	1.95	6	15	215	1	<5	59	<1	12	13	3.5	0.08
27	BS-15	Kiserica R. at Buciste/ alluvium	1.91	6	20	226	1	<5	86	<1	12	12	3.6	0.08
28	BS-16	Sveti Nicole/ west of the Study area	2.25	6	30	138	1	<5	56	<1	15	76	2.8	0.08
29	BS-17	Belocica R./ alluvium	1.54	7	14	312	<1	<5	68	<1	10	30	3.9	0.07
30	BS-18	Belocica R./ alluvium	1.94	5	21	287	1	<5	51	<1	10	17	2.5	0.07
31	BS-19	Zletovi R. near Sredni rid/ alluvium	2.68	5	70	382	1	<5	488	2	13	19	4.0	0.29
32	BS-20	Zletovi R. near Sredni rid/ terrace	1.60	7	17	173	1	<5	87	<1	15	30	3.7	0.09
33	BS-21	Zletovi R. near Buciste/ alluvium	1.46	5	29	209	<1	<5	253	1	11	19	3.2	0.13
34	BS-22	Zletovi R. near Buciste/ terrace	1.98	<5	9	221	1	<5	36	<1	12	12	2.0	0.04
		Maximum	5.63	12	709	2417	1	<5	11850	36	29	99	14.4	7.94
		Minimum	0.25	<5	9	161	<1	<5	36	<1	3	<3	2.0	0.04
		Proposed Provisional Standard for Soil			125				140	150	20	250		-

Табела 24 Содржинска анализа на почвата во регионот предвиден во студијата (ICP-AES)



No.	Sample No.	Location / purpose	Mo mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Ag mg/kg	Tl mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Sc mg/kg	Hg mg/kg	As mg/kg
1	TS-1	Old tailings dam/ surface tailings-1	10	8	2179	9	<5	13	21	<3	0.05	210
2	TS-2	Old tailings dam/ surface tailings-2	14	10	3509	17	<5	21	24	<3	0.10	251
3	TS-3	Old tailings dam/ surface tailings-3	13	9	2925	14	<5	10	20	<3	0.10	206
4	TS-4	New tailings dam/ surface tailings-1	14	10	2861	11	<5	16	20	<3	0.20	199
5	TS-5	New tailings dam/ surface tailings-2	13	11	2434	10	<5	13	20	<3	<0.05	163
6	TS-6	New tailings dam/ surface tailings-3	13	11	2117	7	<5	11	21	<3	0.07	110
7	TS-7	Old tailings dam/ surface tailings-4	12	9	2676	15	<5	16	22	<3	0.10	311
8	TS-8	Old tailings dam/ surface tailings-5	14	10	2200	13	<5	19	23	<3	<0.05	229
9	TS-9	Old tailings dam/ black tailings	24	10	11412	38	<5	20	21	<3	0.20	459
10	TS-10	Old tailings dam/ light brown tailings	22	8	7628	26	<5	12	20	<3	0.40	310
11	TS-11	Old tailings dam/ dark gray tailings	22	10	7907	33	<5	13	19	<3	0.30	460
12	TS-12	Old tailings dam/ orange brown tailings	11	3	7148	24	<5	<5	20	<3	0.30	290
13	BS-1	Kratovo/ north of the Study area	3	10	134	<1	<5	<5	31	<3	<0.05	41
14	BS-2	Near Stip/ south of the Study area	<3	11	47	<1	<5	1560	73	<3	<0.05	5
15	BS-3	Kocani/ east of the Study area	3	41	47	<1	<5	4145	119	<3	<0.05	4
16	BS-4	Near Zletovo mine/ lower slope	3	6	55	<1	<5	304	72	<3	<0.05	11
17	BS-5	Near Zletovo mine/ higher slope	5	11	57	<1	<5	90	100	<3	<0.05	25
18	BS-6	Near Probitip/ lower terrace	4	9	65	<1	<5	1410	109	<3	<0.05	15
19	BS-7	Between Kratovo and Probitip/ slope	3	17	107	<1	<5	182	62	<3	<0.05	16
20	BS-8	Downstream of Kiserica R./ slope of hill	3	9	86	<1	<5	1616	149	<3	<0.05	10
21	BS-9	Downstream of Kiserica R./ alluvium	4	15	487	1	<5	862	114	<3	<0.05	49
22	BS-10	Downstream of old T/D/ lower terrace	3	10	36	<1	<5	604	122	<3	<0.05	7
23	BS-11	Downstream of old T/D/ alluvium	8	9	2241	6	<5	353	72	<3	0.05	114
24	BS-12	Kiserica R. near Neokai/ terrace	3	18	67	<1	<5	950	99	<3	<0.05	39
25	BS-13	Kiserica R. near Neokai/ alluvium	6	10	1116	3	<5	298	64	<3	<0.05	83
26	BS-14	Kiserica R. near Buciste/ alluvium	3	12	40	<1	<5	1548	108	<3	<0.05	7
27	BS-15	Kiserica R. at Buciste/ alluvium	3	12	53	<1	<5	1493	110	<3	<0.05	8
28	BS-16	Sveti Nicole/ west of the Study area	3	101	34	<1	<5	485	58	<3	<0.05	12
29	BS-17	Belocica R./ alluvium	4	13	38	<1	<5	1477	115	<3	<0.05	11
30	BS-18	Belocica R./ alluvium	3	22	35	<1	<5	1002	68	<3	<0.05	9
31	BS-19	Zletovi R. near Sredni rid/ alluvium	4	17	637	1	<5	456	79	<3	<0.05	36
32	BS-20	Zletovi R. near Sredni rid/ terrace	3	16	50	<1	<5	1563	115	<3	<0.05	18
33	BS-21	Zletovi R. near Buciste/ alluvium	4	16	264	<1	<5	789	65	<3	<0.05	25
34	BS-22	Zletovi R. near Buciste/ terrace	3	15	30	<1	<5	665	37	<3	<0.05	150
		Maximum	24	101	11412	38	<5	4145	149	<3	0.40	460
		Minimum	<3	3	30	<1	<5	<5	19	<3	<0.05	4
		Proposed Provisional Standard for Soil		35	150						15	150

Табела 25 Содржинска анализа на почвата во регионот предвиден во студијата (ICP-AES)



Слика 6 Локации на местата од каде што се земени мостри во регионот опфатен со студијата и надвор од него



**Споредба на стандардите за животна средина за почви и подземни  
води во секоја земја одделно**

- Поважни земји од ЕУ (Холандија и Германија)
- САД
- Јадонија

Табела 26

Метален елемент	Холандија		Германија		САД	Јапонија	
	Содржина mg/kg	GW*1 mg/L	Содржина mg/kg	GW*1 mg/L	F/Г*2 mg/L	Содржина mg/kg	Растворливост*5 mg/L
Cd	0.8	0.0004	10	0.01	0.005	150	0.01
Pb	85	0.015	200	0.2	0	150	0.01
Cr <sup>6+</sup>	-	-	-	-	-	250	0.05
As	29	-	25	0.06	0	150	0.01
Hg	0.3	0.00005	10	0.02	0.002*3	15	0.0005
Se	-	-	-	-	0.05	150	0.01
Ba	200	0.05	-	-	-	-	-
T-Cr	100	0.001	200	0.15	0.1	-	-
Co	20	0.02	-	-	-	-	-
Cu	36	0.015	-	0.3	1.3	125*4	-
Mo	10	0.005	-	-	-	-	-
Ni	35	0.015	70	0.2	-	-	-
Zn	140	0.065	-	0.6	-	-	-

\*1: Подземни води

\*2: Крајна цел за стандардите за животна средина за вода за пиење

\*3: Неоргански

\*4: Ограничувања за земјоделско земјиште

\*5: Вредност за растворливост



### **Цели на комуникацијата за ризици:**

Целите на комуникацијата за ризици за загадувањето на почвите и подземните води се споделување на информации за постојната состојба на почвата и размена на мислења помеѓу засегнатите страни со цел подобро разбирање на состојбите и избирање на најдоброто и најпрактично решение, како и спроведување на истото преку постигнување на согласност на сите страни. (Комуникацијата за ризици не служи за убедување на оние со спротивни мислења ниту пак служи за наметнување на барања).

### **Дефиниција на комуникацијата за ризици:**

Комуникацијата за ризици се употребува како една од алатките за овозможување на непречена имплементација на испитувањата на почвите како и имплементација на контра-мерки за загадувањето на почвата и тоа преку споделување на информациите кои се однесуваат на ризиците и со взаемна комуникација помеѓу сите засегнати страни вклучително и локалното население (оштетена страна), претпријатието загадувач и локалната самоуправа.

Исто така, комуникацијата за ризици е дел од процесот за намалување на ризиците по здравјето кои се појавуваат поради загаденост на почвата и тоа преку споделување на информации кои се однесуваат на ризиците и постигнување на согласност помеѓу сите засегнати страни.

**\*1: Ризик:** Ризик претставува веројатност за создавање на непожелни појави. Ризикот по животната средина е стравување од загадувањето и неговото влијание по здравјето на луѓето, еко-системите, сопственоста, итн. и тоа поради штетното (токсично) влијание од хемиските супстанции, вклучително и тешките метали, итн. и се одредува преку штетното влијание и степен на изложеност како што е прикажано со следната формула:  
(Пример: Постојење на ризици во регионот на Злетовица (претпоставка))

- Штетно влијание: тешки метали, како на пример Cd, As, итн.

- 1) Население: Загадена почва, површински води и подземни води: орално внесување, вдишување на прашина, преку водата за пиење, преку храна, итн.: директно влијание по човечкото здравје.
- 2) Екосистем: Почва, површински води и подземни води: водни животни, птици, глодари, домашни животни, растенија, итн.: влијание врз биодиверзитетот.
- 3) Сопственост: Загадена почва. користење на земјштето. Намалување на вредноста на сопственоста.
- 4) Земјоделство : Загадена почва, површински води и подземни води: влијание врз културите, зеленчукот, овошјето, итн. промена на намената на земјиштето опаѓање на вредноста на сопственоста, промена на културите.

### **Потреба од комуникацијата за ризици**

Ако населението дознае за загадување на почвата близу до нивното место на живеење и тоа преку јавно известување, стравот од влијанието по

нивното здравје ќе се зголеми. Во таков случај локалната самоуправа треба навремено да реагира со мерки за загадувањето на почвите, како на пример да дава правилни информации на населението во врска со можните ризици за нивното здравје кои можат да се појават поради загаденоста на почвата и како да се избегнат истите, така што на тој начин населението на мирен начин ќе се справи, без појавување на конфузија. Треба да се каже дека во случај загадувањето на почвата да се појави надвор од дозволеното подрачје (надвор од кругот на претпријатието), многу е тешко да се спроведат правилни контра-мерки за загадување на почвата без да се има разбирање од страна на населението.

Иако комуникацијата за ризици не секогаш ги решава проблемите без конфликт: помеѓу засегнатите страни, секогаш е потребно да се да се добие разбирање од страна на населението со цел спроведување на контра-мерки и во тој процес комуникацијата за ризици е есенцијална алатка.

Споделувањето на информациите помеѓу засегнатите страни и разменувањето на мислења што е можно порано, им овозможува на инволвираните страни лесно да ги разберат плановите за справување со ризици со што претпријатието полесно ќе превземе правилни мерки.

Комуникацијата за ризици обично одзема многу време, но постојат многу случаи каде што правилно спроведената комуникација за ризици довела до намалување на трошоците и заштедување на времето. Исто така, населението во регионот каде што се спроведе Пилот проектот требаше да биде информирано за причините за испитувањето.



Слика 7 Концепт за комуникација со ризици

## Привремени еколошки стандарди за квалитет на почви врз основа на проценка на ризик

### Принципи на Методот за изведба на стандардите за почви

Следните принципи се предложени:

### **(Дефиниција за почвени контаминации во Студијата)**

- 1) **Пристап врз основа на ризик** треба да се употреби за употреба на земјиштето, ризик од изложеност на луѓето и ризик од влијание врз здравјето (овој тип на пристап се употребува во други земји кои развиле стандарди за почви)
- 2) **Употреба на постоечки информации и податоци** за формирање и развој на стандардите за почви (т.е. стандарди од други земји каде информациите се достапни, базата на податоци EU RESEARCH, итн.)
- 3) Проверка на **едноставноста и практичноста** на методот за развојот и употребата на стандардите за почви.
- 4) Поставувањето на стандардите за почви во Македонија е само почетна точка и ќе биде потребно да се променат стандардите во иднина со експертски совет кој ќе биде задолжен за оваа материја.

### **(Дефиниција за почвени контаминации во Студијата)**

1. Почви со содржина на тешки метали преку дозволените привремени стандарди за почви се дефинира како почвени контаминации.
2. Почви со концентрации на тешки метали од природни процеси не се класифицираат како контаминација.

### **Метод за проценка на ризик и Почвени стандарди во други земји**

Методите за проценка на ризик и Почвените стандарди во други земји се прикажани во табелата. Обединетото Кралство, Австрија и Јапонија имаат униформни почвени стандарди за оценка на почвените контаминации, како и за примена на контрамерки за намалување на ризикот од почвените контаминации.

Холандија и Германија имаат разни стандарди, одредени се повикувачки и предизвикувачки вредности за понатамошни детални теренски испитувања и/или контрамерки со употреба на проценка на ризик. САД немаат поставено почвени стандарди, (SSL - ПИИ). Почвено Испитувачко Ниво се испитува врз основа на проценката на ризик од деталните испитувања и контрамерките за секое контаминирано подрачје.



Items	Japan	UK	USA	Holland	Austria	Germany	EU	Macedonia	
1. Употреба на податоци за токсичност	TDI	TDSI	RfD	MPR :TDI *6	-	-	-	-	
2. База на подат. (Токсичност) : за човекот : за екосистемот	JECFA	ESSEC	IRIS ECOTOX	WHO	WHO (BORIS)	WHO	REACH IUCLD ECETOC	-	
3. Моделирање	GERAS, итн.	CLEA	Weibull, итн.	C-SOIL	-	-	-	-	
4. Тешки Метали	As	150	20~500	-	29~55	20	25~140	-	30
	Ba	-	-	-	160~625	-	-	-	-
	Cd	150	1~1400	-	0.8~12	0.5~1	10~60	-	3
	Co	-	-	-	9~240	50	-	-	50
	Cr	-	130~5000	-	100~380	100	200~1000	-	100
	Cr <sup>+6</sup>	250	-	-	-	-	-	-	-
	Cu	125	-	-	36~190	100	-	-	100
	Hg	15	8~480	-	0.3~10	5	10~80	-	10
	Mo	-	-	-	3~200	5	-	-	10
	Ni	-	50~5000	-	35~210	60	70~900	-	70
	Pb	150	450~750	-	85~530	100	200~2000	-	100
	Sb	-	-	-	3~15	-	-	-	-
	Se	150	35~8000	-	-	5	-	-	-
	Tl	-	-	-	-	1	15	-	-
Zn	120	-	-	140~720	300	-	-	200	
Забелешки		Cd зависи од pH	RBCA			Само предизвик. Вредности	Сеуште не се поставени	MAC, 2003 *1	

\*1: Максимално дозволени концентрации предложени од академик Ѓорѓи Филиповски 2003, „Деградација на почвите“, МАНУ

Табела 27

## Изведбени методи за Привремени еколошки стандарди за почви

## Изведба од стандардот за толерирачки дневен внес (TDI)

Во случај да постои TDI, стапката на дистрибуција е редуцирана на 10% од TODI. TDI за секој тежок метал е превземена од СЗО.

Табела 28 Статистички вредности на 400м мрежни примероци

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Под граница на детекција, %	0,9	45,1				99,7	0,1			
Макимум	740	46	36	420	670	0,23	280	21.000	10.000	58.000
Минимум	<1	<0.1	6	1,3	6	<0.1	<1	16	12	220
Средна вредност, СВ *1	16	0,4	19	32	31	0,05	19	82	130	1.300
Стандардна девијација (log)	0,507	0,441	0,095	0,303	0,277	0,281	0,375	0,468	0,376	0
СВ + 2СД	162	3,0	29	131	110		108	704	721	4.690
Медијана (АИП) *2	14	0,25	19,1	30,7	27		16,1	56,7	95,2	1.130
Горна Whisker (АИП)	37	1	23,1	57	48		39	120	158	1.490
Горна Fence (АИП)	209	0,3	35,3	166	112		128	286	276	2.290
Праг на аномалија, ПА	205	3,0	29	166	112		128	286	276	2.290
Број на мостри над ПА	18	51,0	7	6	33		21	79	88	60
Број на мостри над ПА, %	2,7%	7,5%	1,0%	0,9%	4,9%		3,1%	11,6%	13,0%	8,8%

\*1: геометриска средина; 2: АИП (анг. ЕАР) Анализа на Истражувачки Податоци (Kurz, 1988)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Вредност на подлога	16	0,4	19	32	31		19	81	130	1.300
Просечна почва *1	6	0,35	8	70	30	0,06	50	35	90	0
Подлоги на почви во Холандија	29	0,8	9	100	36	0,3	35	85	140	4.690

\*1: Bowen: Environmental Chemistry of the Elements

Табела 29 Вредност на подлогите

## Дискусија

Потребно е да се дискутира за поставување на привремени еколошки стандарди за почви врз основа на пробните вредности пресметани со проценка на ризик од TDI (вогдавно со СЗО), постоечките Македонски стандарди за води и почвените подлоги од областа на Пилот проектот.

Измените на стандардите за почви за областа на Пилот проектот се прикажани во табелата

Табела 30 Препорачани стандардни вредности за почви во областа на Пилот проектот

Елемент	Препорачана стандардна вредност (mg/kg)	Забелешки
As	25	Не е променето
Cd	10	Променето од 150 mg/kg
Co	20	Не е променето
Cr	200	Не е променето
Cu	125	Не е променето
Hg	10	Не е променето
Ni	70	Не е променето
Pb	100	Променето од 150 mg/kg
Zn	140	Не е променето
Mn	-	Не е препорачано

## Освојни точки за Привремените стандарди за почвите во Македонија

## **Потсетник на целите и принципите за развој на Привремени стандарди за почви**

Почвените стандарди ќе бидат важен дел од Мастер планот за Управување со контаминирани почви во Македонија.

Се препорачува да се развијат Привремените стандарди за почви до Јануари 2007 од страна на Техничкиот Комитет, што вклучува серија на состаноци за дискусија и усогласување на предлозите.

Привремените стандарди за почви беа преложени од Студискиот тим на ЈСА пред Пилот проектот и врз основа на резултатите од Пилот проектот и примерите на стандардите од други земји, целта е Техничкиот Комитет да дискутира и да предлага Привремени почвени стандарди во Мастер Планот.

Овие Привремени почвени стандарди би биле усвоени преку легална рамка во Македонија, но можат по потреба да се променат.

### **Принципи на Методот за изведба на стандардите за почви**

Следните принципи се предложени:

1. Пристап врз основа на ризик треба да се употреби за употреба на земјиштето, ризик од изложеност на луѓето и ризик од влијание врз здравјето (овој тип на пристап се употребува во други земји кои развиле стандарди за почви)
2. Употреба на постоечки информации и податоци за формирање и развој на стандардите за почви (т.е. стандарди од други земји каде информациите се достапни, базата на податоци EU REACH, итн.)
3. Проверка на едноставноста и практичноста на методот за развојот и употребата на стандардите за почви.
4. Поставувањето на стандардите за почви во Македонија е само почетна точка и ќе биде потребно да се променат стандардите во иднина со експертски совет кој ќе биде задолжен за оваа материја. Почнувањето со поставување на стандарди за почви на реално и достигнувачко ниво за Македонија во сегашноста (така да контра-мерките ќе бидат достапни).

### **(Дефиниција за почвени контаминации во Студијата)**

1. Почви со содржина на тешки метали преку дозволените привремени стандарди за почви се дефинираат како почвени контаминации.
2. Почви со високи концентрации на тешки метали од природни процеси не се класифицираат како контаминација.

### **Тешки метали кои треба да се вклучат во почвените стандарди**

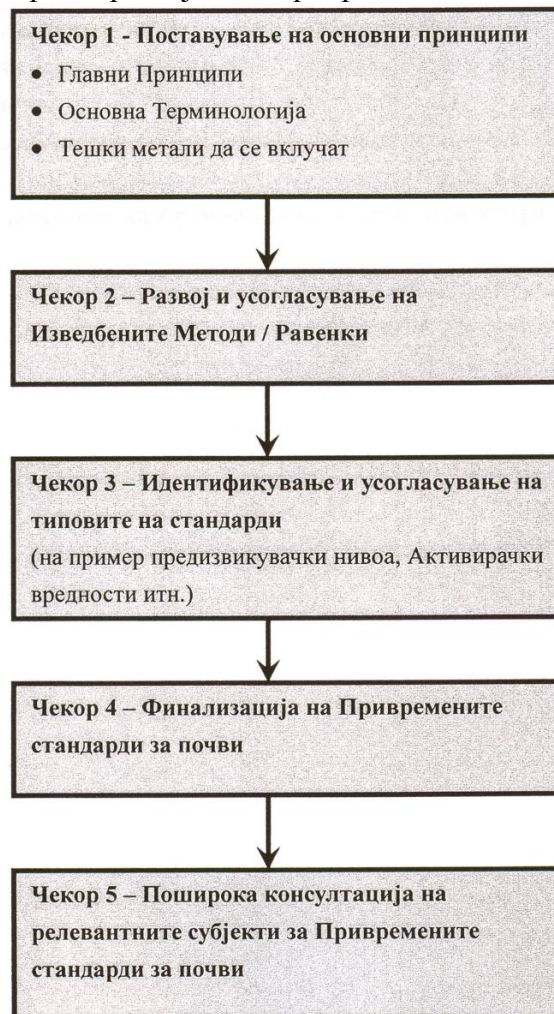
Се предлага да се развијат Привремените почвени стандарди од Техничкиот Комитет за следните тешки метали:

Бр.	Тешки Метали
-----	--------------



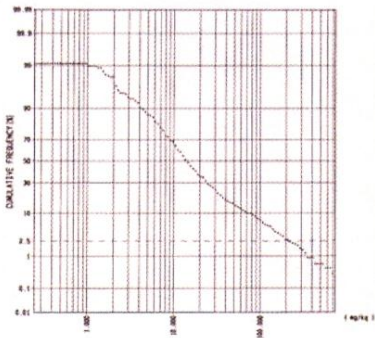
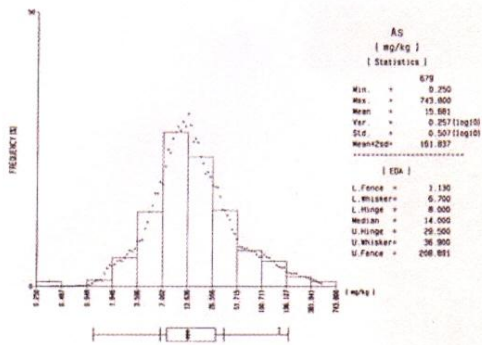
1.	As
2.	Cd
3.	Co
4.	Cr
5.	Pb
6.	Cu
7.	Hg
8.	Ni
9.	Zn

Предложени чекори во развојот на Привремените стандарди за почви се:

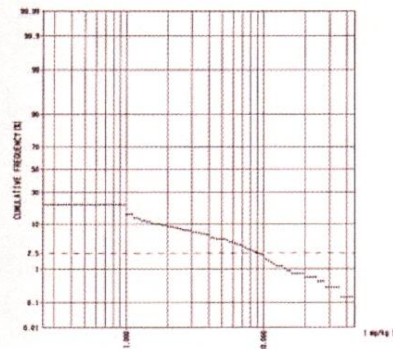
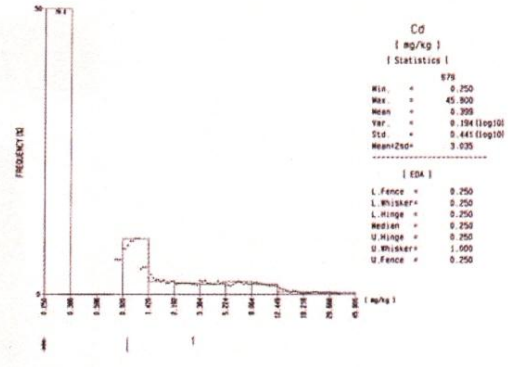


## ПРИЛОГ

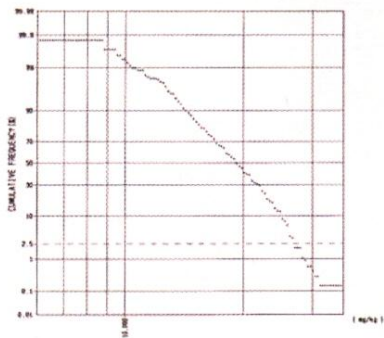
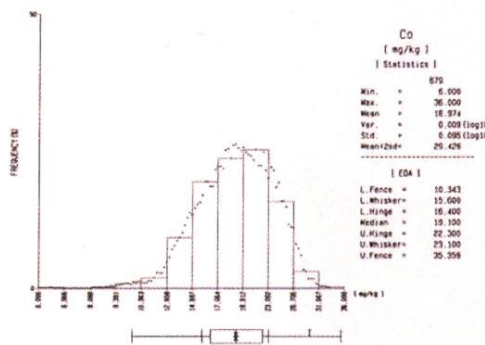
As



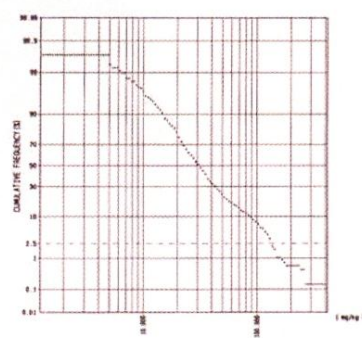
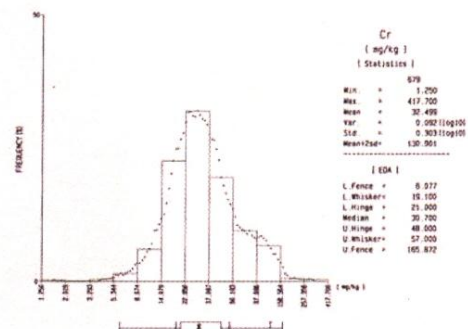
Cd



Co

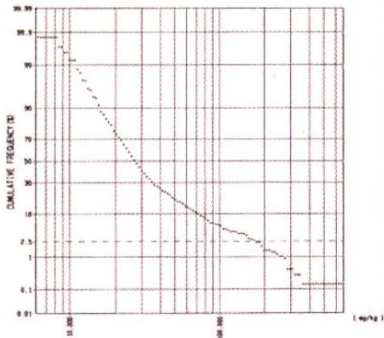
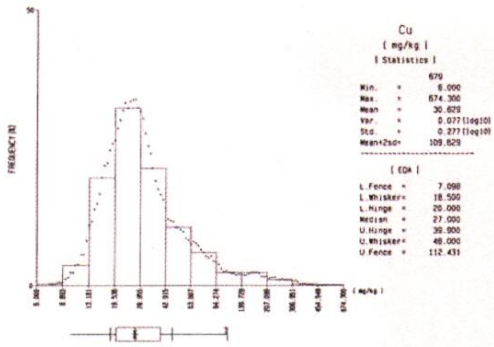


Cr

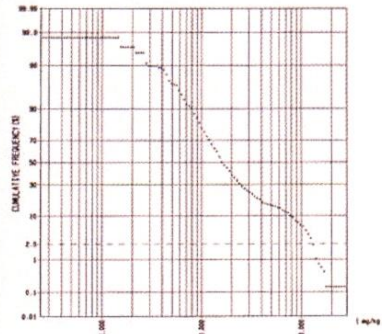
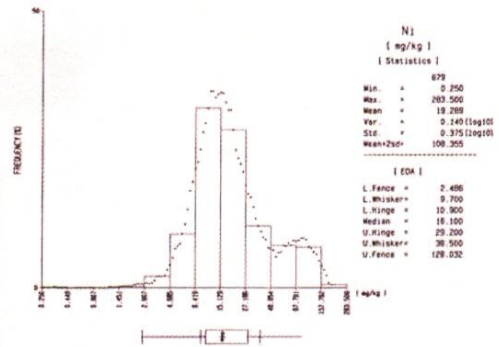


Слика 8 Хистограм и кумулативна крива на фреквенција, 400м мрежа(1)

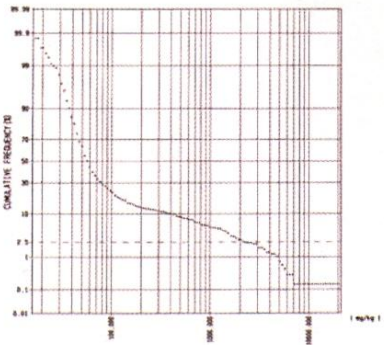
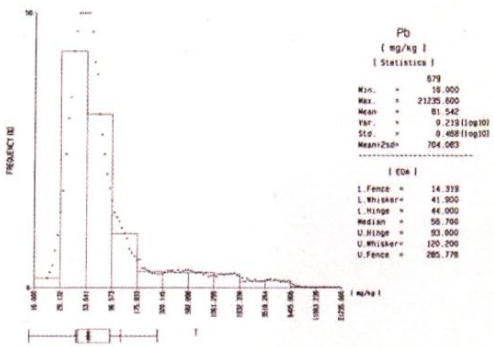
Cu



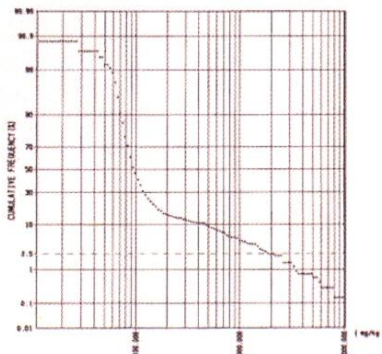
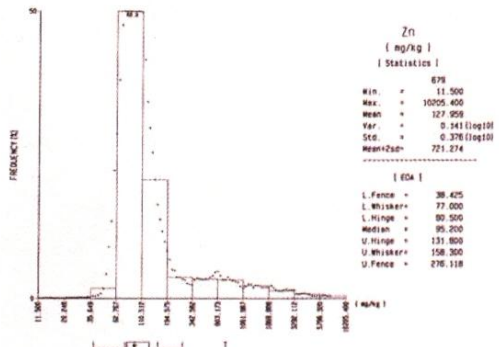
Ni



Pb



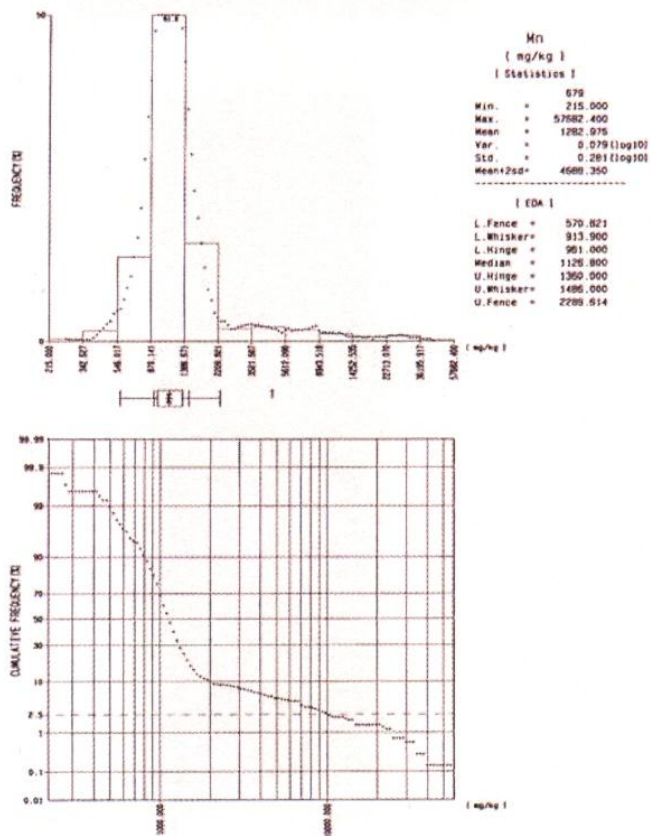
Zn



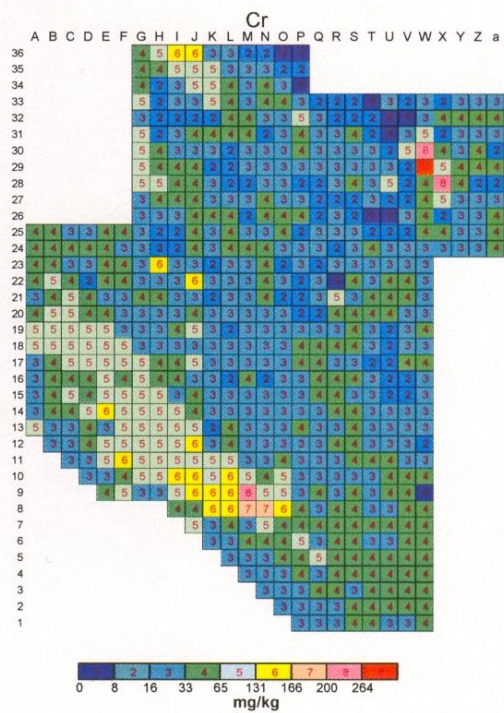
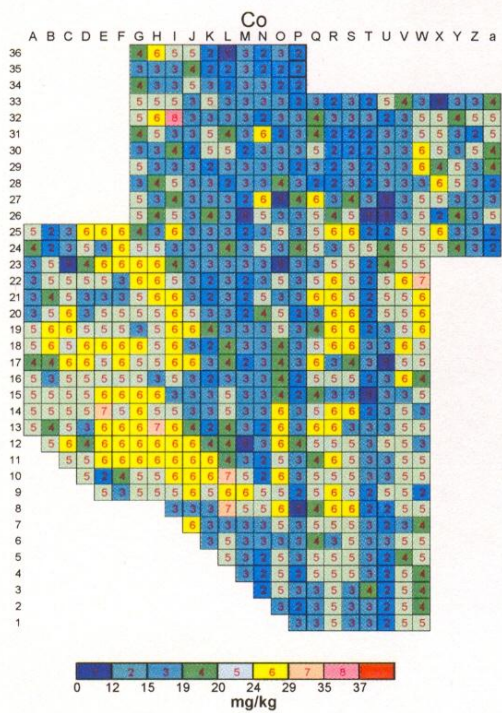
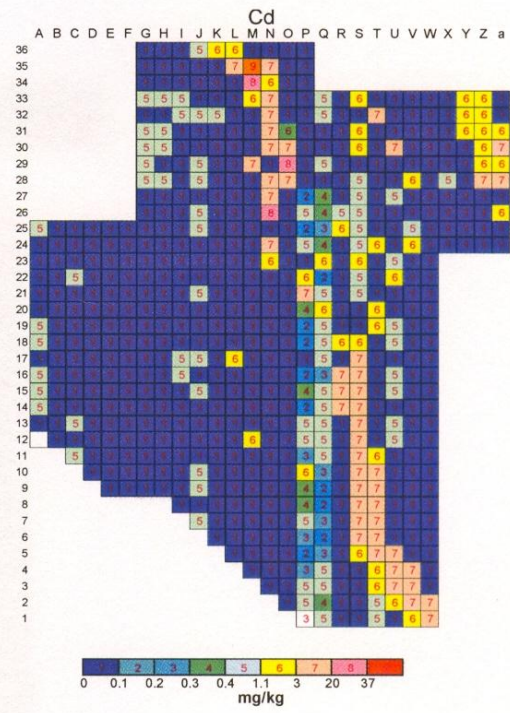
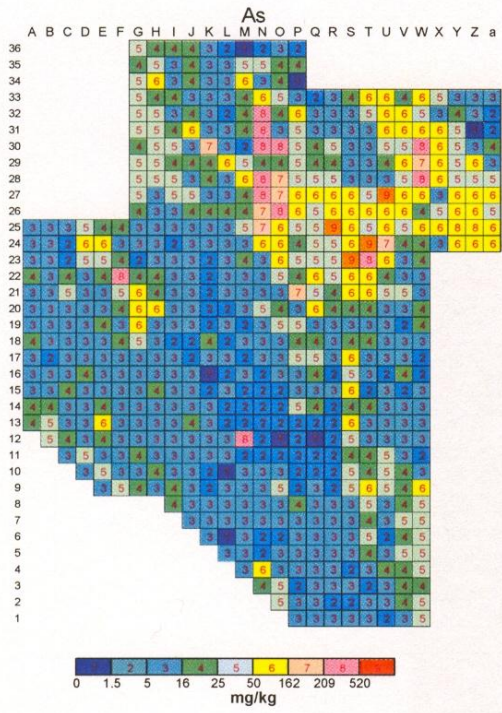
Слика 9 Хистограм и кумулативна крива на фреквенција, 400м мрежа(2)



# Mn

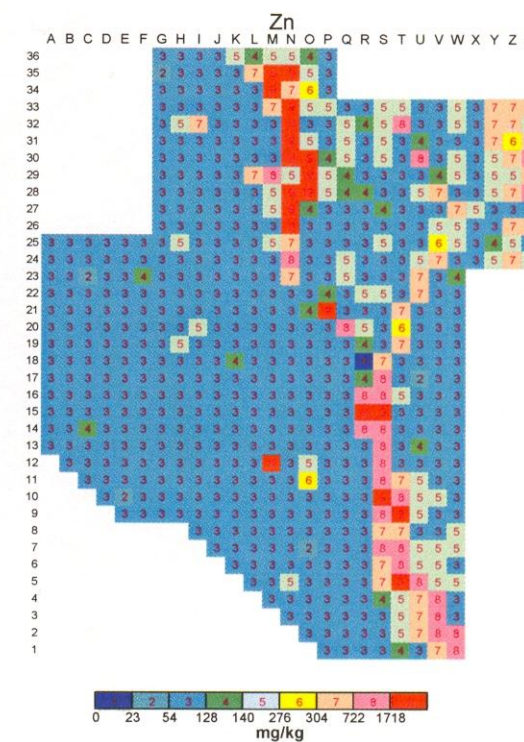
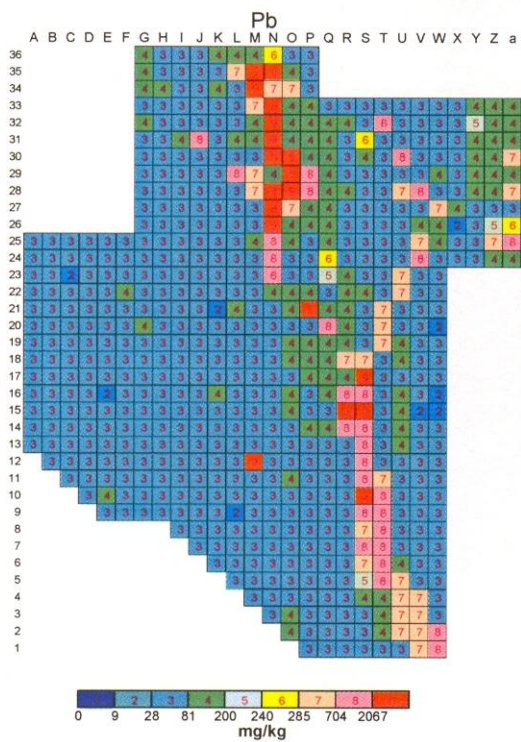
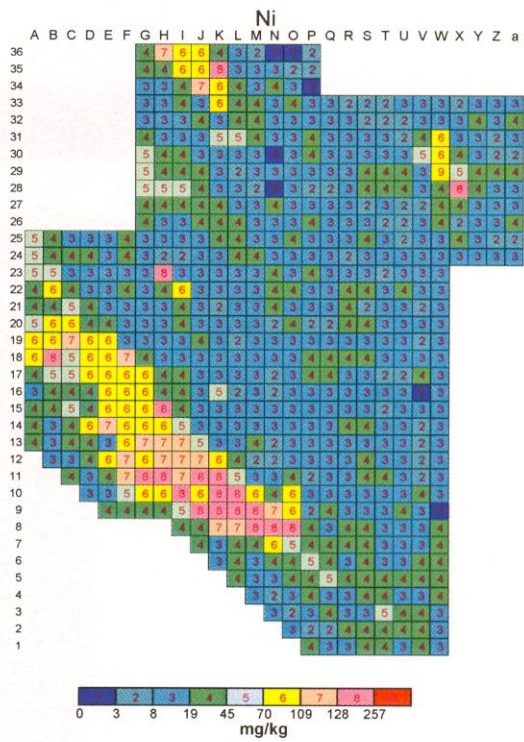
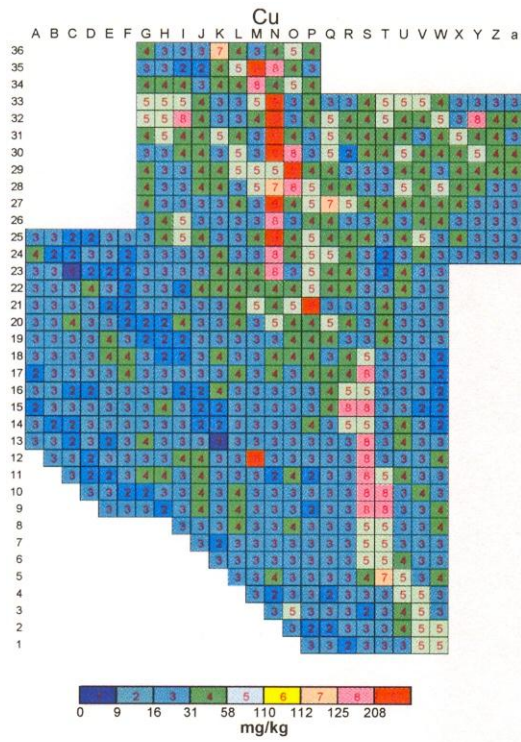


Слика 10 Хистограм и кумулативна крива на фреквенција, 400м мрежа(3)



Слика 11 Распределба за мрежи со високи концентрации (1)





Слика 12 Распределба за мрежи со високи концентрации (2)



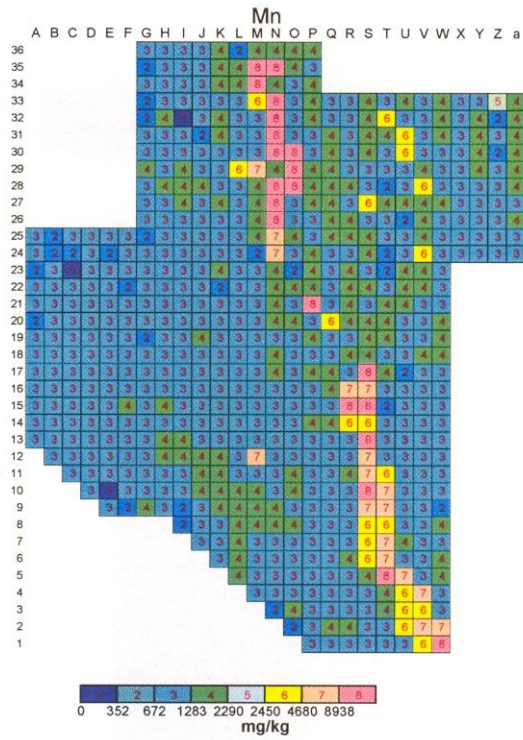


Figure 2 Distribution of High Concentration Grids (3)

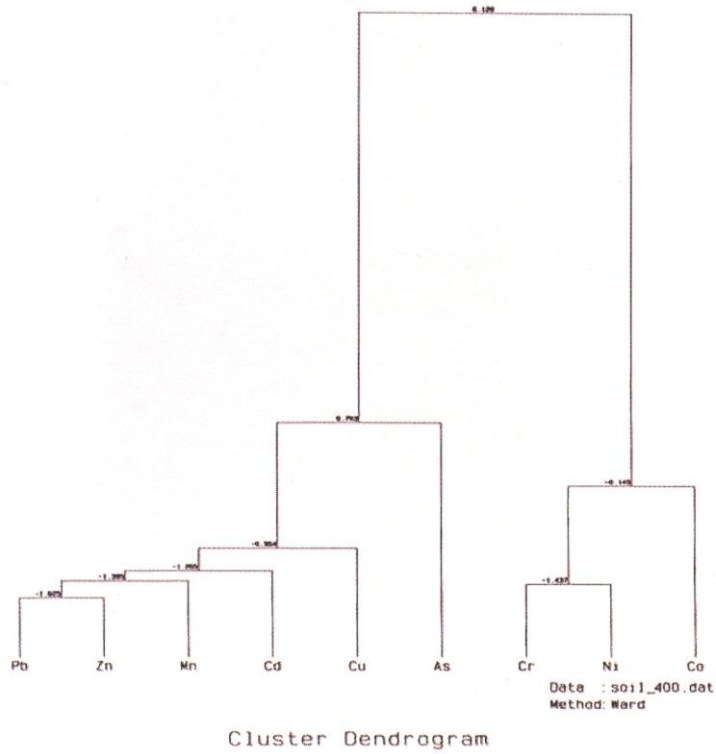
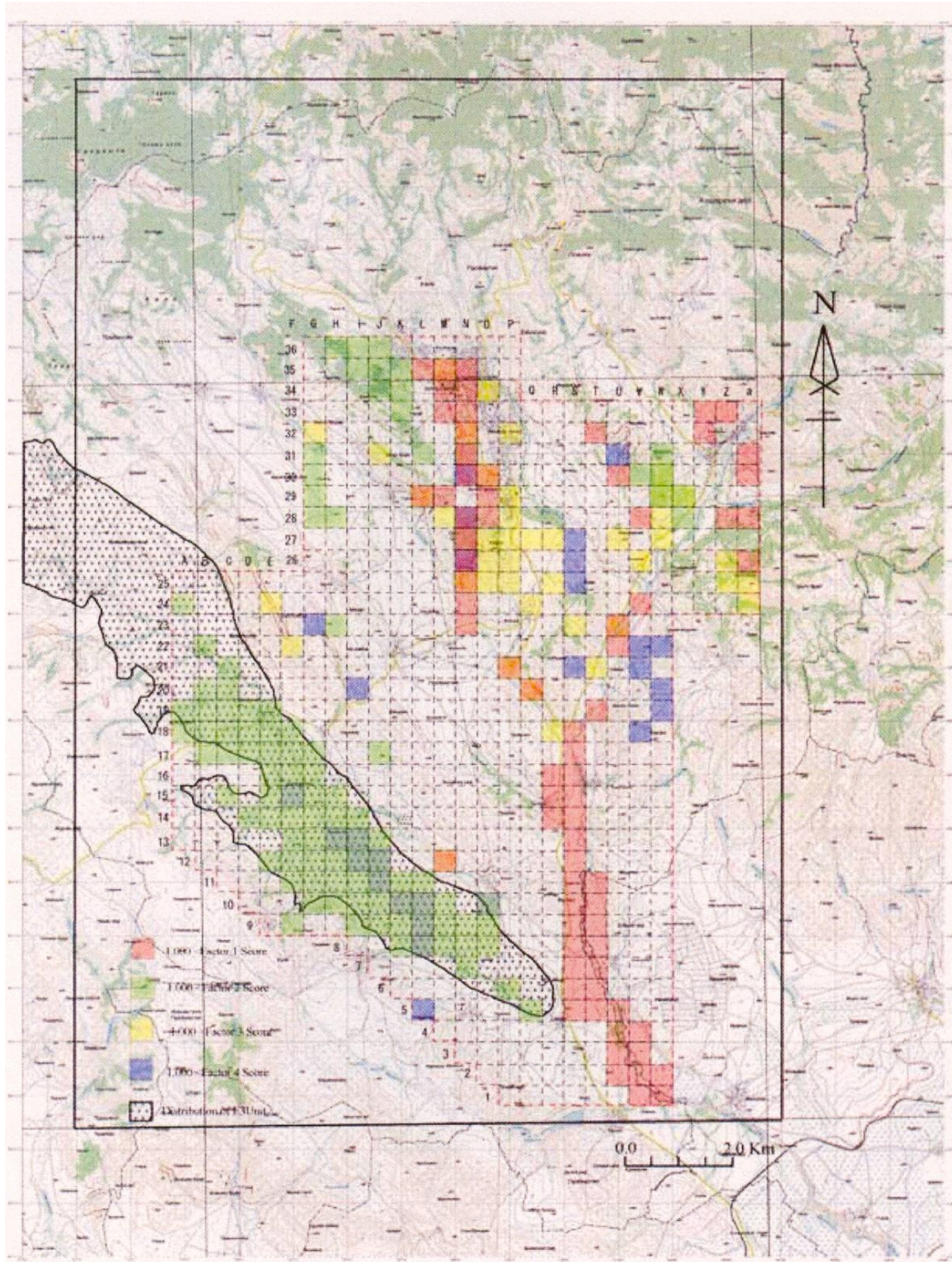
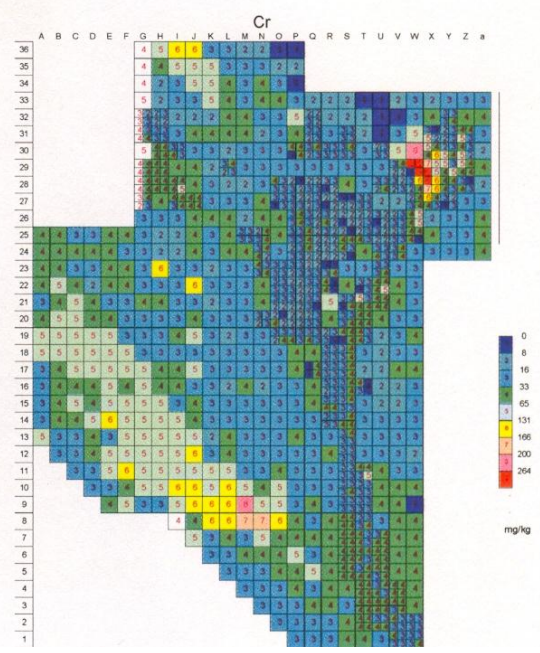
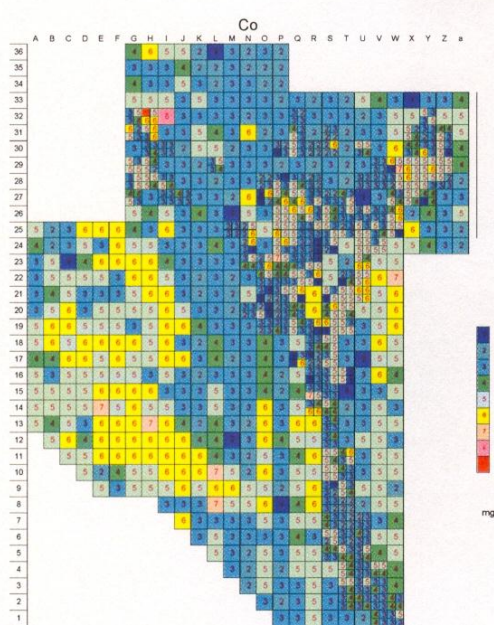
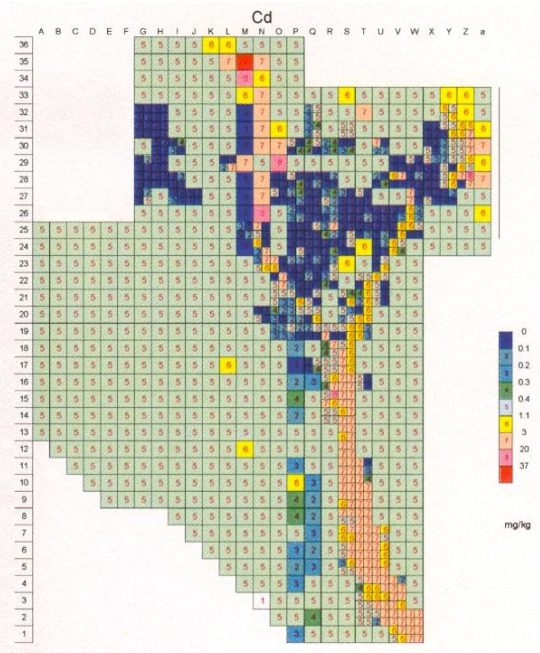
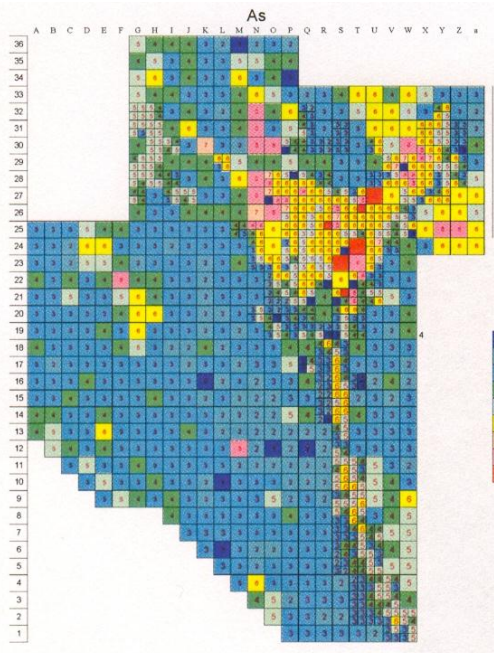


Figure 3 Results of Cluster Analysis



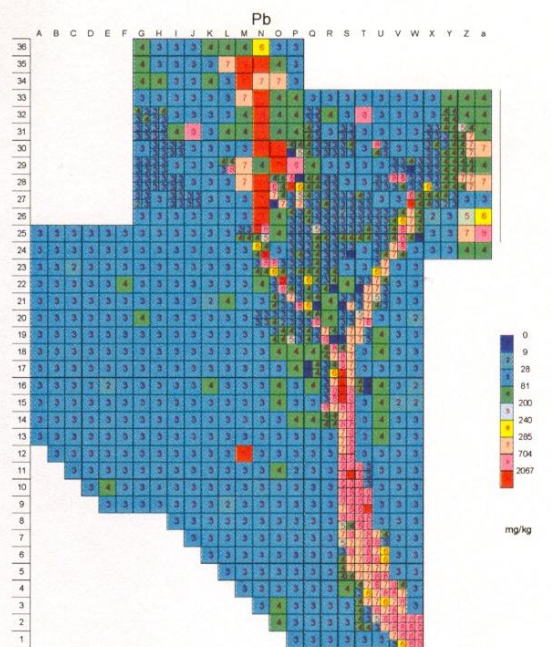
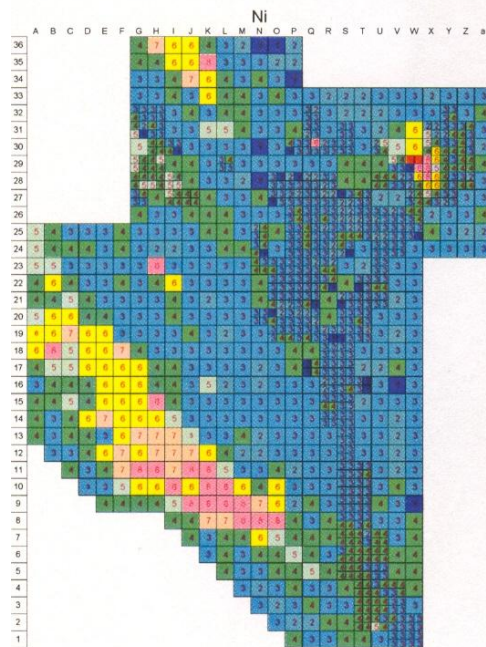
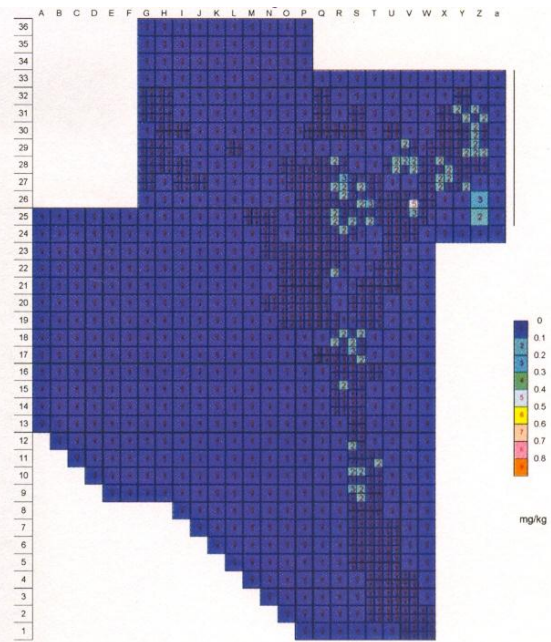
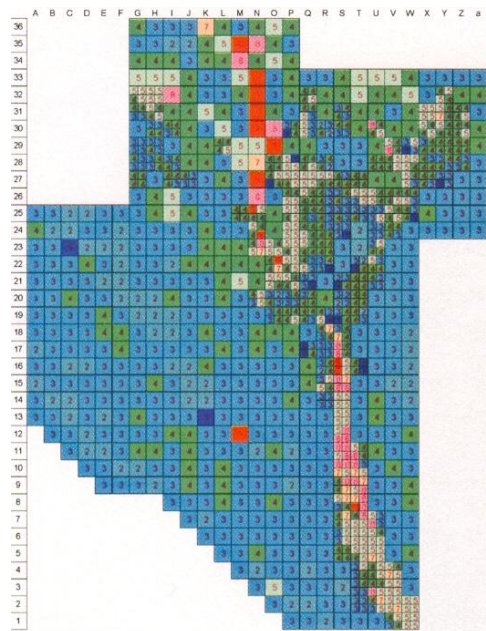
Слика 13 Распределба на високофакторни податоци





Слика 14 Распределба на концентрации на тешки метали (1)





Слика 15 Распределба на концентрации на тежки метали (2)

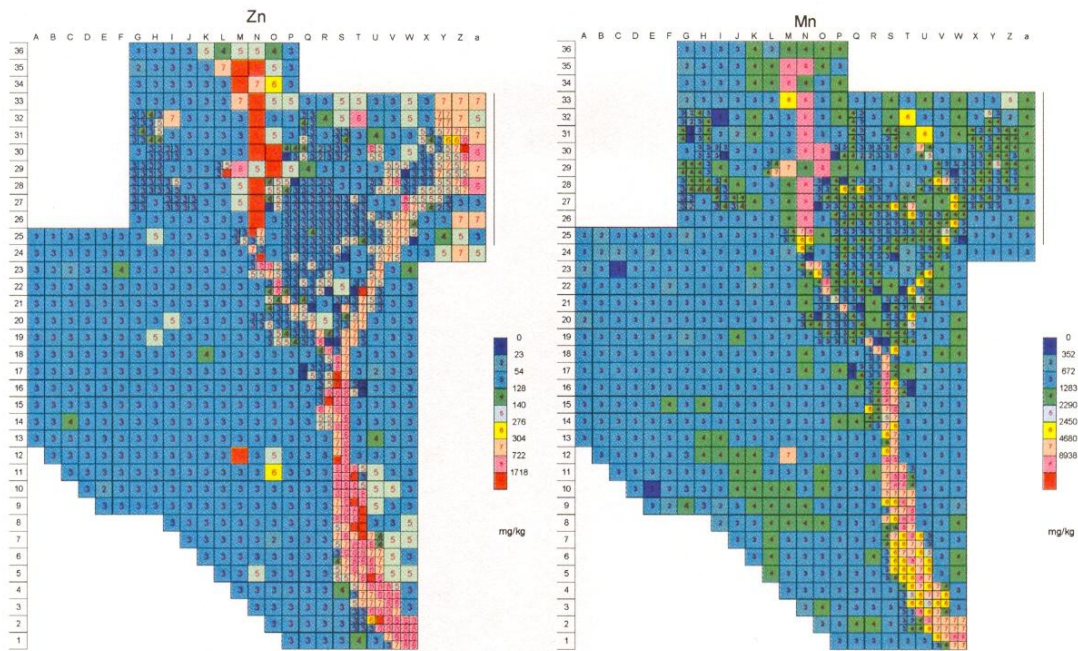
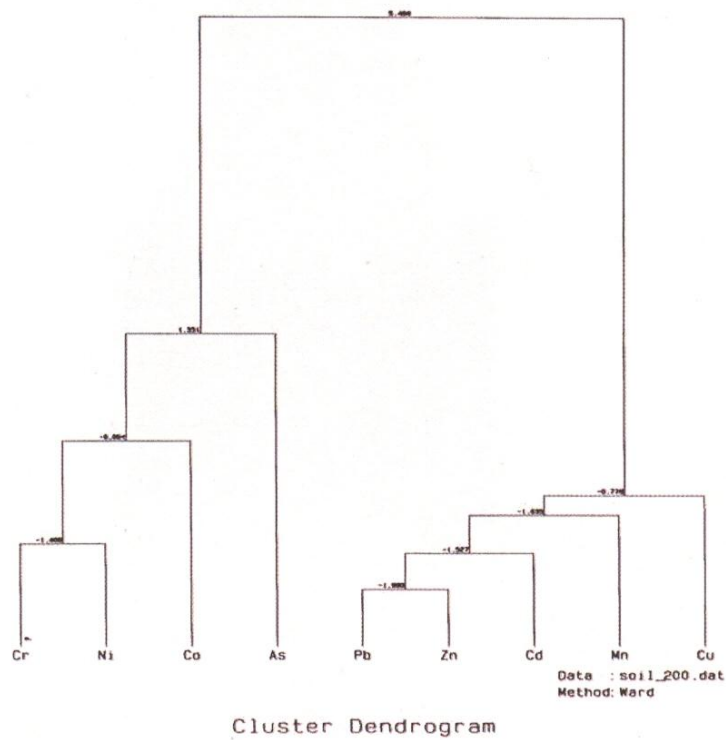
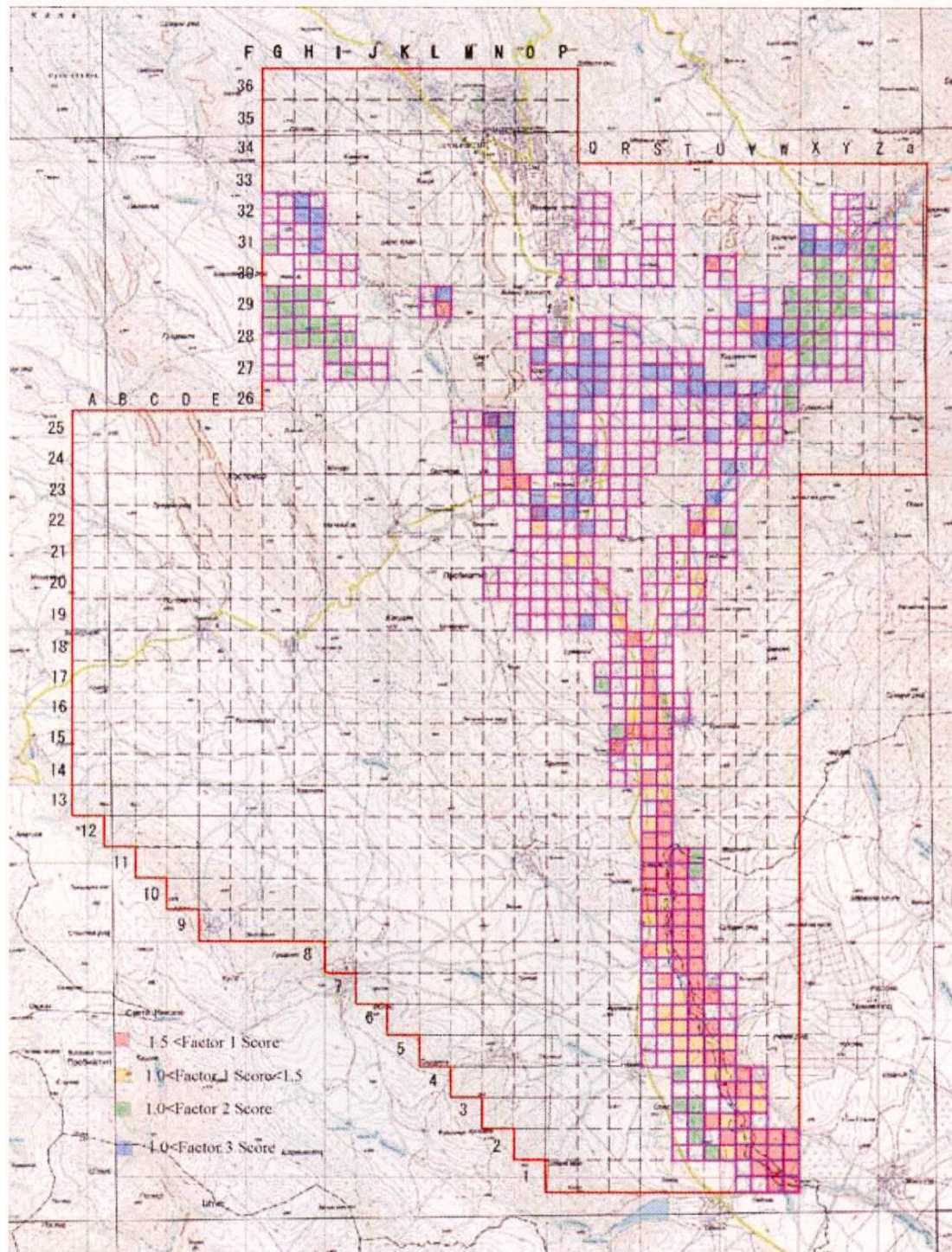


Figure 6 Distribution of Heavy Metal Concentration (3)



Слика 16 Распределба на концентрации на тежки метали (3) и резултати од кластер анализи (200м)





Слика 17 Распределба на високофакторни податоци (200м)