

SLAĐANA Č. ALAGIĆ*, IVANA RANĐELOVIĆ

Univerzitet U Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

Pregledni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:332.32/.36:669.3.5(100)

doi: 10.5937/ZasMat1504397A

Zastita Materijala 56 (4)
397 - 402 (2015)

Maksimalno dozvoljene koncentracije esencijalnih metala bakra i cinka u zemljištu, u zakonodavstvima različitih zemalja

IZVOD

Toksičnost metala kao što su bakar (Cu) i cink (Zn) prisutnih u zemljištu, nije lako prevideti zbog velikog broja faktora koji utiču na ispoljavanje njihovih toksičnih efekata. Ipak, može se reći da se ovi efekti sve više uvećavaju sa povećanjem sadržaja ovih metala u zemljištima koje pre svega nastaje kao posledica sve izraženijih zagađenja antropogenog porekla. Kako bi se umanjili efekti već nastalih zagađenja (eventualna remedijacija zagađenih terena), ali i prevenirale moguće buduće kontaminacije, mnoge zemlje širom sveta danas uvode propise koji ograničavaju sadržaj čak i esencijalnih elemenata Cu i Zn, ugrađujući u svoja zakonodavstva pre svega one rezultate najnovijih naučnih saznanja i metodologija koji obezbeđuju što tačniji uvid u delovanje različitih koncentracija metala na različite žive organizme i to u različitim zemljišnim uslovima. U ovom radu je dat ne samo pregled podataka za maksimalno dozvoljene koncentracije (MAK) u domaćoj i stranoj legislativi, već su navedeni i objašnjeni svi glavni parametri koji mogu da utiču na stepen ispoljavanja toksičnosti metala u zemljištima.

Ključne reči: bakar, cink, zakonodavstvo, maksimalno dozvoljene koncentracije

1. TOKSIČNOST METALA U ZEMLJIŠTU - OSNOVNI POJMOVI

Zemljište čini tanak površinski sloj Zemljine kore, ili litosfere kao spoljnog stenovitog omotača Zemlje. Obrazuje se tokom dugotrajnih procesa raspadanja stena pod uticajem vremenskih promena i uzajamnog delovanja klimatskih, odnosno abiotičkih i biotičkih faktora. Raznovrsne fizičke i hemijske osobine osnovnih komponenti zemljišta koje se formiraju tokom ovih dugotrajnih procesa, uslovljavaju njegov karakter i određuju ga kao supstrat, manje, ili više pogodan za život organizama koji žive u/na njemu. Ova situacija se dodatno uslovljava zbog masovnog i brzog širenja industrijskih aktivnosti, koje nažalost, uobičajeno dovode do nepovoljnih i opasnih posledica po samo zemljište, ali i ukupnu životnu sredinu i što je najvažnije, po sve žive organizme [1]. Posebno opasna grupa materija koja se oslobađa tokom različitih industrijskih, ali i drugih antropogenih aktivnosti kao što

su primena pesticida i veštačkih đubriva u agromiji, manipulacija komunalnim otpadom, ali i otpadnim muljem itd. jesu metali klasifikovani kao "teški metali". To je ona grupa elemenata koja obuhvata sve metale čija je specifična gustina veća od 5 g/cm^3 , a uz koju se upravo najčešće i vezuju pojmovi kao što su: zagađenje, toksičnost, fitotoksičnost i ekotoksičnost. Posebna opasnost pretili od činjenice da ovi polutanti nisu biorazgradivi, odnosno perzistentni su u životnoj sredini. Generalno posmatrajući, u ekološkom smislu, svaki metal, ili metaloid koji prouzrokuje problem u životnoj sredini, odnosno onaj koji se ne može biološki uništiti, trebalo bi tretirati kao teški metal [2-4].

U toksične metale se pre svega ubrajaju oni elementi koji nisu biogeni i deluju isključivo toksično, kao što su: kadmijum (Cd), olovo (Pb), živa (Hg), hrom (Cr) i arsen (As). Međutim i mnogi drugi metali, za koje se inače smatra da su neophodni za normalno funkcionisanje svih živih organizama, pa tako i čoveka, ukoliko su prisutni u previsokim koncentracijama, mogu izazvati nepoželjne, pa čak i smrtno ishode. Tipični primeri u ovom slučaju su: bakar (Cu), cink (Zn), mangan (Mn), gvožđe (Fe), kobalt (Co), jod (I), molibden (Mo), selen (Se), hrom (Cr), bor (B), litijum (Li), nikal (Ni), itd. [2,5-7].

*Autor za korespondenciju: Slađana Alagić

E-mail: salagic@tf.bor.ac.rs

Rad primljen: 06. 07. 2015.

Rad prihvaćen: 14. 09. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Izloženost humane populacije teškim metalima potiče ne samo od inhalacije zagađenog vazduha, ili konzumiranja kontaminirane vode, već i od unošenja kontaminiranih namirnica biljnog, ili životinjskog porekla. Dodatna opasnost pretili od mogućnosti da se teški metali mogu, kroz lance ishrane, koncentrisati u tkivima životinja koje se nalaze na višim trofičkim nivoima, jer su teški metali bioakumulativni u živom svetu. Tokičnost teških metala se odražava u morfološkim i anatomskim promenama na živim tkivima, a posebno kod onih organizama koji žive u, ili na zemljištu, kao što su to brojne biljne i životinjske vrste, ali i zemljišni mikroorganizmi mogu biti izloženi njihovom negativnom dejstvu [6, 8].

Sa druge strane, efikasno usvajanje esencijalnih metala neophodno je za normalan rast i razvoj i biljaka i životinja, odnosno za održanje njihove normalne homeostaze i svaka vrsta u tom smislu, razvija odgovarajuće sposobnosti [5,9-11]. Kao sledeći važan faktor, pojavljuje se takozvana "biodostupnost" ili "bioraspoloživost" samih metala u zemljištu [12,13]. Naime, primećeno je da usvajanje metala, a posebno od strane biljaka, više zavisi od njihovih biodostupnih frakcija, a manje od ukupne količine metala u zemljištu. U ovom smislu, Vamerali i saradnici [4] ističu da dostupnost metala zavisi od:

- intenziteta adsorpcije metala na česticama zemljišta,
- sposobnosti biljaka da desorbuju i prenesu metale do svojih tkiva, ali i
- interakcije sa mikroorganizmima zemljišta.

Što se tiče samog zemljišta, efekti prevelikih koncentracija teških metala na njegove osobine zavise pre svega od reakcija kompleksiranja između katjona teških metala sa drugim komponentama svih zemljišnih faza: čvrste, tečne i gasovite. Ove reakcije su intenzivno studirane poslednjih godina, uz neizostavnu upotrebu određenih specifičnih principa, mehanizama i modela. Glavni subjekti mehanicističkog modelinga i izračunavanja su uvek: hemijske forme koje određuju mobilnost i bioraspoloživost teških metala, kao i vreme zadržavanja (opstanka) polutanata. Međutim, kompleksnost svih mogućih reakcija u prirodnim heterogenim zemljišnim sistemima zahteva puno podataka za ispravno predviđanje ekoloških konsekvenci usled zagađenja zemljišta ovim opasnim kontaminantima. Sudbina teških metala u zemljištu, čije se mobilne frakcije ponašaju kao bivalentni katjoni, zavisi od procesa kao što su: rastvaranje, sorpcija, migracija, precipitacija, okluzija, difuzija, vezivanje za organske supstance, adsorpcija i sorpcija od strane mikroorganizama i volatilizacija [8,14]. Nekoliko svojstava zemljišta, kao što su pH, redoks potencijal i sadržaj organske materije (OM) su poznati kao najvažniji parametri koji upravljaju ovim

procesima [5,6,15]. Rastvorljivost teških metala se najčešće i prikazuje kao funkcija od pH i to zavisno od količine i vrste organskih materija. Generalno, u zemljišnom rastvoru, koncentracije metalnih jona se povećavaju sa smanjenjem pH, zbog njihovog izmeštanja sa mesta razmene na čvrstim površinama usled povećane aktivnosti vodonikovih jona. Na ovaj način, niže vrednosti pH zemljišta povećavaju koncentraciju teških metala u zemljišnom rastvoru i to smanjivanjem njihove adsorpcije na česticama zemljišta. Ovo praktično povećava dostupnost kontaminanata za usvajanje od strane biljaka i zemljišnih organizama, mada to takođe može rezultovati i tolikim povećanjem koncentracija metala u zemljišnom rastvoru, da se one pokažu toksičnim za organizme. Većina katjona (Cd, Cu, Hg, Pb i Zn) je rastvorljivija i dostupnija iz zemljišnog rastvora pri niskim pH (ispod 5,5) [14,16]. Kapacitet katjonske izmene (*Cation Exchange Capacity, CEC*) je mera kapaciteta zemljišta za izmenu jona i predstavlja još jedan važan faktor koji utiče na vezivanje katjona metala za zemljišne čestice. Afinitet metalnih katjona prema vezivanju, redukuje njihovo kretanje, tako da veći kapacitet izmene katjona zemljišta obično podrazumeva veću sorpciju i imobilizaciju metala [16]. Termin koji je usko povezan sa CEC, kao što je "rezistentnost zemljišta na zagađenje teškim metalima", koji koriste neki autori, praktično se odnosi na one kritične vrednosti metalnih polutanata koje pokazuju, ili ne, toksičan efekat na biljke i životnu sredinu. Obično, rezistencija nekiselih, "teških" zemljišta sa većim sadržajem organskih materija prevazilazi rezistenciju lakih peskovitih kiselih zemljišta nekoliko puta. Ovo je veoma značajno pri određivanju stepena opterećenja zagađenja, kao i u razumevanju dugotrajnog ponašanja elemenata u tragovima u zemljištu [8].

Ipak, preovlađujuće mišljenje u stručnoj javnosti danas je da pomenuti zemljišni parametri (pH, OM i CEC) nisu presudni faktori koji utiču na ispoljavanje toksičnosti metala prema organizmima, već su to one zemljišne frakcije metala koje su praktično dostupne organizmima na usvajanje, odnosno tzv. biodostupne koncentracije. Naime, smatra se da kao takve, one upravo mogu predstavljati i potencijalnu toksikološku opasnost [6, 17]. Iako se dugo pretpostavljalo da je forma slobodnog jona metala u zemljišnom rastvoru, kao lako dostupna, ujedno i ona koja je toksična (takozvani model slobodnog metalnog jona, *Free Metal Ion, FMI*) danas postoje i drugi složeni modeli koji objašnjavaju od kojih sve faktora zavisi toksičnost određenog metala na biljke i druge zemljišne organizme, ali i omogućavaju proračune koji mogu predvideti koncentraciju pri kojoj će se toksičnost nekog metala ispoljiti. U ovom smislu, model biotičkog liganda (*Biotic Ligand Model, BLM*) se pojavljuje kao jedan

od najprihvatljivijih, jer on zastupa ideju da ispoljavanje toksičnosti metala zavisi pre svega od metala vezanog na targetnu lokaciju na/ili u određenom organizmu (praktično, biotički ligand), koja pak zavisi od aktivnosti samog metalnog jona u rastvoru i koncentracije kompetitivnih jona (na primer: protona, Ca^{2+} , ili Mg^{2+}). Može se reći da je model biotičkog liganda jedna proširena i preciznija verzija modela slobodnog metalnog jona [6, 18].

Sva ova saznanja učinila su da se danas mnogi autori slažu da se, u odnosu na brojne ekotoksikološke, ili pak humano-toksikološke rizike, mogu definisati kritične granične koncentracije za svaki element, kako esencijalni, tako i neesencijalni. Tako, u zavisnosti od receptora, granične koncentracije se definišu kao:

- Za zemljište: kritična granična koncentracija se odnosi na efekte koji se odražavaju na organizme koji žive u zemljištu (mikrobe i invertebrate) i biljke (mg kg^{-1})
- Za kopnene vode: kritična granična koncentracija koja se odnosi na efekte kod ljudi putem konzumacije (mg L^{-1})
- Za biljke/kopnene životinje: kritična granična koncentracija u biljnom tkivu, animalnom produktu (na primer: meso), ili ciljnom organu, kao što su bubrezi na primer, koja se odnosi na efekte u biljkama i/ili životinjama, ali i ljudima putem ishrane (kriterijum kvaliteta hrane) (mg kg^{-1})
- Za ljude: prihvatljiv dnevni unos (*Acceptable Daily Intake, ADI*) ($\text{mg kg}^{-1}\text{dan}^{-1}$), tj. ona količina elementa kojoj čovek može biti izložen oralnim putem, računato u odnosu na telesnu težinu, bez negativnih efekata po zdravlje [8].

Ipak, primetna je činjenica da pravilnici za određivanje graničnih vrednosti kritičnih koncentracija metala, tzv. "maksimalno dozvoljenih koncentracija, MDK", variraju od jedne države do druge, kako bi se zadovoljili različiti ekološki uslovi svakog regiona i države u svetu. Međutim, oni svakako moraju biti bazirani na sličnim standardnim metodama i eksperimentalnim procedurama za merenje svakog elementa, tj. polutanta. Oni takođe uključuju kriterijume i pojmove koji u različitim zakonskim regulativama, ali i stručnoj i naučnoj literaturi, imaju ista značenja, kao što su:

- LOECs (Lowest Observed Effect Concentration) – najniže koncentracije sa zapaženim efektima,
- LOAECs (Lowest Observed Adverse Effect Concentration) – najniže koncentracije sa zapaženim nepovoljnim efektima,
- PAA (Permissible Annual Application) – dozvoljena godišnja primena,
- MPL (Maximum Permissible Loading) – maksimalno dopušteno opterećenje,
- MCA (Maximum Cumulative Amount) – maksimalni kumulativni iznos,

- RMCL (*Recommended Maximum Contaminant Levels*) – maksimalni preporučeni nivo kontaminanta,
- ELD (*Ecosystem Lethal Dose*) – letalne doze za ekosistem,
- ATL (*Action Trigger Level*) – akcioni okidački nivo (koncentracije iznad kojih su mere i tretmani remedijacije neohodni) [8],
- NOECs (*No Observed Effect Concentrations, ili No Observed Ecological Consequences*) – koncentracije koje nisu dale uočene toksične efekte na organizme u kontrolisanim, laboratorijskim uslovima; praktično, najveća doza pri kojoj nije primećen značajan inhibicioni efekat; ove koncentracije se često nazivaju i kritičnim koncentracijama pri kojima se ne očekuju štetni efekti, te se u praksi procene rizika one uobičajeno koriste za poređenje sa konkretno prisutnim koncentracijama u zemljištu; inače, u praksi, NOECs se najčešće izražavaju kao takozvane "EC10" koncentracije, odnosno kao koncentracije pri kojima je primećeno samo 10% redukcije posmatrane odrednice (u smislu rasta biljke, prinosa i sl.) u poređenju sa kontrolnim uzorcima i
- PNECs (*Predicted Non-Effect Concentration*) – predviđene koncentracije za koje se smatra da neće izazvati neželjene efekte kod posmatranih organizama (biljke, životinje, ili mikroorganizmi), na visokom nivou od 95% populacije (95% protection level) u zavisnosti od zemljišnih parametara kao što su pH, CEC, OM i sadržaj gline; odnose se na efekte koji služe kao vodič u proračunu rizika za životnu sredinu [6].

Dve poslednje kategorije, kao najpreciznije definisane, su upravo one kojima se danas i najčešće teži da se ugrade u propise i legislative zemalja širom sveta, sve u cilju smanjivanja potencijalnih rizika po živi svet od teških metala iz zemljišta, pa tako i od bakra i cinka.

2. BAKAR

Bakar je jedan od nekoliko retkih metala koji se pojavljuju u prirodi kao elementarni. Po podacima koje pruža Alloway [6], prosečna prirodna zastupljenost bakra u Zemljinoj kori iznosi 60 mg kg^{-1} , ali je njegova zastupljenost u različitim vrstama stena veoma različita. Bazaltne magmatske stene imaju veće prosečne koncentracije Cu (90 mg kg^{-1}) nego granitne stene (15 mg kg^{-1}). Sedimentne stene koje se formiraju usled dugogodišnjeg dejstva vremenskih prilika na magmatske stene, uglavnom reflektuju onaj sadržaj Cu koji se nalazi u magmatskim stenama. Gline imaju tipične koncentracije Cu od $20\text{-}200 \text{ mg Cu kg}^{-1}$, dok peščari i krečnjačke stene generalno sadrže od $1\text{-}20 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. Osnovne, prirodne (*background*) koncentracije bakra u zemljištu zavise od geologije i tipič-

no variraju između 2 i 50 mg Cu kg⁻¹ suve mase, mada i koncentracije iznad 100 mg Cu kg⁻¹ takođe mogu biti prirodno prisutne u nekim zemljištima. Po Kabata-Pendias [8], uobičajene srednje vrednosti za Cu u zemljištima variraju od 13 do 24 mg kg⁻¹, dok koncentracije Cu u zemljišnom rastvoru variraju od 3 do 135 µg L⁻¹, što odgovara koncentracijama Cu od 0,047 do 2,125 µM.

Geološki matični materijal jeste najvažniji prirodan izvor Cu, ali prostorna distribucija Cu u određenom zemljištu uglavnom zavisi od regionalne i lokalne geologije. Pri tome, važi generalno pravilo da zemljišta sa većim sadržajem gline i većim sadržajem organske materije imaju i najveće prirodne koncentracije bakra u odnosu na ostala zemljišta. Međutim, jedan od najvažnijih zaključaka u vezi sa kontaminacijom zemljišta bakrom je veliki afinitet površinskog zemljišta da akumulira Cu. Kao posledica toga, sadržaj Cu u zemljištu dostiže ekstremno visoke koncentracije od 3500 mg kg⁻¹ u industrijskim zonama i 1500 mg kg⁻¹ Cu u poljoprivrednom zemljištu. Najveća kontaminacija zemljišta sa više od 4500 mg kg⁻¹, zabeležena je u regionu oko topionice Cu-Ni na poluostrvu Kola, što je sve mnogo više od koncentracija koje se smatraju fitotoksičnim [8].

I pored sve složenosti fenomena ispoljavanja toksičnosti metala iz zemljišta, Alloway [6] navodi da se koncentracije Cu u zemljištima koje se mogu smatrati fitotoksičnim po monokotiledone biljke nalaze u rasponu od 18 do 537 mg kg⁻¹, dok fitotoksične koncentracije za dikotiledone biljke pre-

vazilaze raspon 36 – 698 mg kg⁻¹. Ove vrednosti koncentracija predstavljaju najveće doze Cu pri kojima nema inhibitornog dejstva na biljke, tj. predstavljaju takozvane NOECs vrednosti (urađene na bazi EC10). Generalno, u zavisnosti od "background" koncentracija, pH i OM, toksične koncentracije Cu u zemljištu za sve organizme koji u njemu žive, mogu varirati skoro tri reda veličine: od 3 do 2400 mg Cu kg⁻¹ i ponekad se čak preklapaju sa lokalnim "background" koncentracijama. Koncentracije za koje se smatra da neće izazvati neželjene efekte kod 95% populacije posmatranih biljaka, ili mikroorganizama (PNECs), za bakar iznose od 10 do 200 mg Cu kg⁻¹ u zemljištu i one rastu sa porastom CEC i sadržajem OM i gline. Zemlje Evrope uključile su ove PNECs vrednosti u svoja zakonodavstva 1993. godine, dok su raniji propisi, iz 1986. godine, bili nešto rigorozniji (Tabela 1.). Američka agencija za zaštitu životne sredine, US EPA (*US Environmental Protection Agency*), definisala je svoje (još strožije) ekološke zaštitne granice: ECOSLs (*Ecological Soil Screening Limits*), koje koristi pri monitoringu zemljišta (Tabela 1.). Kada su u pitanju preporuke o primeni remedijacijskih mera (*clean up standards*), vrednosti za Cu u zemljištu, u zavisnosti od zakonodavstva, mogu naravno da dostignu i veće iznose: 63-3100 mg kg⁻¹ za naseljene oblasti i 91-41000 za industrijske oblasti [6]. Srbija takođe ima definisane maksimalne dozvoljene koncentracije za zemljišta različitog tipa, a koje su date u okviru odgovarajućih propisa prilagođenih nameni samog zemljišta (Tabela 1.).

Tabela 1 - Zakonodavna ograničenja za Cu u zemljištima (mg kg⁻¹)

Zakonodavstvo	Granica	Komentar
Evropa (EU direktiva 86/278/EEC) [6, 19]	50-140	PNEC za biljne vrste
Evropa (Regulativa EEC 739/93) [6]	10-200	PNEC za biljke, beskičmenjake i mikroorganizme
SAD (US EPA) [6]	70 (biljke) 80 (beskičmenjaci) 28 (ptice) 49 (sisari)	ECOSLs, bez korekcija svojstava zemljišta
Australija [6]	8-970	Nivo dodatog polutanta u zemljištu sa različitim pH (4-8) i sadržajem OC (1-6 %)
Australija [6]	11-2078	PNEC za biljne vrste Nivo dodatog polutanta u zemljištu sa različitim pH (4-8) i sadržajem OC (1-6 %)
Srbija (Sl. glasnik RS br. 23/94) [20]	100	Pravilnik o dozvoljenim količinama štetnih i opasnih supstanci u zemljištu
Srbija (Sl. glasnik RS br. 88/2010) [21]	36	Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa

3. CINK

Cink je prisutan u svim vrstama zemljišta, ali je tek 24-ti po redu zastupljeni element. Njegove prirodne koncentracije u zemljištu se kreću od 10-100

mg kg⁻¹. Iako je poznat kao "deficitaran element", razne aktivnosti čoveka dovele su do povećanja koncentracije Zn u površinskim slojevima zemljišta, najčešće putem atmosferske depozicije poreklom

iz obojene metalurgije, đubrenja i primene otpadnog mulja. Ipak, cink je jedan od retkih elemenata čija je toksičnost zastupljena u manjoj meri upravo zbog njegovog nedostatka u zemljištu. Proračunato je da je oko jedne trećine globalnog poljoprivrednog zemljišta, ali i useva i ljudske populacije deficitarno u Zn zbog njegovog niskog sadržaja u zemljištu i/ili niske biodostupnosti (usled visokog pH zemljišta) [6].

Koncentracija Zn u stenama može da bude veoma različita. Alloway[6] navodi da su matične magmatske stene kao što je bazalt bogate cinkom (prosečno oko 110 mg Zn kg⁻¹) zbog izomorfne supstitucije sa Fe²⁺, ili Mg²⁺ u fero-magnezijumskim mineralima, dok magmatske stene imaju manje Zn (prosečno oko 40 mg Zn kg⁻¹). Peščari i krečnjaci, koji nastaju od matičnog materijala sa malim sadržajem Zn, sadrže tipično oko 20 mg Zn kg⁻¹, dok gline sadrže 100 mg Zn kg⁻¹, a kod glinovitih škripljaca ima čak i do 1500 mg Zn kg⁻¹. Kako se Zn prirodno nalazi u svim zemljištima, a osnovne koncentracije zavise od hemijskog sastava matičnog materijala, to prosečna koncentracija iznosi oko 55 mg Zn kg⁻¹. Slični rasponi koncentracija dati su i od strane Kabata-Pendias[8] i u principu se brojni autori slažu da zemljišta sa

visokim sadržajem gline imaju veće osnovne koncentracije Zn nego peščana zemljišta zbog njihove veće osnovne koncentracije Zn i većeg kapaciteta da ga apsorbuju i zadržavaju. Kabata-Pendias[8] uzimaju srednju vrednost ukupne koncentracije Zn u površinskim zemljištima u različitim zemljama u SAD (opseg od 17 do 125 mg kg⁻¹), kao "background" sadržaj Zn u zemljištu.

Kao i kod Cu, toksičnost Zn nije lako prevideti zbog velikog broja faktora koji utiču na ispoljavanje njegovih toksikoloških osobina, ali se može reći da se ovi efekti povećavaju sa ukupnim sadržajem Zn u zemljištu i da su veoma izraženi prema biljkama pri koncentracijama od 100 do preko 1000 mg kg⁻¹ [6]. Ekološke zaštitne granice pri monitoringu zemljišta (ECOSLs) koje je uvela US EPA 2005. godine, nalaze se u opsegu od 46 mg Zn kg⁻¹ za ptice i divlje životinje, do 160 mg Zn kg⁻¹ za biljke (tabela 2). Evropska procena rizika, urađena 2008. godine, proglasila je opšte predviđene koncentracije koje ne izazivaju posledice od 26 mg dodatog Zn kg⁻¹ (PNEC), a za koje je, nakon korekcija za biodostupnost i osnovne prirodne "background" koncentracije u zemljištu, dozvoljeno da mogu da iznose i do 150-300 mg ukupnog Zn kg⁻¹, zavisno od karakteristika zemljišta (tabela 2).

Tabela 2 - Zakonodavna ograničenja (mg kg⁻¹) za Zn u zemljištu

Zakonodavstvo	Granica	Objekat zaštite
SAD (US EPA 2005) [6]	160, ECOSL 120, ECOSL	Biljke Zemljišni beskičmenjaci
Evropa (EU direktiva 86/278/EEC) [6, 19]	150-300	/
EU, opasne hemikalije, 2008 [6]	26, PNEC	Biljke, beskičmenjaci, mikroorganizmi u zemljištu
EU zemlje, Švajcarska, USA i Kanada [6]	100-23000, "clean up" vrednosti za naseljene oblasti 360-100000, "clean up" vrednosti za industrijske oblasti	/
UK, mulj [6]	200	Mikroorganizmi
Srbija (Sl. glasnik RS br. 23/94) [20]	300	/
Srbija (Sl. glasnik RS br. 88/2010) [21]	140	/

Tabela 3 - NOECs vrednosti posmatrane kroz Zn dodat u zemljište (mg kg⁻¹), za beskičmenjake, biljke i mikrobiološke procese [6]

Organizmi/procesi	NOEC opseg
Organizmi	
Oligohete	85-1000
Insekti	32-1000
Biljke	32-400
Mikrobiološki procesi	
C mineralizacija	17-1400
N mineralizacija	38-1000
Enzimaska aktivnost	30-2623

Koncentracije poprimaju još veće iznose kada se izražavaju kao najveća doza Zn pri kojoj nema inhibitorynog dejstva, odnosno kao koncentracije ko-

je nisu dale nikakve uočene toksične efekte na zemljišne organizme (NOECs) (tabela 3) [6]. Domaća zakonska regulativa uglavnom prati ograničenja data u Evropskim propisima (tabela 2).

4. LITERATURA

- [1] J.R.Peralta-Videa, M.L.Lopez, M.Narayan, G. Saupe, J. Gardea-Torresdey (2009) The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *Int J Biochem Cell B*, 41, 1665–1677.
- [2] S.Č.Alagić (2014) Strategije biljaka u borbi protiv fitotoksičnih koncentracija metala kao ključni preduslov uspešne fitoremedijacije: Ćelijski mehanizmi, deo I/Plants strategies against metal phytotoxicity as a key prerequisite for an effective phytoremediation: Cellular mechanisms, part I., *Zaštita materijala*, 55(3), 313-322.

- [3] H.Sarma (2011) Metal Hyperaccumulation in Plants: A Review Focusing on Phytoremediation Technology, *J Environ Sci Technol*, 4(2), 118-138.
- [4] T.Vamerali, M.Bandiera, G.Mosca (2010) Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environ Chem Lett*, 8, 1-17.
- [5] S.Č.Alagić, S.B.Tošić, M.D.Dimitrijević, M.M.Antonijević, M.M.Nujkić (2014) Assessment of the quality of polluted areas based on the content of heavy metals in different organs of the grapevine (*Vitis vinifera*) cv Tamjanika, *Environ Sci Pollut R*, Springer New York.
- [6] B.J.Alloway (2013) Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, *Environmental Pollution* (22), third edition. Springer New York.
- [7] A.M.Bhaduri, M.H.Fulekar (2012) Antioxidant enzyme responses of plants to heavy metal stress, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 11, 55-69.
- [8] A.Kabata-Pendias, H.Pendias (2001) Trace elements in soils and plants. CRC Press LLC, Boca Raton.
- [9] S.Č.Alagić, M.M.Nujkić, M.D.Dimitrijević (2014) Strategije biljaka u borbi protiv fitotoksičnih koncentracija metala kao ključni preduslov uspješne fitoremedijacije: Ekskluderi i hiperakumulatori, deo II/Plants strategies against metal phytotoxicity as a key prerequisite for an effective phytoremediation: Excluders and hyperaccumulators, part II, *Zaštita materijala*, 55(4), 435-440.
- [10] S.Č.Alagić, S.S.Šerbula, S.B.Tošić, A.N.Pavlović, J.V.Petrović (2013) Bioaccumulation of Arsenic and Cadmium in Birch and Lime from the Bor Region, *Arch Environ Contam Toxicol*, 65(4), 671-682.
- [11] C.M.Palmer, M.L.Guerinot (2009) Facing the challenges of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants, *Nat Chem Biol*, 5(5), 333-340.
- [12] K.Chojnacka, A.Chojnacki, H.Gorecka, H.Gorecki (2005) Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants, *Sci Total Environ*, 337, 175-182.
- [13] [H.Miaomiao, L.Wenhong, L.Xinqiang, W.Donglei, T.Guangming (2009) Effect of composting process on phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure, *Waste Managem*, 29, 590-597.
- [14] [W.de Vries, J.E.Groenenberg (2009) Evaluation of approaches to calculate critical metal loads for forest ecosystems, *Environ Pollut*, 157, 3422-3432.
- [15] R.Unterbrunner, M.Puschenreiter, P.Sommer, G.Wieshammer, P.Tlustos, M.Zupan, W.W.Wenzel (2007) Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe, *Environ Pollut*, 148, 107-114.
- [16] A.Bhargava, F.F.Carmona, M.Bhargava, S.Srivastava (2012) Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals, *Review, J Environ Manage*, 105, 103-120.
- [17] S.Bose, A.K.Bhattacharyya (2008) Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge, *Chemosphere*, 70, 1264-1272.
- [18] E.Smolders, K.Oorts, P.van Sprang, I.Schoeters, C.R.Janssen, S.P.McGrath (2009) Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: Using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards, *Environ Toxic Chem*, 28(8), 1633-1642.
- [19] EU direktiva 86/278/EEC. Directive (86/278/EEC) on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, *Off. J. Eur. Comm. L181/6* (1986). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31986L0278&from=EN>
- [20] Službeni glasnik Republike Srbije br. 23/94. Pravilnik o dozvoljenim količinama štetnih i opasnih supstanci u zemljištu
- [21] Službeni glasnik R. Srbije br. 88/2010. Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa

ABSTRACT

MAXIMUM ALLOWABLE CONCENTRATIONS OF ESSENTIAL METALS, COPPER AND ZINC IN THE SOIL, IN LEGISLATIONS OF DIFFERENT COUNTRIES

It is not so easy to predict the toxicity of metals such as copper (Cu) and zinc (Zn) in the soil, due to the high number of factors which can affect their toxic effects. However, it can be said, that these effects constantly grows with increasing metals contents in soils, which is a common consequence of growing anthropogenic contamination. Nowadays, for the sake of minimization of the present contamination (eventual remediation of contaminated areas) and prevention of any possible contamination in the future, many countries across the World sated some regulations which limit even the contents of essential elements such as Cu and Zn. In their regulations, they incorporated the results of those topical scientific knowledge and methodologies which provide the most accurate insight into the effects of different metal concentrations on different living organisms in the circumstances of different soil conditions. In this paper, a survey of maximum allowable concentrations (MAC) in the domestic and foreign legislative is given, as well as the list of the main parameters which can affect the toxicity of metals in soils.

Keywords: copper, zinc, legislation, maximum allowable concentrations.

Review paper

Paper received: 6. 07. 2015.

Paper accepted: 14. 09. 2015.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis