

**Univerzitet Crne Gore**  
**Prirodno-matematički fakultet**

**Nevena Cupara**

**PROCJENA ZDRAVSTVENOG RIZIKA  
UNOSA TEŠKIH METALA VOĆEM I  
POVRĆEM U INDUSTRIJSKOM PODRUČJU –  
STUDIJA SLUČAJA: PLJEVLJA, CRNA GORA**

**Doktorska teza**

**Podgorica, oktobar 2023. godine**

**Univerzitet Crne Gore**  
**Prirodno-matematički fakultet**

**Nevena Cupara**

**PROCJENA ZDRAVSTVENOG RIZIKA  
UNOSA TEŠKIH METALA VOĆEM I  
POVRĆEM U INDUSTRIJSKOM PODRUČJU –  
STUDIJA SLUČAJA: PLJEVLJA, CRNA GORA**

**Doktorska teza**

**Podgorica, oktobar 2023. godine**

**University of Montenegro**  
**Faculty of Natural Sciences and Mathematics**

**Nevena Cupara**

**HEALTH RISK ASSESSMENT OF HEAVY  
METAL INTAKE BY FRUITS AND  
VEGETABLES IN THE INDUSTRIAL AREA -  
CASE STUDY: PLJEVLJA, MONTENEGRO**

**PHD thesis**

**Podgorica, October 2023.**

## Sažetak

Ovim radom obuhvaćena je procjena ekološkog i zdravstvenog rizika povezanog sa sadržajem teških metala u poljoprivrednim zemljištima (As, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr) i odabranom voću (jabuka) i povrću (krompir, cvekla, šargarepa, crni luk, zelena salata i spanać), sakupljanim u blizini starog jalovišta rudnika olova i cinka (ROC), termoelektrane koja kao izvor energije koristi uglj (TEP), otvorenog kopa rudnika uglja (RUP), kao i kontrolnog lokaliteta udaljenog od izvora zagađenja (K) u opštini Pljevlja. Ukupno 50 uzoraka zemljišta i u prosjeku 37 uzoraka svake analizirane biljne vrste sa navedenih lokaliteta sakupljano je u toku jeseni 2020. i 2021. godine.

Procjena zagađenja i ekološkog rizika zemljišta vršena je kroz upotrebu indeksa zagađenja ( $I_{Geo}$ ,  $C_f$ ,  $PLI$ ,  $E_r$ ,  $RI$ ). Navedeni indeksi zagađenja ukazali su na najveću kontaminaciju na lokalitetu ROC, praćenu zagađenjem na lokalitetu RUP i TEP, respektivno, dok na kontrolnom lokalitetu nije uočena kontaminacija poljoprivrednog zemljišta.  $RI$  vrijednosti ukazale su na znatan ekološki rizik lokaliteta ROC i RUP, umjeren ekološki rizik TEP i nizak ekološki rizik lokaliteta K.

Zdravstveni rizik kroz različite puteve izloženosti (ingestija, dermalni kontakt, inhalacija) procijenjen je u poljoprivrednom zemljištu i kroz unos voća i povrća. Dermalni kontakt je identifikovan kao glavni faktor koji doprinosi kancerogenom riziku izloženosti zemljištu. Ovaj put izloženosti uočen je kao dominantan i za nekancerogeni zdravstveni rizik izloženosti poljoprivrednom zemljištu za lokalitet MLZ, dok je za ostala tri lokaliteta ingestija bila osnovni put izlaganja. Zdravstveni rizik bio je najveći na lokalitetima ROC i RUP, a najniži na kontrolnom lokalitetu.

U odabranim vrstama voća i povrća identifikovano je prisustvo samo Cu i Zn, dok su ostali teški metali bili ispod limita detekcije instrumenata. Zbog toga bilo je moguće izvesti samo procjenu nekancerogenog zdravstvenog rizika unosa navedenih biljnih vrsta. Nekancerogeni zdravstveni rizik unosa voća i povrća prisutan je za djecu i odrasle na svim ispitivanim lokalitetima, sa izuzetkom rizika za odrasle na kontrolnom lokalitetu, pri čemu je najniži nekancerogeni rizik za obje populacije rizik uočen na lokalitetu K. Najveći doprinos ukupnom nekancerogenom riziku na sva četiri lokaliteta imali su spanać i zelena salata, koji se mogu klasifikovati kao najbolji akumulatori teških metala među ispitivanim vrstama.

Imajući u vidu značajnost Pljevalja kao najvećeg industrijskog centra u Crnoj Gori, ovakvi rezultati mogu biti dobra polazna tačka donosiocima odluka za rješavanje prioriternih problema zagađenja u ovoj opštini, čiji je uticaj na zdravlje stanovništva sveprisutan.

Ključne riječi: teški metali, izvori zagađenja, poljoprivredno zemljište, voće i povrće, ekološki rizik, nekancerogeni rizik, kancerogeni rizik.

## Abstract

This scientific work includes an assessment of ecological and health risks associated with the content of heavy metals in agricultural soil (As, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr) and selected fruit (apple) and vegetables (potato, beet, carrot, onion, lettuce and spinach), collected near the old tailings pond of lead and zinc mine (MLZ), coal-fired thermal power station (CFPS), an open pit coal mine (CM), as well as a control site remote from the pollution sources (C) in the municipality of Pljevlja. A total of 50 soil samples and an average of 37 samples of each analyzed plant species were collected during the fall of 2020 and 2021.

Soil pollution and ecological risk assessment were performed through the use of pollution indices ( $I_{Geo}$ ,  $C_f$ ,  $PLI$ ,  $E_r$ ,  $RI$ ). The aforementioned pollution indices presented the highest contamination at the MLZ site, followed by pollution at the CM and CFPS sites, respectively, while the absence of contamination of agricultural soil was observed at the control site. The  $RI$  values indicated a significant ecological risk of the MLZ and CM sites, a moderate ecological risk of the CFPS and a low ecological risk of the C site.

The health risk through different exposure routes (ingestion, inhalation, dermal contact) was assessed in agricultural soil and through fruit and vegetable intake. Dermal contact has been identified as the major contributor to the carcinogenic health risk of soil exposure. The same route was observed as dominant for the non-carcinogenic health risk of MLZ soil exposure, while for three other sites ingestion was the main exposure route. The health risk was the highest for the MLZ and CM soil samples, and lowest for the C soil samples.

In the selected fruit and vegetables, only the presence of Cu and Zn was identified, while the concentrations of other metals were below the detection limits of the instruments. Therefore, it was possible to assess only the non-carcinogenic health risk of intake of mentioned plant species. The non-carcinogenic health risk of fruit and vegetables was present for children and adults in all investigated sites, with the exception of the risk for adults in the C site, where the lowest non-carcinogenic health risk for both populations was observed. The largest contributors to the non-carcinogenic health risk in all investigated sites were spinach and lettuce, which can be classified as the best accumulators of heavy metals among the tested species.

Bearing in mind the importance of the municipality of Pljevlja as the largest industrial centre in Montenegro, these results can be a good base point for decision-makers to solve priority pollution problems in this town, whose impact on population health is ubiquitous.

Keywords: heavy metals, sources of pollution, agricultural soil, fruit and vegetables, ecological risk, non-carcinogenic risk, cancerogenic risk.

## Sadržaj

UVOD.....	1
CILJ .....	5
PREGLED LITERATURE.....	8
1. Teški metali.....	9
1.1. Teški metali u životnoj sredini.....	9
1.2. Biodostupnost teških metala.....	12
2. Usvajanje i translokacija teških metala u biljkama.....	13
2.1. Mehanizmi detoksifikacije i tolerancije biljaka na teške metale.....	19
2.2. Toksični efekti teških metala u biljkama .....	24
2.3. Uticaj teških metala na metaboličke procese biljaka .....	29
2.3.1. Bakar (Cu) .....	29
2.3.2. Cink (Zn) .....	30
2.3.3. Hrom (Cr) .....	31
2.3.4. Živa (Hg) .....	33
2.3.5. Kadmijum (Cd) .....	34
2.3.6. Olovo (Pb) .....	35
2.3.7. Arsen (As).....	36
2.4. Sadržaj teških metala u odabranim vrstama voća i povrća .....	38
2.4.1. Jabuka ( <i>Malus domestica</i> Borkh.) .....	38
2.4.2. Crni luk ( <i>Allium cepa</i> L.) .....	41
2.4.3. Krompir ( <i>Solanum tuberosum</i> L.) .....	43
2.4.4. Šargarepa ( <i>Daucus carota</i> L.).....	46
2.4.5. Cvekla ( <i>Beta vulgaris</i> L.).....	47
2.4.6. Zelena salata ( <i>Lactuca sativa</i> L.).....	48
2.4.7. Spanać ( <i>Spinacea oleracea</i> L.).....	49
3. Putevi izloženosti čovjeka teškim metalima i njihova toksičnost.....	50
4. Procjena ekološkog rizika.....	55
4.1. Procjena ekološkog rizika usljed prisustva teških metala u poljoprivrednom zemljištu.....	56
5. Procjena zdravstvenog rizika.....	57
5.1. Zdravstveni rizik unosa teških metala konzumacijom voća i povrća .....	59

MATERIJAL I METODE.....	61
4. Opis istraživanog područja .....	62
4.1. Prirodne karakteristike opštine Pljevlja .....	62
4.2. Geološki sastav opštine Pljevlja.....	63
4.3. Klimatske karakteristike Pljevlja.....	64
5. Izvori zagađenja u opštini Pljevlja.....	66
5.1. Stanje životne sredine u Pljevljima .....	68
6. Istraživano područje.....	70
7. Opis istraživanih vrsta voća i povrća .....	72
8. Uzorkovanje .....	77
8.1. Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta.....	77
8.2. Uzorkovanje biljnog materijala .....	78
9. Priprema uzoraka za analizu.....	78
9.1. Laboratorijsko posuđe i reagensi .....	78
9.2. Priprema uzoraka poljoprivrednog zemljišta za određivanje sadržaja teških metala.....	79
9.3. Priprema uzoraka zemljišta za određivanje pH vrijednosti.....	80
9.4. Priprema uzoraka voća i povrća za određivanje sadržaja teških metala 80	
10. Hemijska analiza sadržaja teških metala i kontrola kvaliteta .....	81
11. Biokoncentracioni faktor ( <i>BCF</i> ).....	83
12. Određivanje pH vrijednosti zemljišta.....	83
13. Geo-hemijski faktori zemljišta .....	84
13.1. Indeks geo-akumulacije ( $I_{Geo}$ ) .....	84
13.2. Faktor kontaminacije ( $C_f$ ) .....	85
13.3. Indeks opterećenja zagađenjem ( <i>PLI</i> ) .....	85
13.4. Faktor ekološkog rizika ( $E_r$ ) .....	85
b) Faktor kontaminacije metalom ( $C_f$ ) .....	86
13.1. Indeks ekološkog rizika ( <i>RI</i> ) .....	87
14. Pokazatelji zdravstvenog rizika izloženosti kontaminiranom zemljištu....	87
15. Pokazatelji zdravstvenog rizika izloženosti kontaminiranim biljnim vrstama.....	89
16. Statistička obrada podataka.....	90
REZULTATI.....	92

17. Procjena zagađenja poljoprivrednog zemljišta teškim metalima u opštini Pljevlja.....	93
17.1. Sadržaj teških metala u zemljištu .....	93
17.2. Kvalifikacija poljoprivrednog zemljišta na osnovu pH vrijednosti.....	96
18. Kvalifikacija nivoa zagađenosti zemljišta teškim metalima .....	96
18.1. Indeks geo-akumulacije ( $I_{Geo}$ ) .....	96
18.2. Faktor kontaminacije ( $C_f$ ) .....	97
18.3. Indeks opterećenja zagađenjem (PLI) .....	98
18.4. Faktor ekološkog rizika ( $E_r$ ) .....	99
18.5. Indeks ekološkog rizika (RI) .....	100
19. Procjena zdravstvenog rizika usljed zagađenja poljoprivrednog zemljišta teškim metalima .....	102
19.1. Nekancerogeni zdravstveni rizik izlaganja kontaminiranom zemljištu 102	
19.2. Kancerogeni zdravstveni rizik izlaganja kontaminiranom zemljištu ...	104
20. Sadržaj teških metala u odabranim vrstama voća i povrća .....	106
20.1. Prikaz nivoa usvajanja teških metala kroz biokoncentracioni faktor (BCF) 110	
21. Procjena zdravstvenog rizika usljed konzumiranja biljnih kultura gajenih na teritoriji opštine Pljevlja .....	111
21.1. Procjena nekancerogenog zdravstvenog rizika unosa biljnih vrsta.....	111
22. Rezultati statističke analize.....	115
22.1. Pirsonova korelaciona analiza .....	115
22.2. Analiza glavnih komponenti (PCA) .....	117
DISKUSIJA .....	120
23. Analiza rezultata sadržaja teških metala u odabranim poljoprivrednim kulturama .....	128
ZAKLJUČCI .....	136
LITERATURA .....	142
PRILOZI.....	167



#### INFORMACIJE O DOKTORANDU

Ime i prezime:	Nevena Cupara
Datum i mjesto rođenja:	12.04.1993.
Naziv završenog postdiplomskog studijskog programa:	Prirodno-matematički fakultet, smjer Biologija
Godina završetka:	2023.

#### INFORMACIJE O DOKTORSKOJ TEZI

Naziv studija:	Doktorski studijski program Biologija
Naziv teze:	Procjena zdravstvenog rizika unosa teških metala voćem i povrćem u industrijskom području–studija slučaja: Pljevlja, Crna Gora
Fakultet:	Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet Crne Gore

#### UDK, OCJENA I ODBRANA DOKTORSKE TEZE

Datum prijave doktorske teze:	09.02.2021.
Datum sjednice Senata Univerziteta na kojoj je teza prihvaćena:	20.04.2021.
Komisija za ocjenu podobnosti teze i kandidata:	Dr Slobodanka Pajević, redovni profesor Dr Dijana Đurović, docent Dr Miljan Bigović, vanredni profesor Dr Irena Nikolić, redovni profesor Dr Slađana Krivokapić, redovni profesor
Mentor:	Prof. dr Slađana Krivokapić
Komentor:	Prof. dr Irena Nikolić
Komisija za ocjenu doktorske teze:	Dr Slobodanka Pajević, redovni profesor Dr Dijana Đurović, docent Dr Miljan Bigović, vanredni profesor Dr Irena Nikolić, redovni profesor Dr Slađana Krivokapić, redovni profesor
Komisija za odbranu doktorske teze:	Dr Slobodanka Pajević, redovni profesor

Dr Dijana Đurović, docent

Dr Miljan Bigović, vanredni profesor

Dr Irena Nikolić, redovni profesor

Dr Slađana Krivokapić, redovni profesor

Datum odbrane:

06.10.2023.

## Zahvalnica

*Ova doktorska disertacija je dio naučno-istraživačkog projekta pod nazivom „Procjena zdravstvenog rizika u opštini Pljevlja na osnovu podataka dobijenih iz humanog biomonitoringa“ koji je realizovao Institut za javno zdravlje Crne Gore, a finansiralo Ministarstvo nauke.*

*Eksperimentalni dio ove teze rađen je u laboratorijama Instituta za javno zdravlje Crne Gore, te koristim ovu priliku da se zahvalim svim zaposlenima koji su svojim angažmanom i nesebičnom pomoći i podršci doprinijeli izradi ove teze.*

*Neizmjernu zahvalnost dugujem mojim mentorima prof. dr Ireni Nikolić i prof. dr Slađani Krivokapić za sugestije, strpljenje, i prije svega pomoć kod pripreme i objave naučnih radova.*

*Ogromnu zahvalnost dugujem i doc. dr Dijani Djurović za pruženu šansu i ukazano povjerenje.*

*Dugujem svoju najdublju zahvalnost mom saradniku Ivani Milašević, na nesebično prenesenom znanju, sjajnoj atmosferi u laboratoriji i najboljoj pomoći koju sam mogla da imam od početka zajedničkog rada.*

*Veliko hvala svim mojim Pljevljacima koji su bili nesebični i dobronamjerni, čime su umnogome olakšali sakupljanje uzoraka.*

*Na kraju, hvala porodici, Marku i drugarima na podršci, strpljenju i razumjevanju.*

Autor

## UVOD

Uloga hrane kroz vrijeme se značajno mijenja-od konzumiranja hrane sa ciljem preživljavanja, do odabira namirnica radi poboljšanja zdravlja potrošača i prevencije mnogih bolesti. Ipak, osnovni cilj prilikom unosa hrane je da ona bude bezbijedna, bez obzira koliko je nutritivno značajna. Stoga su razvijene različite metode detekcije i monitoringa toksičnih supstanci u namirnicama radi sprječavanja stavljanja na tržište nebezbijednih namirnica. Stroge mjere kontrole dovele su do razvoja sve efikasnijih metoda sinteze novih jedinjenja, za čije otkrivanje je potrebno dosta vremena, koja služe za povećanje prinosa i bolji izgled voća i povrća, samim tim i veću zaradu proizvođača. Sa druge strane, veliki je broj toksičnih supstanci koje u namirnice, kao što su voće i povrće, dospiju slučajno, a najčešći uzrok ovakvih pojava je zagađenje životne sredine.

Proces industrijalizacije, sve veće potrebe za energijom, kao i eksploatacija prirodnih resursa ključni su uzročnici rastućeg problema zagađenja životne sredine koji ima velike šanse da ugrozi biodiverzitet i naruši ekosistem. Veliki broj organskih i neorganskih polutanata ispušta se u vode, koje dalje zagađuju zemljišta i sediment (Giacomino i sar., 2016).

Trendovi u ekologiji podrazumijevanju zamjenu postojeće teške industrije zelenom industrijom koja bi smanjila opterećenje na ekosistem na globalnom nivou. Međutim, ovakav vid industrijalizacije ima značajno manju proizvodnju, što modernom potrošački nastrojenom društvu ne ide u prilog, pa se teška industrija samo izmješta u siromašnije zemlje, sa jeftinom radnom snagom i značajno lošijim propisima koji se odnose na zaštitu životne sredine, što bogatim zemljama donosi još veću zaradu, sa prividnom slikom o ekološki osviješćenim područjima.

Teški metali spadaju u najštetnije zagađivače, koji se, za razliku od organskih zagađivača, ne mogu razgraditi niti uništiti, a posljedica toga je bioakumulacija u biljnim, ljudskim i životinjskim organizmima do kojih mogu dospjeti, prvenstveno, putem lanca ishrane. Naravno, teški metali se prirodno nalaze u sastavu sedimenata, ali se pod uticajem antropogenih aktivnosti (sagorijevanje fosilnih goriva, upotreba organskih ili mineralnih đubriva i pesticida, metalurška industrija, rad motornih

vozila) njihove koncentracije konstantno povećavaju i teški metali postaju sve lakše dostupni, u čemu se i ogleda njihova toksičnost (Adriano, 2001).

Prirodni sadržaj teških metala u zemljištu, koncentracija metala u mineralnim đubrivima kao i koncentracija đubriva u zemljištu utiču na sastav minerala, a samim tim i teških metala u biljkama. U sastavu poljoprivrednog zemljišta neizostavno je prisustvo određenih koncentracija metala koji đubrenjem organskim ili mineralnim đubrivom dospijevaju u zemljište. Sa druge strane, sredstva za zaštitu bilja su čest izvor teških metala. Dalja sudbina teških metala koji dospiju u poljoprivredna zemljišta zavisi od više faktora. Jedan od faktora su osobine zemljišta koje igraju ključnu ulogu u biodostupnosti istih. Mobilnost i usvajanje teških metala od strane biljaka su pod uticajem prisustva organske i neorganske materije u zemljištu. Starost zemljišta je, takođe, jedan od bitnih faktora koji mogu da izmijene biodostupnost metala. Pored uticaja osobina zemljišta, veliki uticaj na biodostupnost teških metala ima tip biljke koja raste na poljoprivrednom zemljištu. Različite biljne vrste na različite načine usvajaju metale i akumuliraju u biljna tkiva. Stoga i koncentracije teških metala variraju, kako u različitim tkivima jedne vrste, tako i među biljnim vrstama ili podvrstama koje ih usvajaju (Zwolak i sar., 2019).

Kada jednom dospiju u zemljište ili vodu, teški metali se mogu akumulirati u usjevima, povrću, voću. Oni se talože na površini biljaka, a odatle apsorbuju u različita biljna tkiva. Svi noviji propisi o kvalitetu hrane iz godine u godinu smanjuju maksimalno dozvoljene koncentracije toksičnih metala u prehrambenim proizvodima zbog povećane svijesti o riziku kome se potrošači izlažu u vrijeme popularizacije zdrave ishrane, konzumacije sve većih količina voća i povrća sa ciljem unosa što raznovrsnije hrane. Postoje različite organizacije koje su odgovorne za uspostavljanje propisa vezanih za sadržaj teških metala u prehrambenim proizvodima kao što su Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (EPA – Environmental Protection Agency) i Uprava za hranu i lijekove (FDA – Food and Drug Administration), koje su u više navrata prijavljivale da povrće i voće može imati funkciju medijuma za prenošenje toksičnih supstanci poput ostataka pesticida i teških metala. Bolesti uslovljene unosom teških metala su raznovrsne i mogu dovesti do nastanka mnogih oboljenja, kao što su: anemija, bolesti pluća, hiperaktivnost, neplodnost kod muškaraca, kancer, ali i smrt (Manzoor i sar., 2018).

Konzumiranje kontaminirane hrane je osnovni način na koji teški metali dospijevaju u ljudsko tijelo. Na primjer, više od 70% dnevnog unosa kadmijuma dešava se putem lanca ishrane, tako da unos vrsta gajenih na kontaminiranom zemljištu može dovesti do povećane akumulacije teških metala u ljudskom tijelu (npr. jetra i bubrezi). Neki teški metali, kao što su Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Mo predstavljaju mikronutritijente neophodne za održavanje normalnih funkcija organizma ukoliko su prisutni u tragovima. Međutim, neki toksični teški metali, kao što su Pb, Hg, Cr, Cd, As, opasni su po ljudsko zdravlje čak i ako se nalaze u tragovima, naročito po trudnice i djecu. Zwolak i sar. (2019) su teške metale, na osnovu njihove toksičnosti po živa bića, razvrstali u opadajućem nizu Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al.

Teški metali iz zemljišta predstavljaju direktnu opasnost po životnu sredinu i utiču na ljudsko zdravlje direktno ingestijom, dermalnim kontaktom ili oralnim unosom hrane putem lanca ishrane i transporta teških metala iz zemljišta u biljke koje se konzumiraju. Toksični metali mogu poremetiti brojne biohemijske procese u ljudskom tijelu, uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme i mogu dovesti do povećane incidence hroničnih bolesti. Iz ovog razloga, izražena je zabrinutost zbog potencijalnih rizika od unosa toksičnih metala putem prehrambenih proizvoda, a posebno je važno ispitati nivo toksičnih metala u najčešće konzumiranoj hrani kako bi se procijenili rizici po zdravlje ljudi i kako bi se na taj način zaštitilo zdravlje konzumenata (Liang i sar., 2019).

Kao jedna od najvažnijih industrijskih opština Pljevlja predstavljaju i najveću crnogorsku ekološku crnu tačku zbog uticaja zagađujućih jedinjenja iz više izvora zagađenja (Puljić, 2014). Termoelektrana sa deponijom pepela i šljake Maljevac, rudnik uglja sa jalovištem Jagnjilo, rudnik cinka i olova sa starim flotacionim jalovištem Gradac su tri najveća izvora zagađenja. Pored toga, prema podacima koje je objavilo Ministarstvo održivog razvoja i turizma Crne Gore, sezona grijanja u Pljevljima u prosjeku traje 8 mjeseci, pri čemu se za grijanje koristi ugalj ili drva. Kroz industrijske procese kombinovane sa specifičnom klimom ugrožena je životna sredina i zagađeni vazduh, voda i zemljište. Karakteristike otpadnih voda na teritoriji Pljevalja, takođe ne ispunjavaju zahtjeve propisane važećim pravilnicima za vode. U zemljama sa intenzivnom upotrebom uglja kao izvora energije, rezultati

ispitivanja pokazuju da više ljudi umre od zagađenja ugljem nego u saobraćajnim nesrećama. Opština Pljevlja, sa druge strane, spada u veća poljoprivredna područja Crne Gore, na kojima uspijeva veliki broj poljoprivrednih kultura, sa obiljem prirodnih bogatstava, šuma i ruda (*Plan kvaliteta vazduha za opštinu Pljevlja*, 2013).

Procjena rizika po ljudsko zdravlje predstavlja metod procjene vjerovatnoće štetnih efekata kod ljudi prouzrokovanih izlaganjem zagađivačima na određenom lokalitetu. Dakle, ovom metodom se procjenjuju štetni (toksični) efekti zagađivača, kao i načini na koje ljudi mogu biti izloženi ovim supstancama. Hemijske analize koncentracija teških metala porijeklom iz različitih izvora (vazduh, zemljište, sediment, vegetacija) predstavljaju zanimljiv indirektan metod za procjenu rizika po zdravlje ljudi. Međutim, da bi se napravila efikasna i održiva hemijska metodologija procjene zdravstvenog rizika, ona mora biti potpomognuta biološkim i toksikološkim metodama. S tim u vezi, vjeruje se da procjena zdravstvenog rizika po zdravlje igra važnu ulogu u zaštiti ljudi od smetnji izazvanih teškim metalima (Oves i sar., 2012).

## CILJ

Jedan od ključnih problema svake ekološki degradirane sredine je činjenica da zagađenje nije moguće izolovati. Visoke koncentracije zagađujućih materija ne pogađaju samo urbane sredine, već se mogu naći i u okolnim, ruralnim područjima. Intenzivna proizvodnja, porast stanovništva, potreba za boljim iskorištavanjem prostora, ali i materijalna dobit, uslovile su da se industrijske zone u velikoj mjeri približe zonama poljoprivredne proizvodnje, čime je u rizik dovedena bezbijednost svega što se može proizvesti na ovakvom zemljištu. Pored same blizine izvora zagađenja, različiti su načini na koje teški metali mogu dospjeti u poljoprivredne kulture.

Rudnici i termoelektrane mogu na različite načine uticati na veću biodostupnost teških metala, prvenstveno atmosferskim putem. U zavisnosti od veličine čestica, aerosoli u čijem sastavu su i teški metali mogu dospjeti prvenstveno na površine koje su u neposrednoj blizini izvora zagađenja, ali i na udaljene lokalitete u zavisnosti od pravca i jačine vjetrova. Na ovaj način može doći do suve depozicije teških metala na nadzemne djelove biljke, ali i do mokre depozicije koja zavisi od količine padavina na određenom lokalitetu. Ukoliko se ovim putem ne usvoje teški metali drugi izvor je korijenski sistem biljaka koji može, u zavisnosti od biodostupnosti teških metala, usvojiti iste deponovane u zemljištu, bez obzira da li se radi o esencijalnim ili neesencijalnim elementima.

Često se, sa ciljem ispitivanja stanja životne sredine koriste neke biljne vrste za praćenje stanja životne sredine (biomonitoring), ali se obično biraju vrste koje su prirodno nastanjene na zagađenim lokalitetima. Pošto se kod ovakvih vrsta uočava izvjesna otpornost na zagađenje, moguće je ispitati mehanizme kojima se biljke štite od uticaja teških metala. Ovakve vrste se dalje mogu koristiti za fitoremedijaciju kontaminiranog zemljišta.

Ukoliko se biraju vrste koje se gaje na zagađenim lokalitetima, svrha određivanja sadržaja teških metala je procjena opterećenosti lanca ishrane zagađujućim supstancama, u ovom slučaju teškim metalima. Naravno, ovdje se postavlja pitanje koliko kontaminacija teškim metalima utiče na vrste gajene na kontaminiranom zemljištu i koliko može uticati na zdravlje potrošača.



Stoga je primarni cilj ove doktorske disertacije određivanje koncentracije teških metala (bakar (Cu), cink (Zn), hrom (Cr), olovo (Pb), kadmijum (Cd), arsen (As) i živa (Hg)) u uzorcima poljoprivrednih zemljišta i djelova biljaka uzorkovanih u blizini tri izvora zagađenja, kao i kontrolnom lokalitetu udaljenom od zone zagađenja u opštini Pljevlja:

- a) Lokalitet I - rudnik olova i cinka sa flotacionim jalovištem Gradac, u daljem tekstu ROC;
- b) Lokalitet II - termoelektrana sa deponijom pepela i šljake Maljevac, u daljem tekstu TEP;
- c) Lokalitet III - rudnik uglja sa jalovištem Jagnjilo, u daljem tekstu RUP;
- d) Lokalitet IV – poljoprivredna zemljišta udaljena od izvora zagađenja kao kontrolna lokacija, u daljem tekstu K.

Na osnovu sadržaja teških metala u zemljištu i gajenim poljoprivrednim vrstama u opštini Pljevlja, bilo je moguće odrediti porijeklo ispitivanih metala i opterećenost poljoprivrednog zemljišta istim kroz izračunavanje:

1. Faktora zagađenja zemljišta:
  - a) Indeks ekološkog rizika ( $R_i$ , engl. Ecological Risk Index)
  - b) Faktor ekološkog rizika ( $E_r$ , engl. Ecological Risk Factor)
  - c) Faktor kontaminacije ( $C_f$ , engl. Contamination Factor)
  - d) Indeks geoakumulacije ( $I_{geo}$ , engl. Index of Geo-accumulation)
  - e) Indeks opterećenja zagađenja teškim metalima ( $PLI$ , engl. Pollution Load Index);
2. Faktora zagađenja poljoprivrednih kultura:
  - a) Bioakumulacioni faktor ( $BAF$ , engl. Bio-accumulation Factor).
3. Indeksa procjene zdravstvenog rizika izloženosti poljoprivrednom zemljištu kontaminiranim teškim metalima po djecu i odrasle:
  - a) Prosječna dnevna doza unesenih metala putem inhalacije, ingestije ili dermalno ( $ADD$ , engl. Average Daily Dose)
  - b) Nekancerogeni faktori rizika po zdravlje ( $HQ$ , engl. Hazard Quotient i  $HI$ , engl. Hazard Index)
  - c) Kancerogeni faktori rizika po zdravlje ( $CR$ , engl. Cancerogenic Risk i  $TCR$ , engl. Total Cancerogenic Risk);

4. Indeksa procjene zdravstvenog rizika izloženosti gajenim poljoprivrednim vrstama potencijalno kontaminiranim teškim metalima po djecu i odrasle:

- a) Procijenjeni dnevni unos (*EDI*, engl. Estimated Daily Intake)
- b) Izloženost teškim metalima kroz unos pojedinačne biljne vrste (*THQ*, engl. Target Hazard Quotient)
- c) Izloženost teškim metalima kroz sumu izloženosti pojedinačnim biljnim vrstama (*TTHQ*, engl. Total Hazard Quotient)
- d) Ukupan indeks izloženosti teškim metalima putem unosa gajenih biljnih vrsta (*HI*, engl. Hazard Index).

Na osnovu dobijenih rezultata moguće je utvrditi koji lokalitet je najviše opterećen teškim metalima, ali i koja biljna vrsta, gajena na prethodno pomenutim lokalitetima, je najpodložnija kontaminaciji teškim metalima. Na ovaj način se mogu izmijeniti obrasci unosa određenih namirnica i spriječiti gajenje biljnih vrsta na lokalitetima koji su snažno pogođeni zagađenjem.

Prilikom izrade ove doktorske disertacije polazi se od sledećih hipoteza:

1. Glavna hipoteza (*H01*) je da je sadržaj teških metala u poljoprivrednom zemljištu sa lokacija povezanih sa izvorima zagađenja posljedica djelovanja navedenih izvora zagađenja i da predstavlja značajan ekološki rizik.
2. *H02* – izlaganje stanovništva kontaminiranom poljoprivrednom zemljištu može ugroziti njihovo zdravlje.
3. *H03* – sadržaj teških metala u biljkama povezan je sa sadržajem teških metala u zemljištu sa koga potiče, ali i sa samom prirodom vrste ili prirodom dijela biljke koji se konzumira.
4. *H04* – unos analiziranih biljnih vrsta sa teritorije Pljevalja može ugroziti zdravlje stanovništva koje ih konzumira.

**PREGLED LITERATURE**

## 1. Teški metali

Teški metali su elementi koji pokazuju metalna svojstva (kovljivost, provodljivost, katjonsku stabilnost i specifičnost vezivanja za ligande). To su metali relativno velike gustine (veća od  $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) u velike relativne atomske mase (veća od 40), sa atomskim brojem većim od 20. Neki teški metali (kobalt (Co), bakar (Cu), gvožđe (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), nikl (Ni), vanadijum (V), cink (Zn)) organizmu su neophodni kao mikroelementi. Navedeni elementi ulaze u sastav različitih enzima kao kofaktori ili fiziološki aktivnih supstanci i predstavljaju osnovu za biosintezu nukleinskih kiselina i proteina, hormona rasta, hlorofila i sekundarnih biomolekula (Prasad, 2004).

Međutim, teški metali kao što su olovo (Pb), kadmijum (Cd), živa (Hg) i arsen (As), koji je metaloid ali se svrstava u grupu teških metala, nemaju nikakve korisne efekte po organizme zbog čega se smatraju veoma štetnim kako po biljke tako i po životinje (Chibuike i Obiora, 2014).

Teški metali spadaju u najštetnije neorganske zagađivače, jer se, za razliku od organskih zagađivača, ne mogu razgraditi niti uništiti, a posljedica toga je bioakumulacija u biljnim, ljudskim i životinjskim organizmima do kojih dopijevaju, između ostalog, putem lanca ishrane. Naravno, teški metali se prirodno nalaze u sastavu sedimenata, ali pod uticajem antropogenih aktivnosti (sagorijevanje fosilnih goriva, upotreba organskih ili mineralnih đubriva i pesticida, metalurška industrija, rad motornih vozila) se njihove koncentracije konstantno povećavaju i teški metali postaju sve lakše dostupni, u čemu se i ogleda njihova toksičnost (Adriano, 2001).

### **1.1. Teški metali u životnoj sredini**

Teški metali dopijevaju u životnu sredinu iz prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni izvori su erozija, vulkanska aktivnost, požari, prenošenje čestica vazдушnim strujama, ali prije svega, podloga na kojoj se zemljište nalazi. Antropogeni uticaj je mnogo ozbiljniji problem kada je zagađenje teškim metalima u pitanju.

Različiti izvori dovode do povećanja koncentracije teških metala i njihovog nakupljanja u površinskim slojevima zemljišta. Tome doprinose odlaganje industrijskog otpada, rudarske aktivnosti, topljenje metalnih ruda i industrija obrade metala, proizvodnja energije i goriva, sagorijevanje fosilnih goriva, izduvni gasovi motornih vozila, upotreba mineralnih i organskih đubriva i pesticida (Tabela 1).

Tabela 1. Izvori antropogenog zagađenja životne sredine (Ali i sar., 2013).

Metal	Izvor
As	Pesticidi i zaštita šuma
Cd	Boje i pigmenti, plastični stabilizatori, pozlaćivanje i spaljivanje plastike koja sadrži Cd, fosfatna đubriva
Cr	Prerada kože, industrija čelika, pepeo
Cu	Pesticidi, đubriva
Hg	Produkti iz Au-Ag rudarstva i sagorijevanja uglja, medicinski otpad
Ni	Industrijske otpadne vode, kuhinjski aparati, hirurški instrumenti, legure čelika, akumulatori
Fe	Pepeo iz termoelektrana na ugalj
Pb	Vazдушna emisija od sagorijevanja olovnog benzina, proizvodnja baterija, herbicidi i insekticidi
Zn	Industrija (proces galvanizacije), dimne bombe, industrijski procesi pri kojima se stvaraju metalna isparenja, poljoprivreda

Pored toga, ljudska aktivnost mijenja kako fizičke tako i hemijske osobine zemljišta, povećavajući na taj način biodostupnost teških metala. Zagađenja teškim metalima iz različitih antropogenih izvora se razlikuju. Zemljišta zagađena industrijskim otpadnim vodama odlikuju se niskom koncentracijom metala u površinskim slojevima i mogu se sanirati. S druge strane, rudarstvo dovodi do zagađenja dubljih slojeva zemljišta u kojima je koncentracija metala obično visoka (Marić, 2014; Oves i sar., 2012).

Antropogeni izvori kontaminacije teškim metalima mogu se podijeliti u pet grupa (Li i sar., 2019):

1. Rudarstvo i topljenje metala (As, Cd, Pb, Hg);
2. Industrija i industrijske otpadne vode (As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Zn);
3. Atmosfersko taloženje (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, U);
4. Poljoprivreda (As, Cd, Cu, Pb, Se, U, Zn);

#### 5. Odlaganje otpada (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn).

Moderno doba zahtijeva masovnu produkciju na poljoprivrednim gazdinstvima, što uslovljava upotrebu fosfatnih đubriva i pesticida koji su također izvor teških metala. Radi boljeg uvida u antropogeni efekat na porast koncentracija teških metala u zemljištu, procijenjeno je da se godišnje, na globalnom nivou, oslovođi oko 22000 t Cd, 939000 t Cu, 783000 t Pb i oko 1350000 t Zn (Singh i sar., 2003).

Pored navedenih osnovnih grupa izvora kontaminacije zemljišta teškim metalima, saobraćaj i putnička vozila sagorijevanjem fosilnih goriva oslobađaju Pb, Cd, Zn, Ni koji se nalaze u gorivu kao aditivi. Depozicija i transport metala koji dopijevaju na površine saobraćajnica odvija se spiranjem saobraćajnica kišama i jakim vjetrovima direktno u zemljište. Osim sagorijevanja fosilnih goriva, habanje guma i kočionih obloga mogu dovesti do depozicije visokih koncentracija Fe, Zn, Cu, Cr, Ni u prirodu. Pepeeo iz termoelektrana koje koriste ugalj kao izvor energije može sadržati teške metale poput Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb. Kadmijum se u prirodu oslobađa sa površina kao što su PVC, gdje se jedinjenja Cd koriste kao stabilizatori, pigmenti, neke legure, ili Ni-Cd baterije (Gómez i sar., 2007).

Iz svega prethodno navedenog može se zaključiti da svi izvori zagađenja direktno ili indirektno mogu uticati na zagađenje poljoprivrednog zemljišta. Stoga se javlja zabrinutost zbog uticaja opterećenja poljoprivrednog zemljišta teškim metalima na agroekosisteme. Uvođenje teških metala u poljoprivredna zemljišta može da poremeti pH vrijednost istog i ugrozi njegov kvalitet. Na ovaj način je direktno ugrožena produkcija poljoprivrednih vrsta, a sa njom i njihov kvalitet i bezbijednost. Zbog svega prethodno navedenog koncentracije teških metala u poljoprivrednom zemljištu mogu značajno da variraju, ali i da predstavljaju opasnost kako po biljne vrste gajene na njemu, tako i po ljude koji konzumiraju navedene vrste (Tabela 2).

Tabela 2. Referentne vrijednosti za metale od značaja u zemljištu ( $mg\ kg^{-1}$ ).

Kriterijum	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
MDK <sup>a</sup>	20	2	50	100	1,5	50	300
Opseg MDK u poljoprivrednom zemljištu <sup>b</sup>	15-20	1-5	50-200	60-150	0,5-5	20-300	100-300
Pozadinske vrijednosti teških metala u zemljinoj površini <sup>c</sup>	13	0,3	90	45	0,4	20	95

<sup>a</sup> Maksimalno dozvoljena vrijednost; Službeni list Crne Gore(18/97, 1997)

<sup>b</sup> (Kabata-Pendias, 2010)

<sup>c</sup> (Taylor, 1964)

## 1.2. Biodostupnost teških metala

Ukupni sadržaj metala prisutnih u zemljištu često ne daje pravu sliku o biodostupnosti i mobilnosti metala. Stoga su procjene biodostupnosti od izuzetnog značaja, jer omogućavaju bolje razumijevanje specifične bioaktivnosti, reaktivnosti, mobilnosti i usvajanja teških metala od strane biljaka. Metali koji su prisutni u zemljištu mogu se podijeliti u pet velikih geohemijskih formi kao:

- a) razmjenljivi;
- b) vezani za ugljenikova jedinjenja;
- c) vezani za okside Fe i Mn;
- d) vezani za organsku materiju;
- e) preostali teški metali (Oves i sar., 2012).

Svi metali koji pripadaju prethodno navedenim grupama se razlikuju kako po mobilnosti i biološkoj dostupnosti, tako i po hemijskoj sudbini u zemljištu, pošto se pretpostavlja da različito reaguju sa različitim organskim jedinjenjima kao što su organske kiseline niskih molekulskih masa, ugljeni hidrati, enzimi koje izlučuju mikroorganizmi naseljeni na određenom zemljištu. Bakterije koje se nalaze u zemljištu imaju naelektrisanu površinu zbog čega mogu da stupaju u interakcije sa metalnim jonima u zemljišnom rastvoru i da apsorbuju mnogo veće koncentracije teških metala u odnosu na neorganske komponente zemljišta. Bakterijske ćelije, dakle, imaju visok kapacitet apsorpcije i imobilizacije toksičnih jona iz zemljišnog rastvora. U skladu sa tim, neke bakterije, koje predstavljaju simbiotske vrste,

pospješuju usvajanje makroelemenata od strane biljaka, mogu da povećaju adsorpciju i usvajanje teških metala iz zemljišta. Stoga, faktori koji utiču na biodostupnost i akumulaciju teških metala iz zemljišta u biljke uključuju: tip zemljišta (pH, sadržaj organske materije, mineralni sastav stijena, ostale hemijske i biohemijske osobine); sortu ili vrstu gajene biljke; interakciju zemljište-biljka-mikroorganizmi koja igra važnu ulogu u regulisanju kretanja metala iz zemljišta u jestive biljne organe; agronomsku praksu i primjenu đubriva, navodnjavanje, načine sadnje i odabira vrsta. Zajedno, ovi faktori utiču na određivanje limita koji ne smiju biti prevaziđeni pri procjeni prehrambene toksičnosti teških metala u lancu ishrane (Islam i sar., 2007).

Dostupnost teških metala u korelaciji je sa koncentracijama katjonskih vrsta teških metala u tečnoj fazi, tačnije postoji veza između oblika u kom se teški metali nalaze u zemljišnom rastvoru i same biodostupnosti (Tabela 3).

*Tabela 3. Relativna biodostupnost teških metala iz zemljišta (Kabata-Pendias, 2010).*

Oblik u kome se nalaze metali	Biodostupnost
Samostalni ili kompleksirani katjoni u rastvorenom obliku	Laka
Razmjenljivi katjoni u organskim i neorganskim kompleksima	Srednja
Helirani katjoni	Neznatna
Jedinjenja metala istaložena na česticama zemljišta	Dostupni nakon rastvaranja
Metali vezani u unutrašnjosti organskih jedinjenja	Dostupni nakon dekompozicije
Metali vezani unutar mineralnih čestica (primarni ili sekundarni minerali zemljišta)	Dostupni nakon eluvijalnih procesa i/ili dekompozicije

## 2. Usvajanje i translokacija teških metala u biljkama

Toksični efekti različitih teških metala ogledaju se u tome što formiraju stabilna koordinativna jedinjenja kako sa organskim tako i sa neorganskim ligandima. Ovakva kompleksna jedinjenja mogu biti usvojena iz organske materije zemljišnog rastvora, stoga i toksična pri minimalnim koncentracijama. Teški metali predstavljaju opasnost po biljke kada se nalaze u katjonskom obliku ili kada su



vezani za kratke lance ugljenikovih atoma. Metali kao što su Pb, Cd, Ni, Co, Cr, Cu, Se (IV) su štetni pri niskim koncentracijama po biljke i životinje. Međutim, usvajanje metala iz zemljišnog rastvora zavisi od sadržaja rastvorljivih materija, pH vrijednosti zemljišta, biljne vrste, đubriva i tipa zemljišta. Akumulacija teških metala odvija se najviše u jestivim dijelovima biljke i može uticati na redukciju prinosa i kvalitet usjeva, ali i predstavljati opasnost po ljudsko ili životinjsko zdravlje. Neki teški metali, kao što su Pb, Ag, Cd mogu izazvati oštećenja pri niskim koncentracijama, ali nekada zdrave biljke sadrže tolike koncentracije teških metala koje mogu biti toksične po sisare, dok je njihov metabiolizam i dalje neoštećen. Međutim, izgleda da su baš metali usvojeni od strane biljaka osnovni izvor akumulacije teških metala u lancu ishrane. Pretpostavlja se da se teški metali usvajaju od strane proteina transportera esencijanih elemenata, usljed nedostatka specifičnosti ovih proteina, što, za sad u metaboličkom smislu predstavlja nerješiv problem (Mnasri i sar., 2015).

Metali su biljkama dostupni kako iz sedimenta i zemljišta, tako i iz vode i vazduha. Stoga, više biljke usvajaju metale iz vode i vazduha preko listova, a korijenski sistem je odgovoran za usvajanje iz zemljišta i sedimenta. Osim usvajanja metala, biljke imaju i sposobnost da iste otpuste nazad kako u vazduh tako i u zemljište. Tako da akumulacija metala u biljkama zavisi od oba prethodno navedena procesa. Dakle, metali se prvo usvajaju u apoplast korijena. Ovaj proces je brz i uslovljen visokim pritiskom ili samim tokom transpiracije prema stablu i listovima. Zatim se jedan dio dalje transportuje u ćelije dok se drugi dio vezuje za jedinjenja ćelijskog zida. Kako će metali biti raspoređeni između ove dvije faze zavisi od metala ali i genotipa biljke (Greger, 1999). U nekim slučajevima metali se zadržavaju isključivo u korijenu biljke. Razlog tome može biti slaba rastvorljivost, ali i kompartmentacija u ćelijama, pri čemu se spriječava da metali dospiju u ksilem. Kiseonik, na primjer, može da oksiduje Fe i učini ga nerastvornim, stoga i nedostupnim za apoplast korijena (Page i Feller, 2015).

Biljke su akumulatori ali i blokatori efekta teških metala. One mogu da se ponašaju kao akumulatori u cilju preživljavanja iako u tom slučaju nagomilavaju teške metale u svojim nadzemnim tkivima. Kao blokatori se ponašaju u situaciji kada imaju sposobnost biodegradacije ili biotransformacije kontaminanata u neke

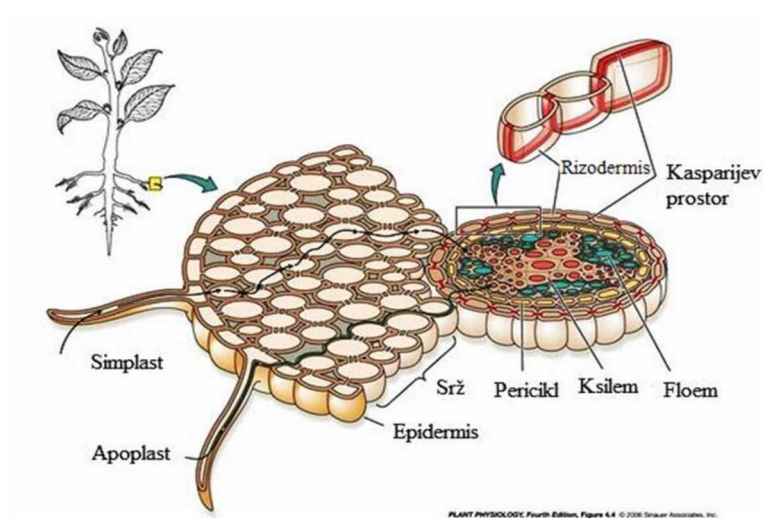
inertne forme u tkivima. Biljke koje spadaju u ovu grupu mogu da usvoje teške metale ili da ograniče proces usvajanja na osnovu dobro razvijenih mehanizama usvajanja esencijalnih mikronutrijenata iz zemljišta. Korijenski sistem biljaka povezan sa helirajućim agensima i redoks reakcijama može da rastvori i usvoji mikronutrijente pri najnižim koncentracijama. Efikasni mehanizmi biljaka olakšavaju usvajanje, translokaciju i skladištenje toksičnih elemenata, čije hemijske osobine simuliraju osobine esencijalnih elemenata. Pored toga, proces evapotranspiracije je odgovoran za transport konraminanata do biljnih izdanaka, pri čemu teški metali mogu dospjeti iz korijena u nadzemne biljne organe. Biljke koje su snažni bioakumulatori teških metala mogu da koncentruju teške metale od 100 do 1000 puta. Procesom fitoremedijacije ovakve vrste mogu usvajati teške metale mehanizmima fitoekstrakcije, fitostabilizacije, rizofiltracije i fitovolatilizacije (Salido i sar., 2003).

Korijenski sistem biljaka iz zemljišta (preciznije iz zemljišnog rastvora) usvaja metale aktivnim ili pasivnim putem. Pasivnim putem metali se usvajaju prodiranjem vode kao i apsorpcijom u simplast korijena na osnovu elektrohemijskog potencijala membrane i ovaj način usvajanja je izuzetno spor. Sa druge strane, aktivnim putem metali se usvajaju pomoću transportnih proteina smještenih u lipidnom dvosloju membrane (Alagić, 2014).

Greger, 1999. pojašnjava da se pasivni transport zasniva na nemetaboličkim, pasivnim procesima koji su vođeni difuzijom i protokom masa. Ćelijski zid se sastoji od mreže celuloze, hemiceluloze (uključujući i pektine) i glikoproteina. Ova mreža formira pore različitih veličina kroz koje metali mogu prolaziti u zavisnosti od veličine molekula. U manjim porama pozitivno naelektrisani metali bivaju privučeni negativno naelektrisanim šaržama ćelijskog zida. Raznovrsni pektini izgrađeni su od poligalakturonske kiseline i njene negativno naelektrisane karboksilne grupe ponašaju se kao katjonski izmjenjivači. U zavisnosti od gustine negativnog naelektrisanja u ćelijskom zidu, metalni joni mogu da se koncentrišu u plazma membrani, povećavajući gradijent koncentracije kroz membranu i promovišući transport metala u ćeliju.

Jedan dio metala se, kao što je prethodno navedeno, iz apoplasta se dalje transportuje u citoplazmu preko plazmalne membrane. Metali se usvajaju u

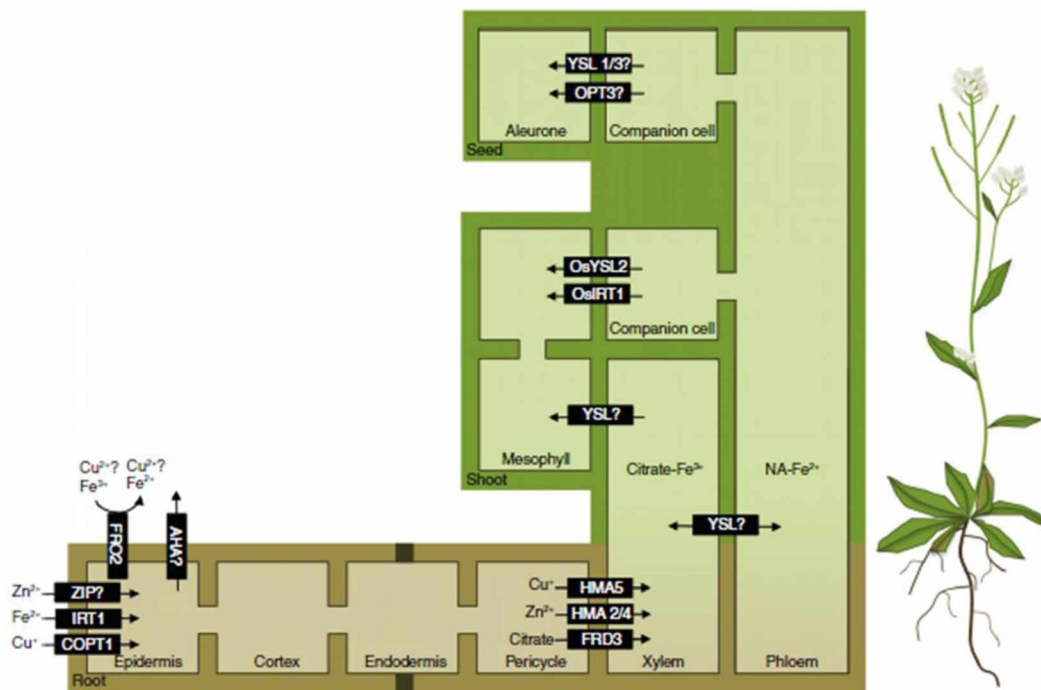
katjonskom obliku, osim Mo koji se usvaja kao anjon molibdat. Iako metalni joni mogu difundovati u prostor između ćelijskog zida i plazma membrane, poznatiji kao apoplast, njihova dalja sudbina zavisi od Kasparijevog prostora, koji se nalazi u endodermalnom sloju (Slika 1). Ovaj prostor je nepropusan, smješten u endodermalnom sloju tkiva korijena i sa ovog mjesta metali se dalje mogu transportovati isključivo aktivnim transportom u simplast preko plazma membrane, tačnije transport metala transportnim proteinima specifičnim za dati metal (Palmer i Guerinot, 2009).



Slika 1. Transport usvojenih metala kroz simplast i apoplast korijena biljke (Nujkić, 2016).

Transport metala u simplast rizodermisa nošen je pomoću nekoliko grupa transportnih proteina (Slika 2). Neke metale, npr. Fe, Cu, Zn prenose proteini transporteri u epidermis. Redukcija Fe i Cu se, pretpostavlja se, odvija pomoću FRO2 enzima zakiseljavanjem zemljišta  $\alpha$ -hidroksilnim kiselinama, pri čemu se povećava unos navedenih jona. Potom metali putuju kroz simplast zaobilazeći voskasti Kasparijev prostor na endodermisu. Transport u ksilem nije još uvijek razjašnjen, ali se smatra da su transporteri iz porodice HMA kao i citratni efluks transporteri FRD3 odgovorni za ovaj proces. U ksilemu, metali se do lista transportuju transpiracijom pomoću transportera iz familije YSL. Ova ista familija može biti posrednik u transportu metala u floem, pri čemu se isti isporučuju u sjeme. Fe se u floemu najčešće nalazi kompleksirano sa nikotinaminom. Veliki broj metala ima

ključnu ulogu u procesu fotosinteze, što znači da se metali iz korijena moraju transportovati u listove biljke. Kada se usvoje joni metala u ćelije rizodermisa iz zemljišta, dalje se kreću od rizodermisa prema periciklu i akumuliraju u ksilemu preko simplasta. Metali se aktivnim transportom akumuliraju u ksilemu, a odatle transpiracijom dopijevaju do tkiva lista. Neka tkiva, kao što je sjeme, ne hrane se putem transpiracije, već preko floema dobijaju potrebne hranjive materije. Različiti metali se usvajaju različitim putevima-Pb se usvaja pasivnim putem, dok se smatra da se Cu, Mo i Zn usvajaju aktivnim putem ili kombinacijom aktivnog i pasivnog. U apikalnoj zoni korijena i zoni formiranja lateralnih korijenova, endodermis nije formiran, pa se metali apoplastom transportuju do vaskularnog cilindra. Ovo je važno u transportu Pb, koji se inače zadržava i nagomilava u korijenu (Page i Feller, 2015; Palmer i Guerinot, 2009).



Slika 2. Transport metala u dikotilomana primjeru Fe, Zn i Cu (Palmer i Guerinot, 2009).

Osim putem ksilema, teški metali se mogu transportovati putem floema, pri čemu različiti metali pokazuju različit stepen mobilnosti. Neki metali su izuzetno mobilni u biljkama i transportuju se u rastuće nadzemne dijelove biljke. Ni, Zn i Cd pokazuju ove osobine iako su mobilni u različitoj mjeri (Ni>Zn>Cd). Dok se Ni najčešće akumulira u rastućim listovima i korijenu iza meristema, Cd i Zn se

akumuliraju u vrhovima korijena, apikalnom meristemu i pupoljcima (Page i Feller, 2015).

S druge strane, metali kao što su Fe i Mn, slabo se distribuiraju floemom. Transport ovih mikronutrijenata iz zrelih organa ka rastućem korijenu, listovima i plodovima koji sazrijevaju je ograničen. Povećana koncentracija nekih teških metala dovodi do povećanja njihove koncentracije u sjemenima, ali ono najviše pogađa listove i druge vegetativne organe što ukazuje na postojanje mehanizma kontrole transporta metala u sjemena floemom (Shahid i sar., 2017).

Kada su transportovani do odgovarajućeg tkiva, metali se distribuiraju na celularnom nivou (hloroplasti, mitohondrije, vakuole). Na ovaj način se osigurava odgovarajući nivo neophodnih metala ili bezbijedno uklanjanje koncentracije preko neophodnih vrijednosti. Osim korijenom, biljke usvajaju metale i preko nadzemnih organa, najčešće listova (Dubey i sar., 2018).

Kada atmosferskom depozicijom metali dospiju na površinu listova, u zavisnosti od oblika u kom se nalaze, do biljnih ćelija dolaze na dva načina. Hidrofilni oblici prodiru kroz stome, dok lipofilni oblici do biljnih ćelija dopijevaju difuzijom kroz kutikulu. Mnogobrojni faktori utiču na intenzitet usvajanja metala preko listova, tzv. folijarno usvajanje metala: fizičko-hemijske karakteristike metala i čestica za koje su vezani, biljna vrsta, površina lista, stepen inklinacije lista, raspored i gustina grana, veličina i gustina stoma, struktura kutikule, starost biljke, prisustvo trihoma, klimatski uslovi (temperatura, vlažnost vazduha, padavine). Pretpostavlja se da, kada jednom prođu kutikularnu barijeru, metali dopijevaju u simplast, odakle se floemom mogu transportovati u ostale dijelove biljke (Shahid i sar., 2017).

Na osnovu dostupnih podataka (Dubey i sar., 2018), postoji nekoliko tipova proteina uključenih u transport metala kroz biljku. Najvećim familijama proteina pripadaju:

- a. **Influks transporteri** (npr. NRAMP- engl. Natural Resistance Associated Macrophage protein, ZIP- engl. Zinc-regulated Transporter, Iron-regulated Transporter protein, YSL- engl. Yellow-stripe -like);
- b. **Efluks transporteri** (P<sub>1</sub>BATPaze, CDF- engl. Cation Diffusion Facilitator, CAX- engl. Cation Exchanger, ABC- engl. ATP-Bonding Cassette transporters). Svaki

transportni protein obično katalizuje transport nekoliko jona, ali s različitim afinitetom.

Poređenjem supstratne specifičnosti transportnih proteina, otkrivene su interesantne razlike između influks i efluks transportera. Uočena je veća specifičnost onih proteina koji eksportuju metale iz citoplazme nego što je slučaj za one koji importuju metale u ćeliju. Stoga se može zaključiti da je import metala u ćeliju slabije kontrolisan proces. To omogućava snabdijevanje svih jona neophodnih za pravilno funkcionisanje biljaka, međutim posljedica je i to što se lako mogu usvojiti oni elementi koji nisu potrebni biljkama. Veliki problem koji biljke imaju je to što ne razlikuju mikronutrijente od toksičnih metala. Stoga se, na primjer,  $Cd^{2+}$  transportuje  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  transporterima ili kanalima široke supstratne specifičnosti pri čemu interaguje sa nutrijentima, ometa njihovu apsorpciju i distribuciju, uzrokujući nutritivne deficite (Verkleij i sar., 2009).

Kod biljaka koje nisu hiperakumulativne postoji mehanizam izbjegavanja. Ukupna apsorpcija Zn ili Cd nije značajno različita između osjetljivih i tolerantnih vrsta pri kratkotrajnom izlaganju. Međutim pri dugotrajnom izlaganju dolazi do supresije transkripcije gena ZNT1/ZNT2 transportera (familija ZIP transportera) kod otpornih vrsta. Kod osjetljivih vrsta ne postoji ovakva vrsta regulacije genske ekspresije na ćelijskom nivou, ali postoje dokazi da su različiti metalni transporteri iz familija ZIP ili NRAMP sposobni da transportuju nekoliko dvovalentnih katjona, među kojima je i Cd (Mnasri i sar., 2015).

### ***2.1. Mehanizmi detoksifikacije i tolerancije biljaka na teške metale***

Zbog činjenice da su fiksirane za jedno mjesto, biljke, za razliku od životinja nisu u stanju da promijene lokaciju u slučaju iznenadnih promjena u ekosistemu koji naseljavaju, stoga moraju napraviti promjene u metaboličkim aktivnostima kako bi toksična jedinjenja transformisale i učinile ih bezbijednima. Rezultujuće promjene poznatije kao odgovor na stres, mogu da učine da biljke prežive u situacijama koje su potpuno nepovoljne za njih. Kratkotrajno prilagođavanje biljaka poznato je kao aklimatizacija na uslove, dok se dugotrajno preživljavanje u novim životnim uslovima kojima su trajno izložene smatra adaptacijom biljke.

Kada su biljke u pitanju, sintezom velikih koncentracija organskih kiselina, vezuju teške metale kako bi se helirali kompleksi, koji se skladište u različitim tkivima (kora, list, korijen), ili se skladište u periferne djelove biljaka (dlačice, trnje). Upravo iz tog razloga je veoma važno utvrditi kakav uticaj lokalno zagađenje ima na gajene vrste, naročito ako je riječ o biljkama koje se koriste u svakodnevnoj ishrani. Biljke imaju različite mehanizme kojima se bore sa svim vrstama zagađenja, pa i teškim metalima (Šebek, 2019), ali se postavlja pitanje da li one kao takve predstavljaju opasnost po zdravlje konzumenata.

Proces cvjetanja, produkcije sjemena, otpornosti biljke na stres i očuvanja integriteta membrana su potpuno zavisni od teških metala koji spadaju u grupu mikroelemenata. Toksični efekti ovih metala na biljke ispoljavaju se pri većim koncentracijama i tada se umjesto mikroelement najčešće koristi termin teški metal, dok se njihov toksični efekat označava pojmom fitotoksičnosti (Alagić, 2014).

Tolerantnost biljaka na različite teške metale je moguća zahvaljujući mehanizmima detoksikacije koji se mogu postići kako celularnom tako i subcelularnom kompartmentacijom ili stvaranjem kompleksa sa ćelijskim ligandima kao što su fitohelatini, organske kiseline, cistein ili druga tiolna jedinjenja niske molekilske mase. Iako transport metala u nadzemne dijelove biljke doprinosi metalnoj distribuciji i akumulaciji duž cijele biljke, veoma malo informacija ima o hemijskim formama koje metali obrazuju u ksilemu i floemu. Za Cd se, na primjer, pretpostavlja da je u ksilemskom transportu povezan sa malim molekulima organskih kiselina. Neesencijalni teški metali kao što su Cd, Pb, Hg toksični su pri izuzetno niskim koncentracijama. Njihova toksičnost ogleda se u visokom afinitetu ovih elemenata za vezivanje sa esencijalnim sulfhidrilnim grupama enzima ili strukturnih proteina. Pored toga, kompetitivno se vezuju za transportne proteine ćelijske membrane kojima se prenose Ca, Fe, Mg i na taj način onemogućavaju pravilan unos makronutrijenata u biljna tkiva (Mnasri i sar., 2015).

Da bi se izborile sa visokim koncentracijama teških metala, biljke su izgradile različite odbrambene mehanizme. Na ćelijskom nivou, zaštita metabolički aktivnih mjesta u ćeliji postignuta je kompartmentacijom ćelije, pri čemu se višak metala skladišti u vakuolama. Sledeći mehanizam odbrane je sinteza metal-vezujućih liganada, koji zarobljavaju višak metala u ćeliji i smatra se višim nivoom ćelijske

zaštite. Na nivou tkiva, alokacija metala u metabolički manje aktivna tkiva kao što su epidermalne ćelije ima izuzetan značaj. Na nivou cijele biljke višak metala skladišti se u listopadnim dijelovima, dok je ograničena količina locirana u sjemenu biljke (Alagić, 2014; Emameverdian i sar., 2015).

Hipertolerantne biljke (Assunção i sar., 2001), one koje su zahvaljujući oformljenim mehanizmima zaštite uspjele da na adekvatan način skladište velike koncentracije teških metala, se sa visokim sadržajem neorganskih polutanata, naročito teških metala bore na nekoliko načina:

**a. Uloga mikorize u ometanju kretanja metala ka korijenu**

Mikoriza je simbioza korijena biljke i gljiva. Uloga gljiva koje nastanjuju korijen biljaka nije dovoljno istražena. Smatra se da ovi organizmi spriječavaju prodor određenih metala u korijen biljke restrikcijom kretanja metala prema korijenu domaćina. Gljive same apsorbuju visoke koncentracije metala u gljivičnom omotaču, zbog hidrofobnosti štita spriječavaju pristup metala u apoplast ili vrše heliranje eskudatima gljiva. Ipak, u nekim slučajevima se dešava da gljive samo djelimično ometaju apsorpciju metala, ili čak pospješuju usvajanje metala od strane biljaka. Pretpostavlja se da se ovakav mehanizam usvajanja odnosi na metale koji su kao mikroelementi neophodni biljkama (Hall, 2002; Singh i sar., 2003).

**b. Fiksiranje metala na ćelijskom zidu i izlučivanje ćelijskih eskudata korijena**

Postoje oprečna mišljenja kada je ovaj način zaštite biljaka od teških metala u pitanju. Sa jedne strane, smatra se da ćelijski zid, bez obzira na negativno naelektrisanje, ima ograničene kapacitete i ne može biti akumulator teških metala. Međutim, neke tolerantne vrste akumuliraju brojne metale na ćelijskom zidu epidermisa, vezane za proteine ili u obliku silikata. Cd, na primjer, lokalizovan je isključivo u ćelijskom zidu korijena biljaka. Ovo se može objasniti time što je Cd kao izuzetno toksičan element, prepoznat od strane biljke, pa se ista štiti od posljedica bioakumulacije kadmijuma tako što ga skladišti u korijen koji, osim što je izvor nutritijenata, ne učestvuje u samom procesu fotosinteze i spada u „pasivne organe“. Eskudati biljaka u svom sastavu sadrže ligande koji heliraju metale (amino i



organske kiseline). Izlučivanjem istih u zemljište biljke mobilisu metalne jone, čineći ih dostupnijim za usvajanje (Emameverdian i sar., 2015).

### **c. Zakiseljavanje zemljišta**

Metali su često nerastvorni u baznom zemljištu. Stoga biljke imaju razvijen mehanizam zakiseljavanja koji uključuje aktivnost enzima ATPaze. Ona potpomaže otpuštanje protona u rizosferu u cilju smanjenja pH zemljišta. Sa povećanjem koncentracije protona u zemljištu, a samim tim i snižavanjem pH dolazi do oslobađanja metala iz vezanih formi. Zakiseljavanje zemljišta može dovesti i do povećane rastvorljivosti Cu i Zn podsticanjem katjonske razmjene i oslobađanjem dvovalentnih metala iz nerastvornih helata sa česticama zemljišta. Aktivacijom ATPaze omogućava se uspostavljanje negativnog membranskog potencijala reda veličina 100-250mV, čime se pokreće usvajanje katjona (Palmgren, 2001).

### **d. Promjena oksidacionog stanja metala**

Kada se teški metali oslobode nerastvornih helata postaju pristupačniji za usvajanje od strane biljaka. Ipak, transporteri u mnogim biljkama imaju specifičan afinitet za neko oksidaciono stanje elementa. Stoga mnoge biljke ovaj problem rješavaju redukcijom metala kako bi se izvršilo usvajanje. Kod nekih elemenata, ovo ne predstavlja problem, na primjer Zn se uvijek u fiziološkim uslovima nalazi u oksidacionom stanju +2, stoga njega nije potrebno redukovati. Sa druge strane, Fe i Cu moraju biti redukovani kako bi došlo do njihove apsorpcije od strane odgovarajućih proteina transportera (IRT1 i COPT1). Da bi se Fe usvojilo ono mora iz oksidacionog stanja +3 da se redukuje u  $Fe^{+2}$ , i ova reakcija je potpomognuta enzimom FRO2 (ferihelat reduktaza), koji transportuje elektrone iz NADH do citoplazmatskih vezivnih mjesta duž membrane preko hema. FRO2 se ekspresuje u plazmalnoj membrani i pokazuje povećanu sintezu i aktivnost pri deficitu Fe. Pri deficitu Fe, FRO2 snižava usvajanje Cu, međutim nije uočeno da je FRO2 ekspresija povišena u slučaju deficita Cu (Connolly i sar., 2003).

### **e. Proteini indukovani toplotnim šokom**

HSPs (engl. Heat Shock Proteins) su prisutni kod svih vrsta i predstavljaju osnovu za odgovor na stresne uslove. Razlikuju se sitni i krupni HSP koji su

odgovorni za normalne funkcije proteina ali i za njihovu zaštitu i obnavljanje. Pri visokim koncentracijama teških metala, npr. Cu i Cd, što se smatra metalnim stresom, primijećena je povećana ekspresija ovih proteina u nukleusu, citosolu i plazmalemi, što znači zaštita unutašnjosti ćelije ali i membrane iste (Hall, 2002).

#### f. Detoksifikacija metal-vezujućim molekulima

Kada se nađu u citosolu metalni joni se heliraju različitim ligandima (organske kiseline, amino kiseline, peptidi i proteini). Najznačajniji ligandi, koji igraju veliku ulogu u hipertoleranciji i akumulaciji su: GSH (glutation), PCs (fitohelatini), MT (metalotioneini), His (histidin), NA (nikotinamid) i organske kiseline kao što su malatna i citratna (Dubey i sar., 2018).

**GSH ( $\gamma$ Glu-Cys-Gly)** je najvažniji ćelijski antioksidans, direktni hvatač slobodnih radikala nastalih u biljci. Može da vezuje nekoliko metala i prekursor je fitohelatina. GSH je, takođe, kosupstrat za konjugaciju mnogih organskih ksenobiotika. Nivoi GSH variraju u zavisnosti od izloženosti metalima (Lin i Aarts, 2012).

**Fitohelatini** nastaju transformacijom GSH pomoću enzima  $\gamma$ -glutamyl-cisteinil transpeptidaze i fitohelatin sintaze. Opšta struktura fitohelatina ( $\gamma$ -GluCys)<sub>n</sub>Gly gdje n=2-11. Smatra se da učestvuju u vezivanju Zn i Cd i uočeno je da nisu prisutni kod vrsta koje su osjetljive na neki od ova dva metala. Stvaranje helata u citosolu ćelije je jedan od najvažnijih mehanizama detoksifikacije (Emameverdian i sar., 2015; Gallego i sar., 2012).

**Metalotioneini** su mali proteini bogati cisteinom, smješteni u citosolu, mogu vezivati metale tako što formiraju tiolatne klastere. Polipeptidi se svrstavaju u grupu metalotioneina kada imaju visok udio metala, veliki broj cisteinskih ponavljajućih jedinica Cys-X-Cys, pri čemu je X bilo koja aminokiselina koja nije cistein, bez mnogo aromatičnih aminokiselina. Takođe, karakterišu ih metal-tiolati i metal-tiolatni klasteri. Njihova efikasnost naročito je primijećena kod hipertolerancije biljaka na Cu. Smatra se da je kod nekih vrsta hipertolerancija na Cu direktno povezana sa povećanom transkripcijom 2b tipa metalotionein gena SvMT2b. Kada je on povišen, povećana je i akumulacija Cu ali i njegov transport kroz floem biljke (Gallego i sar., 2012).

**Nikotinamin** formira komplekse sa velikim brojem metalnih jona i njegova ključna uloga je da pospiješi transport mikronutrijenata kroz biljku. Kod nekih vrsta je pokazano da je baš on uključen u hiperakumulaciju metala.

**Organske kiseline i amino-kiseline** kao što su limunska, jabučna ili histidin učestvuju u detoksifikaciji tako što heliraju mrtale. Primijećeno je da se kod nekih hipetakumulatora, pri značajno povišenoj koncentraciji Ni povećava i koncentracija histidina (Emameverdian i sar., 2015; Palmer i Guerinot, 2009).

#### **g. Vakuolarna sekvestracija**

Na osnovu dosadašnjih saznanja smatra se da vakuolarna kompartmentacija i efluks jona kroz plazmalemu mogu biti osnovni mehanizam detoksifikacije i tolerancije biljaka na teške metale. Visoke koncentracije ovih metala nalaze se u vakuolama osjetljivih biljnih vrsta. Često se metali mogu naći u formi konjugata metal-citrat jer se na taj način efikasnije transportuju kroz vakuolarne membrane (Assunção i sar., 2001; Verkleij i sar., 2009).

Prilikom posjedovanja ovakvog odbrambenog mehanizma cilj kompartmentacije je ukljanjanje teških metala koji mogu da stupe u veliki broj hemijskih reakcija u organelu koja ne učestvuje u vitalno značajnim ćelijskim procesima (ćelijska dioba, respiracija, fotosinteza, itd.). Tu će svaki pojedinačni metal biti skladišten u obliku konjugata ili kompleksa, gdje je vezan i najmanje dostupan, i, ukoliko je u nekom procesu neophodan, ako je riječ o mikronutrijentima, biće oslobođen iz vakuole transportnim proteinima do ciljane organele (Singh i sar., 2010; Singh i sar., 2003).

## **2.2. Toksični efekti teških metala u biljkama**

Biljke apsorbuju brojne elemente iz zemljišta. Prethodno je već pomenuto da se neki od njih se klasifikuju kao esencijalni, jer su neophodni biljkama u obavljanju fizioloških i biohemijskih procesa. Pored toga, biljke usvajaju i metale za koje nije poznata biološka funkcija, ali je poznato da su toksični čak i pri veoma niskim koncentracijama. Međutim, i mikronutrijenti, ukoliko se nalaze u zemljištu u koncentracijama koje premašuju granične vrijednosti, mogu postati toksični za

biljke (Peralta-Videa i sar., 2009). Upravo iz ovog razloga postoje propisane vrijednosti za maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u biljkama koje zavise od zemlje koja ih propisuje, ali i vrijednosti koje mogu da se toletišu, što je prikazano u Tabeli 4.

Tabela 4. Referentne vrijednosti za analizirane metale u biljkama ( $mg\ kg^{-1}$  svježe mase).

Kriterijum	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
<b>MDK<sup>a</sup></b>	n.d. <sup>c</sup>	0,05-0,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,05-0,2	n.d.
<b>Tolerantne koncentracije<sup>b</sup></b>	0,2	0,05-0,5	2	5-20	0,2	0,5-10	50-100
<b>Toksične koncentracije<sup>b</sup></b>	5-20	5-30	5-30	20-100	1-3	30-300	100-400

<sup>a</sup> Maksimalno dozvoljene vrijednosti; Službeni list Crne Gore (48/16, 2016)

<sup>b</sup> (Kabata-Pendias, 2010)

<sup>c</sup> Nisu definisane vrijednosti

Izloženost biljaka toksičnim nivoima teških metala može aktivirati veliki broj fizioloških i metaboličkih promijena. Odgovor biljke na visoke nivoe ovih elemenata zavisi od nekoliko faktora među kojima je i priroda teških metala, pošto djeluju na različitim mjestima u biljci. Smanjen rast biljke, nekroza listova, usporeno klijanje sjemena, smanjenje turgorskog pritiska ili oštećenje fotosintetskog aparata su najčešći očigledni signali stresa uzrokovanog teškim metalima. Dakle, teški metali mogu da budu posrednici u strukturnim, biohemijskim i molekularnim promjenama kako na ćelijskom tako i na tkivnom nivou. Takođe, teški metali ometaju usvajanje vode, transport hranljivih materija, transpiraciju, ali i sam metabolizam nutrijenata kroz uticaj na usvajanje esencijalnih metala (Dubey i sar., 2018; Emameverdian i sar., 2015).

Različite biljne vrste usvajaju kako esencijalne, tako i neesencijalne elemente iz zemljišta, kao odgovor na koncentracioni gradijent koji je indukovao selektivnim usvajanjem jona od strane korijena, ili prostom difuzijom elemenata koji se nalaze u zemljištu. Nivo akumulacije elemenata zavisi od više faktora, među kojima je i sama vrsta kojoj pripadaju, pa se shodno kapacitetima biljne vrste da usvoji metale, biljke mogu klasifikovati u tri kategorije: (1) **ekskluderi** - biljke koje rastu na zemljištu kontaminiranom teškim metalima i uspijevaju da održe niske koncentracije teških metala u nadzemnim dijelovima biljke. Ovo se postiže različitim mehanizmima kao što su adsorpcija na površini korijena, akumulacija u korijenu ili precipitacija u

rizosferu; (2) **akumulatori** - biljke koje teške metale akumuliraju u nadzemnim biljnim organima; (3) **indikator** - usvajanje i transport metala u nadzemne biljne organe u potpunosti odgovaraju sadržaju teških metala u zemljištu barem do momenta dok koncentracije ne premaše optimalne vrijednosti, pa se usljed toksičnih efekata teških metala pojave neki odbrambeni mehanizmi (Alagić, 2014; Hall, 2002; Nujkić, 2016).

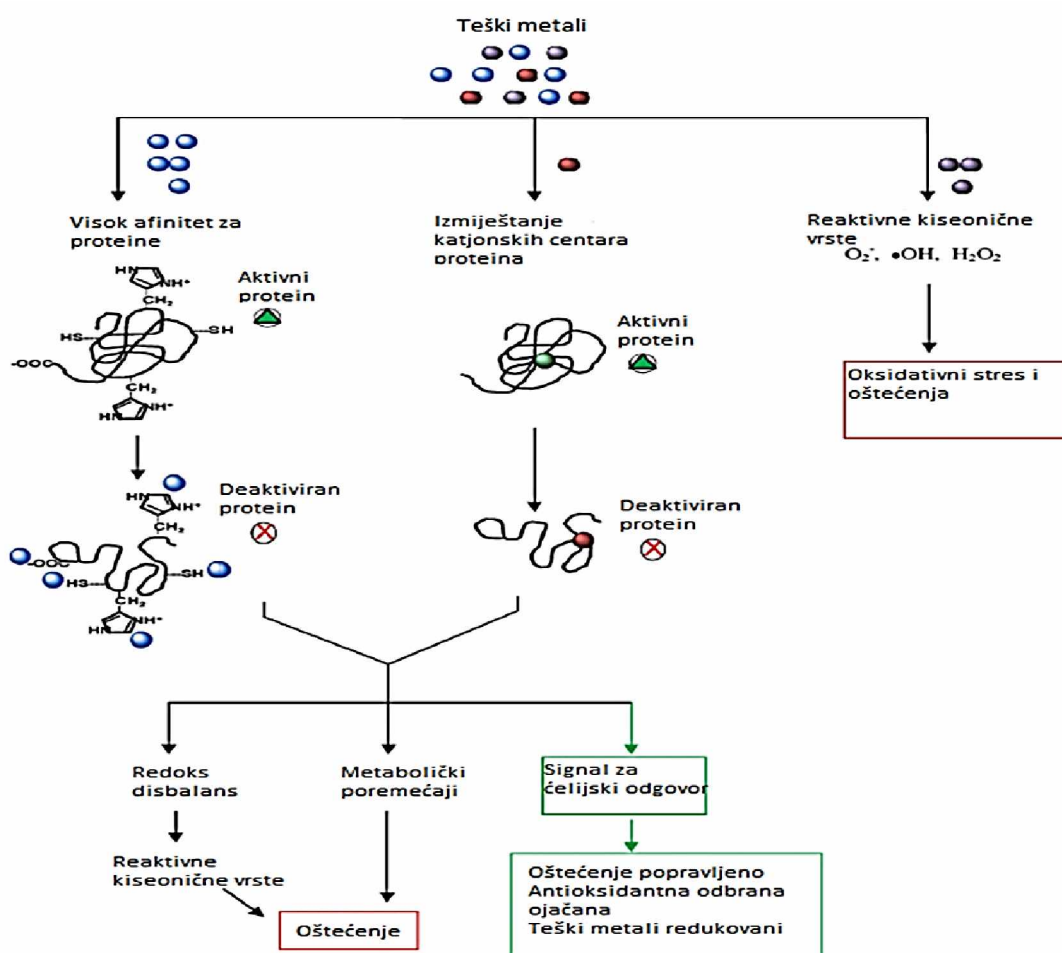
Postoji još jedna, nešto drugačija podjela biljnih vrsta prema načinu odgovora na izloženost visokim koncentracijama teških metala u zemljištu. U ovom slučaju, biljke se dijele na četiri grupe u odnosu na mehanizme kojima se služe, i to:

1. Vrste osjetljive na teške metale-usvajaju metale i nemaju sposobnost spriječavanja transporta istih u nadzemne dijelove biljke;
2. Vrste otporne na teške metale (eskuderi)-mogu da drže metale van domašaja korijenskog sistema, ili, ukoliko metali ipak dospiju u korijenski sistem, u stanju su da se putem efluksa oslobode teških metala;
3. Vrste tolerantne na visoke koncentracije teških metala, ali ne spadaju u hiperakumulatore-usvajaju metale u korijenski sistem i vrše vakuolarnu sekvestraciju, bez mogućnosti njihovog daljeg transporta u nadzemne dijelove;
4. Hipertolerantne vrste koje spadaju u hiperakumulatore-usvajaju teške metale koji se aktivno transportuju ksilemom, nakon čega se u izdancima vrši vakuolarna sekvestracija (Lin i Aarts, 2012).

Reakcije biljaka su, prije svega, molekularno regulisani procesi, često nazvani homeostaza metala. Ova homeostaza uključuje regulaciju stvaranja reaktivnog kiseonika izazvanu izlaganju teškim metalima kroz signalni put poznatiji kao ROS signalizacija (engl. Reactive Oxygen Species). Generisanje i ROS signalizacija igra važnu ulogu u borbi sa teškim metalima kroz procese detoksikacije i tolerancije.

Mnoge biohemijske reakcije se odvijaju u biljkama podvrgnutim kontaminaciji teškim metalima (Slika 3). Tako, teški metali mogu uzrokovati deaktivaciju proteina kompetitivnim vezivanjem za katjonske proteinske centre, stvaranje reaktivnih kiseoničnih vrsta ili iskazati visok afinitet za vezivanje za određeni protein. Biljke sa boljom sposobnošću prilagođavanja toksičnim efektima teških metala sposobne su da prežive u uslovima visoke kontaminacije zemljišta i

smatraju se dobrim kandidatima za efikasne bioakumulatore u svrhu fitoremedijacije. Ovakve vrste se često nazivaju hiperakumulatorima, jer su sposobne da usljed visoke izloženosti teškim metalima odgovore na ćelijskom nivou tako što imaju mehanizam reparacije oštećenja koja su napravljena, mogu da redukuju metale i na taj način ih učine manje reaktivnima, ili imaju jak antioksidantni kapacitet. Ukoliko, sa druge strane, biljke nisu u stanju da adekvatno odgovore na stres kom su izložene usljed kontakta sa visokim koncentracijama teških metala, oštećenja koja se stvore mogu biti signal za apoptozu, tj. ćelijsku smrt.



Slika 3. Toksični efekti izazvani teškim metalima u biljkama (Peralta-Videa i sar., 2009).

Biljke se razlikuju po svojoj osjetljivosti na koncentracije hranljivih materija i metala, što se manifestuje različitim odgovorima (promjena koncentracije pigmentata, sadržaja vode, suve mase, promjene u rastu biljke). Sve ove promjene karakteristika biljaka rezultuju razlikama u apsorpciji svjetlosti, što se može

koristiti kao indikator kontaminacije zemljišta, ali i fiziološkog stanja u kom se biljka nalazi. Promjene uzrokovane izloženošću teškim metalima mogu dovesti do smanjene ili povećane dostupnosti hranljivih materija u biljkama. Fiziološki efekti toksičnosti teških metala ogledaju se u inhibiciji klijanja sjemena, inhibiciji rasta, promjenama efikasnosti fotosinteze, promjenama u efikasnosti respiracije i transpiracije, kao i promjenama u homeostazi nutrijenata ili stope unosa istih. Veoma česti simptomi izloženosti ogledaju se pojavom promjena na listovima, kao i redukcijom odnosa korijen:izdanak, pri čemu dolazi do smanjenja biomase (Manzoor i sar., 2018).

Teški metali u visokim koncentracijama mogu dovesti do ozbiljnih oštećenja raznih metaboličkih procesa kod biljaka, koje mogu dovesti do uginuća. Sa druge strane, postoje vrste koje su sposobne da prežive u zemljištu koje je izuzetno kontaminirano metalima. Metali pri visokim koncentracijama oštećuju biljke na nekoliko načina (Pandey i Division, 2011):

- a) Fiziološkom inhibicijom aktivnih enzima,
- b) Inaktivacijom sistema uključenih u proces fotosinteze,
- c) Poremećajem metabolizma minerala.

Prethodne studije (Kim i sar., 2010) naglašavaju značaj lipidne peroksidacije uslovljene metalnim stresom. U slučaju deficita nutrijenata u zemljištu, rastvorljivost organskog ugljenika i pokretljivost kontaminanata kakvi su teški metali se povećava. Rastvorene organske materije u zemljištu imaju uticaj na transformaciju teških metala tako što ih čine biodostupnima, ali i kroz povećanje biomase korijenskog sistema i povišeno usvajanje od strane biljaka. Primjena NPK đubriva (azot, fosfor, kalijum) dokazano utiče na usvajanje nekih teških metala, što može rezultovati smanjenju fotosinteze, stomalne provodljivosti, samim tim i smanjenju biomase. Bioakumulacija Zn i Cd, na primjer, u korijenu nekih biljnih vrsta značajno je povećana kada se navedeni metali dodaju pojedinačno. Međutim, uočeno je da dodatak Zn značajno utiče na smanjenu akumulaciju Cd u korijenu, ali povećanu koncentraciju Cd u peteljka i listovima. Sa druge strane, prisustvo nekih makroelemenata kao što je Mg, utiče pozitivno na sniženje fitotoksičnosti Cd, što se objašnjava održavanjem Fe statusa, ili povećanjem antioksidantnog kapaciteta, detoksikacije ili zaštite fotosintetskog aparata (Hermans i sar., 2011).

### **2.3. Uticaj teških metala na metaboličke procese biljaka**

#### **2.3.1. Bakar (Cu)**

Bakar se usvaja od strane biljaka najčešće u obliku  $\text{Cu}^{2+}$  i pripada grupi metala koji se snažno adsorbuju na koloide tla. Cu vodi porijeklo iz primarnih minerala gdje se nalazi u obliku jona  $\text{Cu}^+$ , prilikom raspadanja se oksiduje do  $\text{Cu}^{2+}$ . U zemljištu Cu gradi stabilna kompleksna jedinjenja sa organskim kiselinama i tako vezan je slabo raspoloživ za usvajanje. Upravo iz ovog razloga se nedostatak Cu najčešće javlja u zemljištu opterećenom organskom materijom. Na raspoloživost Cu posebno utiče pH zemljišta i dostupnost mu raste sa opadanjem pH, pri čemu je optimalan pH za usvajanje 4,5-6 (Conor, 2004).

Bakar se usvaja od strane biljaka ili kao  $\text{Cu}^{2+}$  jon ili u vidu helata. Ovaj proces je aktivan i vrši se putem proteina nosača. U procesu usvajanja jona Cu, kompetitivno se vezuju Mn, Fe i Zn za iste proteine nosače i mogu ometati usvajanje Cu. Pored ovoga, ometanje usvajanja Cu uočeno je u slučaju velike opterećenosti biljaka fosforom i azotom. Translokacija bakra u biljkama je umjerena, odvija se u oba pravca u obliku Cu-kompleksnih jedinjenja, najčešće sa aminokiselinama, ali ga najviše ima skladištenog u korijenu biljke (Chibuike i Obiora, 2014).

Fiziološka uloga Cu je od velikog značaja. On je sastavni dio i aktivator mnogih enzima koji učestvuju u procesima oksidacije, međutim u vodenoj sredini protoplazme stabilni su samo oblici  $\text{Cu}^{2+}$ . Bakar je neophodan u procesima sinteze protein, stabilizaciji molekula hlorofila i sintezi antocijana. Ulazi u sastav mnogih enzima: citohromoksidaze C (transport elektrona), fenoloksidaze (oksidacija fenola i hinona), laktaze i fenolaze (lignifikacija), hidroksilaze (proces transformacije fenilalanina u tirozin), oksigenaze, oksidaze askorbinske kiseline, superoksid dismutaze itd. Suprotno enzimima koji sadrže Fe, Cu-enzimi mogu direktno da reaguju sa  $\text{O}_2$  i učestvuju u terminalnim procesima oksidacije (Kabata-Pendias, 2010).

Zbog visokog afiniteta prema proteinima, 70% Cu u biljkama nalazi se vezano za proteine u hloroplastima gdje služi kao stabilizator, posebno hlorofila. Značajna



je uloga Cu u metabolizmu azotnih jedinjenja pošto reguliše vezivanje amonijaka na ketokiseline, utiče na sintezu nukleinskih kiselina, metabolizam ugljenih hidrata, formiranje polena i plodnost biljke, povećava otpornost na niske temperature. Bakar je biljkama neophodan u niskim koncentracijama (u prosjeku 1-3,5 mg·kg<sup>-1</sup> u vegetativnim organima biljke). Usljed niskih koncentracija Cu javlja se hloroza i nekroza lišća, odumiranje vršnih izdanaka, uvenuće, uvijanje lišća i odumiranje mladoh lišća. Visoka izloženost Cu je rijetka ali se javlja i u tom slučaju se ispoljavaju toksični efekti Cu, što je specifično za kiselo tlo. Tada se uočava smanjen rast korijena i izdanaka, hloroza starijeg lišća i pojava crvenkasto-crne nekroze rubova lista. Ova pojava je česta kod primjene tzv. bordovske čorbe (smješa CuSO<sub>4</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub>) kao fungicida u borbi protiv plamenjače (Vukadinović i Lončarević, 1997).

### 2.3.2. Cink (Zn)

Cink se u prirodi nalazi u primarnim i sekundarnim mineralima. U kiselim stijenama kao što je granit ga ima manje, dok se u alkalnim stijenama kao što je bazalit nalaze znatno više koncentracije cinka. Biljke ga usvajaju kao Zn<sup>2+</sup> katjon, ZnCl<sup>+</sup>, [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, Zn(OH)<sup>+</sup>, helate cinka i u biljkama se uvijek nalazi u obliku Zn<sup>2+</sup>. Cink se usvaja aktivnim transportom, ali postoje metalni joni koji inhibitorno djeluju na njegovo usvajanje (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> i Ba<sup>2+</sup>). Pored jona metala, inhibitorno na usvajanje cinka djeluju i niska temperatura kao i visoke koncentracije fosfora. Iako su koncentracije Zn u baznim zemljištima više, dostupnost cinka je veća u kiselom tlu i u tim okolnostima postoji rizik od njegovog spiranja. Niske koncentracije cinka su najčešće tipične za teška tla nalik glini. Sadržaj Zn u biljkama je nizak (jabuka - 0,6 mg·kg<sup>-1</sup>) i zavisi od biljne vrste (Plum i sar., 2010).

Mobilnost Zn u biljci je osrednja, ali bolja je od nekih drugih metala (Fe, B, Mo), a u ksilemu se nalazi u obliku citrata, helata, ili nerijetko kao slobodan jon. Fiziološka uloga Zn je izuzetno značajna. On utiče na metabolizam mnogih jedinjenja, naročito proteina, pošto ulazi u sastav mnogih enzima gdje kao dvovalentni katjon gradi tetraedarske helate, učestvujući u povezivanju enzima sa supstratom (Lin i Aarts, 2012).

Ulazi u sastav mnogih enzima (karboanhidraza, dehidrogenaza, superoksid-dismutaza), ali može biti i njihov aktivator (aktivator enzima sa -SH grupom, aldolaze, izomeraze, DNAze). Zn učestvuje u sintezi DNK i RNK preko enzima RNK polimeraza, u sintezi proteina preko uticaja na strukturu ribozoma, utiče na rast biljaka putem uticaja na sintezu aminokiseline triptofan, stabilizaciju ćelijskih membrana, itd. Zn aktivno utiče na aktivnost enzima karboksidizmutaze, kao i na usvajanje i transport fosfora i aktivnost enzima fosfataze. Utiče pozitivno na otpornost biljaka prema bolestima tako što utiče u proteosintezi, smanjuje proces transpiracije, i niske temperature. Kod nekih biljaka može se javiti deficit Zn. Postoje vrste koje su osjetljive na deficit Zn, ali i one koje su izuzetno otporne. Prvi simptomi nedostatka Zn ogledaju se u postojanju tzv. međužilne hloroze lišća ili sitnih zakržljalih listova. Pri visokim koncentracijama Zn, koje su tipične za kiselo tlo i zemljišta u blizini rudnika, uočava se nizak rast, sitni listovi i smanjen korijen, lišće posjeduje crveno-mrke pjegice koje su tipične i za mlade i stare listove (Vukadinović i Lončarević, 1997).

### 2.3.3. Hrom (Cr)

Hrom se smatra jednim od najštetnijih elemenata po životnu sredinu. Prirodno se javlja u nekoliko oblika, kao hromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) u nekim stijenama, ali i u kompleksima sa drugim teškim metalima u mineralima kao što je krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ), bentorit ( $\text{Ca}_6(\text{Cr,Al})_2(\text{SO}_4)_3$ ) i kalijum-hromat, poznat i kao tarapacait ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). Osim prirodnih izvora, Cr u životnu sredinu dospijeva i iz nekoliko industrijskih procesa kao što je galvanizacija, štavljenje, poliranje, farbanje, proizvodnja pigmenata i zaštita drveta. Najčešće i najstabilnije oksidaciono stanje je Cr(III) i Cr (VI). Heksavalentni Cr je izuzetno otrovan jer ima visok osidacioni potencijal, visoku rastvorljivost i pokretljivost kroz membrane živih organizama. Cr(III) je relativno slabo rastvorljiv u vodi i ima tendenciju da formira nerastvorna jedinjenja hidroksida sa Fe pri neutralnoj pH. Međutim, pri visokim koncentracijama kiseonika ili oksida Mn, Cr(III) može da se oksiduje do Cr(VI). Heksavalentni Cr predstavlja izuzetno toksičan oblik i smatra se da ima kancerogeni efekat formirajući reaktivne

kiseonične vrste koje mogu dovesti do oštećenja DNK molekula (Burrows, 2019; Conor, 2004).

Biljke se razlikuju po sposobnosti usvajanja Cr. Ono što se smatra zajedničkim za veliki broj biljnih vrsta je način usvajanja Cr. On u biljne ćelije ulazi kompleksiranjem sa eskudatima korijena (organske kiseline). Na ovaj način se povećava pokretljivost i rastvorljivost Cr kroz ksilem korijena. I Cr(III) i Cr(VI) ulaze u ćelije korijena preko simplasta gdje se Cr (VI) redukuje i akumulira u korteksu. Iako se Cr slabo prenosi u nadzemne dijelove, on se mobiliše i akumulira unutar tkiva u zavisnosti od hemijskog oblika u kome se nalazi. Cr(VI) oštećuje membrane korijena zbog svoje velike oksidacione moći. Pored toga, Shahid i sar., (2017) uočili su da Cr(VI) smanjuje unos esencijalnih elemenata kao što su Fe, Mg, K, Mn, Ca, P. Zbog sličnosti njihovog jonskog radijusa Cr(III) može da mijenja Fe(III) u proteinima hema, smanjujući aktivnost istih. Cr(III) u biljke ulazi pasivnim transportom, dok je uočeno da  $SO_4^{2-}$  i  $Ca^{2+}$  imaju sposobnost inhibicije unosa Cr(VI). Ipak, ukoliko se desi ulazak Cr(VI), pretpostavlja se da se to dešava aktivnim transportom putem sulfatnog ili fosfatnog transportnog sistema i zadržava se u vakuolama. Pri neutralnom pH, sva jedinjenja sa Cr(VI) su tetraedarska i transportuju se kroz ćelijske membrane putem tetraedarskih jonskih kanala, dok su jedinjenja Cr(III) oktaedarska i transportuju se difuzijom (Gautam i sar., 2016).

Cr ne spada u esencijalne elemente za biljke, ali pri niskim koncentracijama primijećeno je da podstiče rast biljaka i povećava prinos. Ipak, kada je prisutan u visokim koncentracijama, može dovesti do promijena u metaboličkim procesima kao što su inhibicija rasta, smanjena sinteza hlorofila i hloroza mladih biljaka, mutacija enzimskih funkcija, modifikacija ultrastrukturne membrane hloroplasta i membrana ćelije (Peralta-Videa i sar., 2009). Toksični efekti Cr mogu dovesti do smanjenog klijanja sjemena i rasta korijena kod biljaka. Inhibicija rasta se može objasniti inhibicijom ćelijske diobe usljed indukovanih hromozomskih aberacija. Više koncentracije Cr u zemljištu mogu dovesti do fitotoksičnosti koja se ispoljava plazmolizom i uvenućem korijena biljke (Hayat i sar., 2012).

#### 2.3.4. Živa (Hg)

Porijeklo žive je uglavnom antropogeno. Ona se oslobađa iz hlor-alkalnih postrojenja i termoelektana čiji je izvor energije uglj. Postrojenja za topljenje cinka su najveći antropogeni zagađivači živom, kao i rudnici cinka, gdje su koncentracije Hg u rudi od 100-300 mg·kg<sup>-1</sup> (Peralta-Videa i sar., 2009).

Živa se lako apsorbuje korijenskim sistemom kod biljaka i dominantno skladišti baš u korijenu. Uočeno je da male količine usvojene žive mogu da se transportuju u nadzemne dijelove (list, cvijet i druga tkiva). Usvajanje Hg od strane ćelija korijena moguće je putem aktivnog transporta putem Fe, Zn, Cu transpotera/kanala. Ovo su transportni sistemi široke supstratne specifičnosti tako da je unos Hg praktično slučajan. Na usvajanje Hg mogu uticati različiti faktori, npr. prisustvo arsenata značajno pospješuje usvajanje Hg<sup>2+</sup>. Smatra se da je 80% Hg koja se nalazi u korijenu vezano za ćelijski zid jer je Hg<sup>2+</sup> jednostavan jon za vezivanje sa anjonskim grupama pri čemu se formiraju nerastvorljiva jedinjenja (karbonat, fosfat, sulfat) koja ograničavaju mobilnost Hg<sup>2+</sup> ka simplastu. Pored toga Hg<sup>2+</sup> vezan za ćelijski zid korijena ima visok kapacitet katjonske izmjene (Chen i Yang, 2012).

Neke studije su pokazale da je dostupnost Hg iz zemljišta veoma niska i da je mnogo značajnije usvajanje Hg preko nadzemnih dijelova biljke iz atmosfere. Uočeno je da se intracelularna Hg vezuje za aktivne grupe (-SH, fosfat i neke druge grupe u ATP i ADP), utiče na permeabilnost membrane, mitohondrijalnu aktivnost i supstituciju esencijalnih katjona, pošto nije poznata uloga Hg u nekom metaboličkom procesu. Hg može izazvati oksidativni stres velikog broja vrsta. Ovo dovodi do inhibicije rasta korijena i izdanka, ali i ometanje produkcije hlorofila i oksidativnih enzima usljed stresa (Mahbub i sar., 2017).

### **2.3.5. Kadmijum (Cd)**

U prirodi se Cd nalazi u izuzetno niskim koncentracijama, međutim upotreba đubriva baziranih na obrađenim fosfatnim rudama predstavlja jedan od osnovnih izvora zagađenja Cd. Pored toga, neodgovorno odlaganje otpada sa visokim koncentracijama Cd povećalo je njegovo nagomilavanje u naseljenim područjima. Kadmijum je element koji predstavlja visoku opasnost po životnu sredinu, jer može da se apsorbuje preko gastro-intestinalnog trakta i na taj način dopre u placentu tokom trudnoće oštećujući membrane i DNK ploda. Najveća zabrinutost vezana za toksične efekte Cd jeste činjenica da je to jedini metal koji predstavlja rizik po zdravlje ljudi i životinja pri koncentracijama koje za biljke nisu fitotoksične (Butler i Timperley, 1996).

Kadmijum u ćelije korijena biljaka dopijeva na osnovu gradijenta elektrohemijskog potencijala membrane, baš kao i drugi katjoni. Međutim, neki spoljašnji faktori kao što su visoke koncentracije Fe mogu smanjiti unos Cd. Kod nekih vrsta uočeno je da u slučaju nedostatka jona gvožđa dolazi do ekspresije gena za sintezu proteina za unos Fe, čime se pospešuje unos Cd. Osim transportera za Fe, Zn transporteri takođe mogu biti prenosioci Cd. Sa druge strane, neke biljne vrste kao što je pšenica, skladište Cd u vakuolama ćelija korijena uz pomoć fitohelatina, za koje se, kako je prije bilo opisano pretpostavlja da utiču na simplastično radijalno kretanje Cd. Kada je u pitanju transport do ostalih tkiva, uočeno je da se Cd može prenositi putem različitih nespecifičnih proteina transportera kojima se prenose metali, npr. Ca (LCT1 transporter). Ovaj proces zavisi od vrste. Tako se na plazmalnoj membrani nekih vrsta nalazi gen ZntA koji je odgovoran za transport Cd iz korijena u izdanke (Peralta-Videa i sar., 2009). Ključni uticaj na usvajanje Cd iz zemljišta ima pH, pri čemu sa opadanjem pH raste biodostupnost Cd. Smatra se da je povećan rast biljaka usljed inokulacije mikorizom uz povećan unos i dostupnost fosfora dobar način za poboljšanje tolerancije biljaka na Cd zbog samog efekta razblaženja (Tran i Popova, 2013).

Toksičnost Cd ogleda se u sposobnosti da inhibira rast i izazove abnormalnosti pri rastu mnogih vrsta. Nakon dugotrajnog izlaganja Cd, korijen je sluzav, smeđ i u fazi raspadanja, izdanci su smanjeni, uočava se hloroza. Promjene

lista posljedica su promjena koje se dešavaju u ultrastrukturi hloroplasta, što se ispoljava niskim sadržajem hlorofila i ograničenom fotosintezom (Diatloff i sar., 2006).

### **2.3.6. Olovo (Pb)**

Olovo je još jedan široko rasprostranjen toksični metal čija funkcija u biološkim sistemima nije poznata. Glavni izvor olova je topljenje metala, iskopavanje ruda ali i poljoprivreda, industrija i urbane aktivnosti. Smatra se da olovo ima nisku rastvorljivost i dostupnost za usvajanje od strane biljaka, jer se nalazi istaložen u obliku fosfata i sulfata, što su tipična jedinjenja u rizosferi biljaka. Takođe, olovo se imobilizuje u zemljištu kada formira komplekse sa organskom materijom (Mickovski Stefanović, 2012).

Kako Pb ne igra nikakvu metaboličku ulogu, tako biljke nemaju kanale za aktivni transport ovog teškog metala. Zbog toga se Pb vezuje za karboksilne grupe uronskih kiselina na površini korijena, ali malo je poznato na koji način Pb dopire do tkiva korijena. Neke vrste biljaka kompleksiraju i na taj način imobilizuju Pb, dok druge bivaju izložene toksičnim efektima Pb, pošto ovaj teški metal otežava metaboličke puteve. Pb može da inhibira klijanje sjemena, rast biljaka i sintezu hlorofila. Ipak, uočeno je da se većina usvojenog Pb skladišti u korijenu, što čini korijen prvom barijerom za translokaciju u nadzemne dijelove biljke. Kada se nađe u korijenu, vezuje se za mjesta jonskih izmjenjivača u ćelijskom zidu i vrši se vanćelijska precipitacija u obliku fosfata i karbonata. Slobodni Pb se kreće kroz kalcijumove kanale koji se akumuliraju u blizini endodermisa. Smatra se da je Kasparijev prostor pri nižim koncentracijama Pb djelimična barijera za njegovo kretanje u tkivo centralnog cilindra. Ipak, kod nekih biljnih vrsta uočen je transport Pb do stabljike i listova vezanog za acetat, nitrat ili sulfid (Peralta-Videa i sar., 2009).

Pb može da utiče na čvrstinu ćelijskog zida i ćelijsku membranu tako što može da utiče na membranski potencijal indukujući lipidnu peroksidaciju. Pored toga, inhibira veliki broj enzima. Smatra se da Pb može da se vezuje za aktivne centre enzima direktno se vezujući za -SH grupe, i na taj način spriječava katalitičku aktivnost aktivnog centra. Pored interakcije sa -SH grupama, uočene su interakcije

sa -COOH grupom. Drugi način ometanja metaboličkih aktivnosti je preko inhibicije apsorpcije minerala od vitalnog značaja (Zn, Fe, Mg) koji su neophodni za normalno funkcionisanje metaloenzima. Pošto se u biljkama usvaja kao  $Pb^{2+}$ , može kompetitivno da se vezuje za enzime kao što je  $\delta$ -aminolevulinat dehidrataza koja je ključni enzim u biosintezi hlorofila. Olovo, takođe, utiče na rast i geminaciju biljaka, kako nadzemnih, tako i podzemnih dijelova biljke, iako je efekat na korijen najveći, s obzirom na činjenicu da se u korijenu najviše skladišti. Oksidativni stres usljed toksičnosti Pb javlja se zbog produkcije reaktivnih kiseoničnih vrsta ROS ( $\cdot OH$ ,  $O_2^{\cdot -}$ ,  $H_2O_2$ ). Ipak, nivo stvaranja ROS zavisi kako od koncentracija Pb kojima je biljka izložena, tako i vrsti biljke. Na kraju, uočeno je da je Pb genotoksičan metal. Ovo znači oštećenje DNK molekula usljed oštećenja lanaca DNK, hromozomskih anomalija i nestabilnosti, formiranja mikrosatelita. Ovo može biti uslovljeno stvaranjem ROS koji direktno ciljaju DNK i RNK molekule (Gupta i sar., 2020).

### **2.3.7. Arsen (As)**

Arsen je metaloid koji se smatra jednim od najvećih zagađivača kako zbog svoje toksičnosti, tako i zbog velikog broja izvora. Izvor arsena je raspadanje stijena i minerala. Pored toga, As se ispušta u životnu sredinu rudarskim aktivnostima, savremenom poljoprivrednom praksom i upotrebom sredstava za zaštitu drveta i aditiva (Saha i sar., 1999).

Mobilnost i dostupnost As zavisi od hemijskog oblika u kome se nalazi. Neorganski arsen u obliku arsenita As(III) je manje pokretljiv, ali znatno toksičniji od neorganskog arsenata As(V). Međutim obje vrste se smatraju štetnim za živa bića zbog svoje sposobnosti da utiču na izmjene metaboličkih puteva. As(III) se vezuje za sumporne grupe enzima i proteina, ali i za tiolne grupe fitohelatina, dok se As(V) vezuje za amino, ili redukovane azotne grupe. Detoksifikacija As dešava se procesom metilacije neorganskog As(III) koji se metaboliše i kod ljudi. Na ovaj način nastaju organska jedinjenja arsena kao što su MMA (monometilarsinska kiselina), DMA (dimetilarsinska kiselina) i trimetilarsin koji su takođe toksični i kancerogeni (Jaishankar i sar., 2014).

Transport i dostupnost As u zemljištu zavise od pH zemljišta. Pri niskom pH (pH 4) As je najčešće kompleksiran sa Fe, dok se pri visokim pH vrijednostima (pH 6-8) vezuje u kompleks sa kalcijumom. Prisustvo Fe i Mn oksida povećava mobilnost i dostupnost As u zemljištu (Moreno-Jiménez i sar., 2012).

Biljke najčešće usvajaju i mobilisu As(V) fosfatnim transportnim kanalima. Zbog svoje hemijske sličnosti sa fosfatom kompetitivno se vezuje i usvaja preko korijena, a kasnije ometa različite metaboličke puteve (ATP sinteza, oksidativna fosforilacija). As(III) se koordinativno vezuje za sumporne ligande i transportuje kao kompleks As(III)-tris-glutation. Akumulacija i otpornost na toksične efekte As svakako zavise od više faktora, među kojima su genetičke razlike biljnih vrsta ali i raznolikost u procesima detoksifikacije. Najčešće detoksifikacija u biljkama uključuje mobilizaciju As od korijena do nadzemnih dijelova biljke (translokacija), što je u potpunosti kontrolisan proces koncentracijom As u zemljištu. U biljnim tkivima As(V) se redukuje do As(III) i/ili biotransformiše u manje toksična organska jedinjenja MMA i DMA, ili neorgansko jedinjenje As(III) kompleksiran sa tiolnom grupom. Neke biljke su u stanju da sintetišu arsenat reduktazu, enzim koji učestvuje u redukciji As(V) do As(III). Prethodne studije (López i sar., 2008) pokazuju da, ukoliko se zemljište tretira As(III), ovaj oblik se prvo u zemljištu oksiduje do As(V) i kao takav lakše usvaja od strane korijena (Peralta-Videa i sar., 2009).

Pošto je korijen prvo tkivo koje je u kontaktu sa arsenom dolazi do inhibicije proliferacije korijena. Kada neki oblik arsena pređe u nadzemne dijelove kao što je izdanak, može doći do inhibicije rasta biljke usporavanjem rasta i ugrožavanjem reproduktivnog kapaciteta biljke kroz gubitak plodnosti, prinosa i proizvodnje ploda. Kod biljaka izloženih As uočena su oštećenja ćelijske membrane, zbog čega dolazi do curenja elektrolita. Često su oštećenja membrane praćena povećanjem produkata peroksidacije lipida, što ukazuje na proces oksidativnog stresa izazvanog izloženošću As. Ipak, kod nekih vrsta je uočen antioksidativni odbrambeni mehanizam u vidu sinteze nekoliko antioksidantnih sistema: askorbata, glutaciona ( $\gamma$ -Glu-Cys-Gly) i GSH oligomera u vidu fitohelatina. Povišene koncentracije ovih jedinjenja naročito su primijećene u korijenu, dok se u listovima nagomilavaju antocijani (Finnegan i Chen, 2012).



## **2.4. Sadržaj teških metala u odabranim vrstama voća i povrća**

U cilju određivanja sadržaja teških metala u poljoprivrednim kulturama pošlo se od ideje da se kao uzorci od značaja biraju one vrste koje se najviše uzgajaju na teritoriji opštine Pljevlja. Na ovaj način dobija se preciznija slika o samom unosu kontaminanata kroz lanac ishrane. Terenskim radom uočen je model uzgoja i na osnovu toga donesena odluka da kao model uzorci posluže oni koji se očekuju na svim lokalitetima poljoprivrednih zemljišta koji su uzorkovani, a to su:

1. Kao predstavnik voćnih kultura plod jabuke (*Malus domestica* Borkh.);
2. Lukovica luka (*Allium cepa* L.), krtola krompira (*Solanum tuberosum* L.), korijen cvekle (*Beta vulgaris* L.) i korijen šargarepe (*Daucus carota* L.) kao tipični predstavnici najčešće gajenog povrća;
3. Jestivi listovi zelenog povrća od kojih je za svrhe ove studije odabrana zelena salata (*Lactuca sativa* L.) i spanać (*Spinacea oleracea* L.).

### **2.4.1. Jabuka (*Malus domestica* Borkh.)**

Svježe voće ima veliki značaj u održavanju ljuskog zdravlja kao dobar izvor vitamina i mineralnih soli, kao i vode, kalcijuma, kalijuma, gvožđa i sumpora. Takođe, voće je esencijalno kod prevencije mnogih bolesti. Ipak, pored toga što sadrži esencijalne nutrijente, voće može biti izvor teških metala u različitim koncentracijama (Amer i sar., 2019).

Prethodna istraživanja sadržaja teških metala u jabukama i zemljištu na kome su gajene pokazala su različite rezultate (Tabela 5).

Istraživanje vršeno u sjeveroistočnoj regiji Kine (poluostrvo Liaodong) bavilo se ispitivanjem potencijalnih zdravstvenih rizika u voćnjacima jabuka. Koncentracije teških metala u zemljištu su bile ispod maksimalno dozvoljenih nivoa, dok su koncentracije u samom plodu jabuke bile raznovrsne. Koncentracije Zn, Cd i Cu su bile ispod dozvoljenih vrijednosti u mesu jabuke, dok su u kori koncentracije bile značajno iznad nacionalnih dozvoljenih vrijednosti za voće (Wang i sar., 2015).

Tabela 5. Sadržaj TM u uzorcima zemljišta i ploda jabuke (mg kg<sup>-1</sup>) na osnovu literaturnih podataka.

Metal	Sadržaj metala u zemljištu	Sadržaj metala u plodu <i>M. domestica</i>	Referenca
Cu	24,76	2,08-3,65	(Wang i sar., 2015)
	/	0,14-1,63	(Amer i sar., 2019)
	21,7-2162	5,12-34,0	(Tošić i sar., 2016)
	11,3	2,05-2,87	(Imeri i sar., 2019a)
	10,7	2,39-4,36	(Imeri i sar., 2019b)
	79,7	0,44	(Murtić i sar., 2014)
Zn	60,71	1,16-3,27	(Wang i sar., 2015)
	52,2-285	2,0-12,0	(Tošić i sar., 2016)
	20,69	1,51-2,03	(Imeri i sar., 2019a)
	40,3	2,03-3,28	(Imeri i sar., 2019b)
	217,6	32,17	(Murtić i sar., 2014)
Cr	39,26	0,76-1,3	(Wang i sar., 2015)
	/	n.d.*	(Amer i sar., 2019)
	13,4	8,22-11,6	(Imeri i sar., 2019a)
	18,8	5,36-6,88	(Imeri i sar., 2019b)
	37,47	0,24	(Murtić i sar., 2014)
Cd	0,11	0,0005-0,0007	(Wang i sar., 2015)
	/	n.d.	(Amer i sar., 2019)
	1,16-7,46	0,135-1,225	(Tošić i sar., 2016)
	0,39	0,17-0,21	(Imeri i sar., 2019a)
	0,79	0,22-0,37	(Imeri i sar., 2019b)
	n.d.	n.d.	(Murtić i sar., 2014)
Ph	2,03-3,99	0,0052-0,0061	(Fakhri i sar., 2018)
	/	n.d.	(Amer i sar., 2019)
	21,5-162,6	0,84-2,44	(Tošić i sar., 2016)
	2,44	1,49-2,17	(Imeri i sar., 2019a)
	3,32	1,67-1,91	(Imeri i sar., 2019b)
	56,98	n.d.	(Murtić i sar., 2014)
As	2,88-67,8	1,46-2,40	(Tošić i sar., 2016)
	0,007	n.d.	(Imeri i sar., 2019a)
	0,009	0,03-0,05	(Imeri i sar., 2019b)

n.d.nije detektovano (rezultat ispod limita detekcije instrumenta)

Na sadržaj teških metala (TM) analizirano je i voće sa Egipatskih pijaca iz nekoliko gradova (Aleksandrija, Kairo, Giza, Fajum), među kojima i sadržaj teških metala u jabuci prije i nakon pranja. Ono što je bilo očigledno je da su povišene koncentracije Cu i Ni u jabukama i da premašuju maksimalno dozvoljene nacionalne limite, ali da su koncentracije ova dva elementa mnogo niže nakon pranja voća, a izuzetno niže nakon uklanjanja kore jabuke čime se implicira akumulacija oba

elementa u samoj kori jabuke. Ipak, procijenjeni dnevni unos ova dva elementa konzumacijom jabuka premašuje dozvoljeni dnevni unos u svakom od navedenih gradova (Amer i sar., 2019).

Istraživanja vršena u Boru (Srbija), jednom od najzagađenijih gradova ove države, vršena su kako na uzorcima zemljišta, tako i na različitim organima jabuke (korijen, grana, list, plod). U ovoj studiji izveden je zaključak da se najviše koncentracije teških metala nalaze u listu, a ne plodu, kao i da list može biti odličan pokazatelj nivoa atmosferskog zagađenja. Visoke koncentracije Zn, Pb, As, Cd i Cu ukazuju na zagađenje koje potiče iz atmosfere, a čiji je uzročnik topionica bakra, ali je navedeno da Pb, Cd, As mogu poticati i od nekih drugih izvora (sagorijevanje fosilnih goriva, saobraćaj, manje poljoprivredne aktivnosti). Međutim, konzumacija jabuka proizvedenih u uslovima visokog zagađenja može se smatrati rizičnom samo kad je sadržaj As u pitanju, koji je znatno iznad maksimalno dozvoljenih limita prema nacionalnim standardima. Ono što je bilo uočljivo je da je sadržaj teških metala bio uvijek najmanji u plodu jabuke (Tošić i sar., 2016).

Slično istraživanje Imeri i saradnici (2019b) sproveli su u industrijskoj regiji Mitrovice (Kosovo) koja je poznata po eksploataciji i topljenju rude olova i cinka „Trepča“ i fabrici superfosfata (vještačka đubriva i sulfatna kiselina). Rezultati određivanja nekoliko teških metala (Cu, Zn, Cr, Cd, Pb, As, Ni, Fe) pokazali su statistički značajnu razliku u koncentracijama istih kada se porede uzorci iz Mitrovice i kontrolni uzorci kako zemljišta tako i jabuka. Kada je jabuka u pitanju, tri organa su analizirana (izdanak, list i plod) i uočeno je da koncentracije metala (Pb, Cd, Ni, Zn) opadaju redosljedom izdanak > list > plod, dok je u slučaju ostalih elemenata (Fe, Cr, Cu,) redosled list > izdanak > plod (Imeri i sar., 2019a).

Slična istraživanja izvedena su u Goraždu (Bosna i Hercegovina), gdje je cilj istraživanja bio ispitivanje dinamike teških metala u sistemu zemljište - list - plod u intenzivnom uzgoju jabuke. Ovdje je uočeno da je niska koncentracija teških metala u zemljištu, u granicama dozvoljenih vrijednosti na osnovu nacionalnih maksimalno dozvoljenih vrijednosti, ali da je izuzetno nizak stepen njihove akumulacije u listovima, a posebno plodu. Ovo znači da ukoliko nema nekih dodatnih izvora zagađenja, a intenzivni uzgoj voća podrazumijeva pravilnu upotrebu đubriva i

sredstava za zaštitu biljaka, ne postoji bojazan od proizvodnje zdravstveno neispravnih plodova jabuke (Murtić i sar., 2014a; Murtić i sar., 2014b).

#### **2.4.2. Crni luk (*Allium cepa* L.)**

Bez obzira na veliki broj zdravstvenih benefita koje ispoljava ova vrsta, neosporan je uticaj zagađenja životne sredine na bezbijednost crnog luka, naročito kada su u pitanju koncentracije teških metala u zemljištu. Lukovica akumulira velike koncentracije navedenih kontaminanata i potencijalno se konzumiranje ove vrste može smatrati rizičnim (Tabela 6).

Prethodna istraživanja pokazuju različite rezultate kada je sadržaj teških metala u pitanju, ali razlike u ovim rezultatima umnogome zavise od intenziteta industrijskih aktivnosti. Fakhri i sar. (2018) određivali su sadržaj Pb i Cd u lukovici *A. cepa* i zemljištu na kome je crni luk gajen u dva regiona Irana (Hasht Bandi i Ravang). Prosječne koncentracije Pb i Cd u uzorcima luka i zemljišta bile su znatno niže ( $p < 0,05$ ) od nacionalnog standarda. Takođe vršene su procjene zdravstvenog rizika konzumacije crnog luka i uočeno je da su vrijednosti THQ i TTHQ za sve starosne grupe muškaraca i žena niže od 1 ( $p < 0,05$ ). Na osnovu ovoga zaključeno je da stanovništvo nije u opasnosti po zdravlje na osnovu konzumacije crnog luka (Fakhri i sar., 2018).

Sa druge strane, rezultati sličnog eksperimenta koji je izveden u selu Klasov (Republika Slovačka) koji je poznat po tome da se sastoji od oko 80% obradivog zemljišta, su raznovrsni. U ovoj regiji, glavni zagađujući faktor u zemljištu je Pb i njegove koncentracije su premašile maksimalno dozvoljene nacionalne vrijednosti. Pored toga, visoke koncentracije Pb su uočene i u lukovici crnog luka. Ove vrijednosti mogu predstavljati zdravstveni rizik za potrošače. Postoji šansa da je veliki udio olova prirodno prisutan u zemljištu ove regije, međutim, smatra se da su antropogene aktivnosti obrade zemljišta povećale dostupnost Pb za usvajanje od strane povrća, stoga su njegove koncentracije u crnom luku bile iznad dozvoljenih vrijednosti (Bystrická i sar., 2016).

Tabela 6. Podaci o sadržaju TM u uzorcima zemljišta i lukovice crnog luka ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Metal	Sadržaj metala u zemljištu	Sadržaj metala u lukovici <i>A. cepa</i>	Referenca
Cu	28,67-31,43	5,66-8,80	(Bystrická i sar., 2016)
	33,94	2,20-6,05	(Ahmad i Ansari, 2020)
	15-78	8,3-15,1	(Jung i Thornton, 1996)
	69,4	11,2	(Balabanova i sar., 2015)
Zn	77,60-88,20	11,0-19,4	(Bystrická i sar., 2016)
	68,76	12,01-51,30	(Ahmad i Ansari, 2020)
	57-1230	101-134	(Jung i Thornton, 1996)
	101	32,1	(Balabanova i sar., 2015)
Cr	22,05-24,05	1,08-1,21	(Bystrická i sar., 2016)
	10,25	0,16-1,40	(Ahmad i Ansari, 2020)
	53,9	1,9	(Balabanova i sar., 2015)
Cd	2,21-3,17	0,0024-0,0035	(Fakhri i sar., 2018)
	1,08-1,21	0,022-0,04	(Bystrická i sar., 2016)
	16,89	0,06-1,02	(Ahmad i Ansari, 2020)
	0,2-2,7	0,3-3,10	(Jung i Thornton, 1996)
	0,87	0,14	(Balabanova i sar., 2015)
Pb	2,03-3,99	0,0052-0,0061	(Fakhri i sar., 2018)
	27,37-29,13	0,11-0,69	(Bystrická i sar., 2016)
	14,73	0,96-2,25	(Ahmad i Ansari, 2020)
	12-639	2,73-2,71	(Jung i Thornton, 1996)
	47,5	1,71	(Balabanova i sar., 2015)
As	18,4	0,24-1,20	(Ahmad i Ansari, 2020)
	29,4	1,20	(Balabanova i sar., 2015)

Istraživanje od velikog značaja sproveli su Ahmad i Ansari (2020). Oni su određivali sadržaj teških metala u zemljištu prije i nakon kultivacije crnog luka, kako bi uočili koliko je teških metala usvojeno od strane ove vrste. Zatim su određivali sadržaj istih teških metala u pojedinačnim biljnim organima i došli do nekoliko važnih zaključaka. Uočeno je da je sadržaj teških metala u zemljištu nakon kultivacije crnog luka bio značajno niži, čime se implicira da je njihovo usvajanje u velikoj mjeri zastupljeno. Ipak, uočeno je da se kretanje toksičnih metala zaustavlja kada dođu blizu jestivog dijela povrća. Koncentracije mikronutrijenata (Zn, Cu, Ni) bile su značajno više u odnosu na koncentracije toksičnih metala (As, Cd, Pb). Tako je izveden zaključak da postoje prirodne barijere duž cijele biljke koje spriječavaju kretanje toksičnih metala prema jestivim dijelovima biljke.

Lokaliteti koji su podvrgnuti industrijskim aktivnostima kao što je rudnik olova i cinka Sambo (Koreja) predstavljaju nešto drugačiju distribuciju teških metala (Jung i Thornton, 1996). Na ovom lokalitetu uočeno je da koncentracija teških metala u zemljištu eksponencijalno opada sa udaljenošću od rudnika. Ovo ukazuje na visok stepen migracije teških metala u okolna poljoprivredna zemljišta, vodnim sistemom ili zbog same topografije. Ovdje je, takođe, uočeno da na sadržaj teških metala u biljkama utiče koncentracija teških metala u zemljištu, ali i pH vrijednost zemljišta, pošto se sa sniženjem pH povećava biodostupnost teških metala. Koncentracije teških metala (Zn > Cu > Pb > Cd) u lukovici crnog luka bile su značajno više nego u prethodnim studijama. Kontrolni lokalitet imao je statistički značajno niže koncentracije svakog od navedenih metala.

Studija istočne regije Makedonije poznate po rudarskim aktivnostima izvedena je u dva sela koja se nalaze u neposrednoj blizini rudnika bakra (Topolnica) i starog rudnika gvožđa (Damjan) i trećem koje je služilo kao kontrola (Lacavica). U ovom istraživanju uočeno je da biodostupnost teških metala zavisi od toga da li su antropogenog ili litogenog porijekla na osnovu toga što su koncentracije teških metala u lukovici crnog luka bile značajno veće u blizini rudnika, nego u kontrolnim uzorcima. U lukovici crnog luka najveći rizik po zdravlje predstavljaju koncentracije Pb, Cd i As, dok su ostale koncentracije bile u granicama dozvoljenih vrijednosti. Na lokalitetima u blizini rudnika efikasnost translokacije teških metala (As, Cd, Cu, Pb) bila je znatno veća nego u kontrolnim uzorcima (Balabanova i sar., 2015).

#### **2.4.3. Krompir (*Solanum tuberosum* L.)**

Uočeno je da lukovica krompira može da usvaja različite koncentracije teških metala iz zemljišta, što zavisi upravo od opterećenosti zemljišta ovim supstancama (Tabela 7).

Prethodno sprovedena istraživanja pokazala su da se u krtoli krompira akumuliraju visoke koncentracije teških metala kao što su Zn i Cu, ali naročito je zabrinjavajuća činjenica da su koncentracije Pb bile preko dozvoljenih limita. Ipak, krompir je za ove analize pripreman sa korom, stoga se postavlja pitanje da li bi rezultati bili drugačiji da je kora uklonjena prije analiziranja. Sa druge strane, ovako

visoke koncentracije Pb mogu ukazati na to da krtola krompira može poslužiti u svrhe fitoremedijacije (Antonious i Snyder, 2007).

Tabela 7. Literaturni podaci sadržaja TM u uzorcima zemljišta i krtole krompira ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Metal	Sadržaj metala u zemljištu	Sadržaj metala u krtoli <i>S. tuberosum</i>	Referenca
Cu	2,55-3,94	11,83-18,01	(Khan i sar., 2017)
	/	0,77	(Maksimović i sar., 2012)
	7,16-68-05	0,95-4,12	(Mirecki i sar., 2015)
	/	3,07-5,43	(Öztürk i sar., 2011)
Zn	1,72-3,19	34,72-42,94	(Khan i sar., 2017)
	/	1,50	(Maksimović i sar., 2012)
	8,47-50,14	7,85-16,15	(Mirecki i sar., 2015)
	/	13,8-18,89	(Öztürk i sar., 2011)
Cr	/	/	/
Cd	/	0,32	(Maksimović i sar., 2012)
	0,05-0,25	0,03-0,05	(Mirecki i sar., 2015)
	/	0,08-0,32	(Öztürk i sar., 2011)
	1,9-21,3	0,05-0,18	(Pruvot i sar., 2006)
Pb	24,76-35,64	4,72-6,13	(Khan i sar., 2017)
	/	0,197	(Maksimović i sar., 2012)
	4,61-32,69	0,19	(Mirecki i sar., 2015)
	/	0,51-0,77	(Öztürk i sar., 2011)
As	101,1-1132	0-0,08	(Pruvot i sar., 2006)
	40,54-48,25	2,58-4,37	(Khan i sar., 2017)

Drugo istraživanje gdje su uzorci sakupljeni na teritoriji grada Kušab (Pakistan) kao rezultat je potvrdilo da krompir može da usvoji visoke koncentracije teških metala iz zemljišta, što je potvrđeno pozitivnom korelacijom između sadržaja metala u uzorcima zemljišta i krompira. Zemljište je bilo visoko kontaminirano As, Pb, dok je umjerena kontaminacija uočena kod Cu, Cd, Zn. Pored toga, bioakumulacioni faktor opada u nizu  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As}$ . Ovdje je također vršena i procjena zdravstvenog rizika unosa pojedinačnih metala putem konzumacije krtole krompira i uočeno je da ne postoji značajan zdravstveni rizik kada je u pitanju Zn, međutim zdravstveni rizik za Pb, As i Cu je bio visok ( $\text{HRI} > 1$ ). Stoga je zaključeno da krompir gajen u ovom regionu nije za ljudsku upotrebu (Khan i sar., 2017).

Sa druge strane, istraživanja vršena u našem okruženju (Vojvodina, Srbija) pokazuju nešto drugačije rezultate. Zapravo, sprovedene su analize sadržaja teških

metala (Zn, Cu, Pb, Cd) u krtoli krompira i uočeno je da su bile ispod maksimalno dozvoljenih vrijednosti po nacionalnoj regulativi. Ipak, nekoliko uzoraka krtole krompira imalo je visoke koncentracije Cd. Uočeno je da je koncentracija Zn kod ovih uzoraka bila izuzetno niska, stoga je izveden zaključak da postoji veza između ova dva elementa, tačnije da niske koncentracije Zn dovode do snažnijeg usvajanja Cd u krtoli krompira (Maksimović i sar., 2012).

U okruženju postoji nekoliko lokaliteta sličnih industrijskih kapaciteta kao Pljevlja, stoga su pogodna za poređenje dobijenih rezultata. Jedna takva lokacija je Kosovska Mitrovica sa rudnikom Zn i Pb. Istraživanje koje su sproveli Mirecki i sar. (2015) baziralo se na poređenju sadržaja teških metala (Pb, Cd, Cu, Zn) u zemljištu sa teritorije Kosovske Mitrovice i kontrolnim lokalitetima (Leposavić). Sa ove dvije lokacije uzorkovano je i 10 biljnih vrsta za isto poređenje, među kojima je i krompir. Sadržaj teških metala u zemljištu sa kontaminirane lokacije opada u nizu Cu > Zn > Pb > Cd i koncentracije svakog pojedinačnog metala su znatno više u odnosu na kontrolu. U uzorcima krtole krompira koncentracija teških metala opada u istom nizu kao i u uzorcima zemljišta. Sa druge strane transfer metala iz zemljišta u krtolu krompira opada u sljedećem nizu: Zn > Cd > Cu > Pb. Takođe, uočena je statistički značajna razlika u koncentracijama teških metala između kontrolnih uzoraka i uzoraka sa kontaminirane lokacije Kosovske Mitrovice (Mirecki i sar., 2015).

Slični rezultati dobijeni su u uzorcima krompira različitih sorti sakupljenih u Turskoj. Sadržaj teških metala varirao je u zavisnosti od genotipa, klimatskih i drugih osobina zemljišta, ali je kod svih sorti koncentracija metala opadala u nizu Zn > Cu > Pb > Cd. Akumulacija teških metala iz zemljišta je takođe bila najviša za Zn i Cu. Cd, Cu i Pb su pokazali najviše varijacija u usvajanju u zavisnosti od sorte (Öztürk i sar., 2011).

Studija okruženja glavne topionice olova u Evropi smještene na sjeveru Francuske (Metaleurop Nord) još jednom je dokazala negativan uticaj industrije na nagomilavanje teških metala u usjevima gajenim u blizini izvora zagađenja. Rezultati su pokazali da je topionica koja je aktivna više od 100 godina dovela do taloženja Pb i Cd iz vazduha na površinu zemlje. Ovo za posljedicu ima nagomilavanje teških metala u povrtarskim kulturama među kojima je i krompir. Na ovaj način, stanovništvo je, pored direktnog kontakta sa teškim metalima, izloženo i indirektno



putem lanca ishrane visokim koncentracijama Cd i Pb. Još jedno zapažanje je navedeno u ovom istraživanju–lisnato povrće ima sposobnost usvajanja značajno viših koncentracija Cd i Pb nego korjenasto (Pruvot i sar., 2006).

#### 2.4.4. Šargarepa (*Daucus carota* L.)

Prethodno sprovedena istraživanja (Tabela 8) ukazuju na prisustvo teških metala kako u poljoprivrednom zemljištu, tako i u zasadima šargarepe. Uočava se da je najviši sadržaj teških metala u poljoprivrednom zemljištu koje se nalazi u neposrednoj blizini bivših rudarskih centara (Intawongse i Dean, 2006; Pruvot i sar., 2006) i da nivo teških metala u korijenu šargarepe prati nivo istih u zemljištu.

Tabela 8. Literaturni podaci sadržaja TM u uzorcima poljoprivrednog zemljišta i korijena šargarepe ( $mg\ kg^{-1}$ ).

Metal	Sadržaj metala u zemljištu	Sadržaj metala u korijenu <i>D. carota</i>	Referenca
Cu	17,8	1,5	(Chabukdhara i sar., 2016)
	/	1,01	(Nedelescu i sar., 2015)
	18,8-180,5	5,8-15,5	(Intawongse i Dean, 2006)
	47,83-229,2	1,54-1,77	(Harmanescu i sar., 2011)
Zn	87,0	8,03	(Chabukdhara i sar., 2016)
	/	5,7	(Nedelescu i sar., 2015)
	9,5-111,8	23,6-52,6	(Intawongse i Dean, 2006)
	197,0-359,3	3,18-4,93	(Harmanescu i sar., 2011)
Cr	27,3	/	(Chabukdhara i sar., 2016)
Cd	0,43	0,01	(Chabukdhara i sar., 2016)
	/	0,37	(Nedelescu i sar., 2015)
	1,9-21,3	0,07-0,50	(Pruvot i sar., 2006)
	7,1-39,6	8,0-27,4	(Intawongse i Dean, 2006)
	0,4-2,0	0,03-0,08	(Harmanescu i sar., 2011)
	2,60-28,6	0,09-1,12	(Dziubanek i sar., 2015)
Pb	29,8	0,18	(Chabukdhara i sar., 2016)
	/	0,54	(Nedelescu i sar., 2015)
	101-1132	0,05-0,45	(Pruvot i sar., 2006)
	16,7-31,4	0,5-1,2	(Intawongse i Dean, 2006)
	22,02-130,1	0,09-2,11	(Harmanescu i sar., 2011)
	67,1-877,0	0,13-3,88	(Dziubanek i sar., 2015)

Još jedna karakteristika prethodno navedenih istraživanja je i to da je u većini prethodno izvođenih studija analiziran sadržaj teških metala u kontroli (zemljište udaljeno od izvora zagađenja, kao i zasadi šargarepe gajeni na njemu) bio statistički značajno niži u poređenju sa kontaminiranim lokalitetima. Pored toga, može se zaključiti da konzumiranje šargarepe gajene na industrijski kontaminiranim lokalitetima nije lišeno rizika, obzirom na značaj šargarepe u svakodnevnoj ishrani i preporučeni dnevni unos (Harmanescu i sar., 2011).

#### 2.4.5. Cvekla (*Beta vulgaris* L.)

Korijenaste biljke kao što je *B. vulgaris* imaju sposobnost usvajanja, pored mineala, velikog broja teških metala. Tako su prethodne studije pokazale da je cvekla akumulator Cr i da njegove koncentracije dostižu  $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$  (Pajević i sar., 2018).

Literaturni podaci (Tabela 9) dokazuju hipotezu da visok sadržaj teških metala u poljoprivrednom zemljištu prate visoke koncentracije teških metala u korijenu cvekle. Različite industrijske aktivnosti mogu da doprinesu većoj biodostupnosti teških metala i pospiješe njihovo usvajanje od strane *B. vulgaris*. Bedasa (2016) posebno stavlja akcenat na izuzetno visoke koncentracije Cd i Zn u uzorcima cvekle gajenim na poljoprivrednom zemljištu u blizini industrijskog područja Ejersa (Etiopija). Ove koncentracije su bile značajno iznad limita (Cd  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , Zn  $99,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) propisanih od strane WHO (2011).

Ipak, neki lokaliteti opterećeni industrijskim zagađenjem, kao što su poljoprivredna zemljišta u neposrednoj blizini rudnika bakra u Poljskoj ne pokazuju povezanost visokih koncentracija teških metala sa njihovim koncentracijama u korijenu cvekle gajene na ovim lokalitetima. Naprotiv, koncentracije teških metala u cvekli nisu se razlikovale od onih komercijalno dostupnih i gajenih daleko od izvora zagađenja (Gałka i sar., 2022).

Tabela 9. Literaturni podaci sadržaja TM u uzorcima poljoprivrednog zemljišta i korijena cvekle gajenog na ispitivanom zemljištu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Metal	Sadržaj metala u zemljištu	Sadržaj metala u korijenu <i>B. vulgaris</i>	Referenca
Cu	23,2	1,17	(Gałka i sar., 2022)
	22,7	8,9	(Bedasa, 2016)
Zn	377,0	33,0	(Douay i sar., 2013)
	90,9	6,11	(Gałka i sar., 2022)
	220,8	132,4	(Bedasa, 2016)
Cr	225,0	n.d.	(Bedasa, 2016)
		1,4	(Pajević i sar., 2018)
Cd	2,2-42,3	0,07-0,12	(Dziubanek i sar., 2017)
	5,2	0,31	(Douay i sar., 2013)
	2,7	0,96	(Bedasa, 2016)
Pb	277,0	0,28	(Douay i sar., 2013)
	30,3	0,05	(Gałka i sar., 2022)
	11,1	n.d.	(Bedasa, 2016)
Hg	0,096-27,95	0,007-0,102	(Barghigiani i Ristori, 1994)
As	4,8	0,05	(Gałka i sar., 2022)

#### 2.4.6. Zelena salata (*Lactuca sativa* L.)

Lisnato povrće u koje spada i zelena salata podložno je kontaminaciji kako teškim metalima tako i drugim toksičnim jedinjenjima, na prvom mjestu usvajanjem preko listova, ali i translokacijom iz zemljišta u nadzemne dijelove biljke. Kontaminirano lisnato povrće može predstavljati ozbiljan rizik po zdravlje ljudi, naročito namirnice čija se konzumacija preporučuje u velikim količinama. Prethodne studije (Tabela 10) ukazuju na potencijalni zdravstveni rizik konzumacije zelene salate gajene na kontaminiranom zemljištu.

Rezultati istraživanja poljoprivrednog zemljišta i različitih biljnih vrsta gajenih na njemu u okolini fabrike za obradu ruda Zn (Spelter, Virdžinija, SAD) izdvaja zelenu salatu kao vrstu koja ima visok kapacitet usvajanja teških metala u poređenju sa ostalim vrstama, naročito Zn. Sa druge strane, visok rizik konzumiranja zelene salate po zdravlje odnosi se na visoke koncentracije Cd. Pored toga, uočeno su da visok sadržaj teških metala u zemljištu utiče na sam prinos zelene salate i da se usljed rasta na kontaminiranom zemljištu pojavljuju simptomi akutne toksičnosti teških metala (Roy i Mcdonald, 2015).

Tabela 10. Literaturni podaci sadržaja TM u uzorcima poljoprivrednog zemljišta i lista zelene salate uzgajane na zemljištu od značaja ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Metal	Sadržaj metala u zemljištu	Sadržaj metala u listu <i>L. sativa</i>	Referenca
Cu	310,0	15,0	(Eissa i Negim, 2018)
	24,7-231,0	0,76-2,22	(Harmanescu i sar., 2011; Manea i sar., 2020)
	52,83	11,7	(Wang i sar., 2017)
	203,0	15,0	(Roy i Mcdonald, 2015)
	28,4	1,48	(Souri i sar., 2018)
Zn	620,0	75,0	(Eissa i Negim, 2018)
	130,67-359,3	5,14-14,46	(Harmanescu i sar., 2011; Manea i sar., 2020)
	249,3	39,5	(Wang i sar., 2017)
	8635,0	400,0	(Roy i Mcdonald, 2015)
	75,2	4,92	(Souri i sar., 2018)
Cr	101,5	1,9	(Wang i sar., 2017)
	26,3	1,04	(Souri i sar., 2018)
Cd	6,5	1,5	(Eissa i Negim, 2018)
	0,17-2,08	0,02-0,09	(Harmanescu i sar., 2011; Manea i sar., 2020)
	1,88	2,2	(Wang i sar., 2017)
	96,0	5,0	(Roy i Mcdonald, 2015)
	14,3	0,24	(Souri i sar., 2018)
Pb	300,0	2,5	(Eissa i Negim, 2018)
	14,77-136,0	0,08-0,62	(Harmanescu i sar., 2011; Manea i sar., 2020)
	139,0	6,21	(Wang i sar., 2017)
	847,0	10,0	(Roy i Mcdonald, 2015)
	281,0	0,23	(Souri i sar., 2018)
As	6,4	0,086	(Souri i sar., 2018)

#### 2.4.7. Spanać (*Spinacea oleracea* L.).

Khan i sar., (2020) potvrdili su da zeleno lisnato povrće kao što je spanać ima visok kapacitet usvajanja teških metala.

U prethodno izvedenim studijama (Tabela 11) ova tvrdnja je dokazana. Li i saradnici radili su istraživanje u kineskom gradu sličnih industrijskih karakteristika kao Pljevlja i uočili da sa udaljenošću od rudnika Zn i Pb opada koncentracija teških metala u zemljištu, što je praćeno i sniženjem sadržaja teških metala u spanaću gajenom na navedenom zemljištu (Li i sar., 2006). Na ovaj način se ukazuje značaj odabira vrsta za gajenje na određenim kontaminiranim područjima i značaj praćenja

bezbijednosti voća i povrća, kako bi se izbjegao rizik od konzumiranja namirnica štetnih po ljudsko zdravlje.

Tabela 11. Literaturni podaci sadržaja TM u uzorcima poljoprivrednog zemljišta i lista spanaća uzgajano na ispitivanom zemljištu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Metal	Sadržaj metala u zemljištu	Sadržaj metala u listu <i>S. oleracea</i>	Referenca
Cu	310,0	17,0	(Eissa i Negim, 2018)
	52,83	23,6	(Wang i sar., 2017)
	203,0	7,0	(Roy i Mcdonald, 2015)
	28,4	2,23	(Souri i sar., 2018)
	73,0-103,0	1,6	(Li i sar., 2006)
Zn	620,0	110,0	(Eissa i Negim, 2018)
	249,3	80,3	(Wang i sar., 2017)
	8635,0	490,0	(Roy i Mcdonald, 2015)
	75,2	6,7	(Souri i sar., 2018)
	172,0-380,0	49,0	(Li i sar., 2006)
Cr	101,5	2,2	(Wang i sar., 2017)
	26,3	1,87	(Souri i sar., 2018)
Cd	6,5	3,0	(Eissa i Negim, 2018)
	1,88	4,3	(Wang i sar., 2017)
	96,0	10,0	(Roy i Mcdonald, 2015)
	14,3	0,52	(Souri i sar., 2018)
	4,1-12,0	2,2	(Li i sar., 2006)
Pb	300,0	5,0	(Eissa i Negim, 2018)
	139,0	5,20	(Wang i sar., 2017)
	847,0	10,0	(Roy i Mcdonald, 2015)
	281,0	4,7	(Souri i sar., 2018)
	333,0-6778	26,0	(Li i sar., 2006)
As	6,4	0,126	(Souri i sar., 2018)

### 3. Putevi izloženosti čovjeka teškim metalima i njihova toksičnost

Ljudska izloženost teškim metalima je u porastu zbog njihove primjene u proizvodnji, poljoprivredi, tehnologiji itd. Iako teški metali u prirodi postoje u obliku minerala i ruda, ljske aktivnosti (topljenje ruda, poljoprivreda i proizvodnja) značajno doprinose njihovom oslobađanju u životnu sredinu. Do kontaminacije može doći i usljed njihove korozije, atmosferskog taloženja, erozije, isparavanja iz kontaminiranih izvora vode u zemljište i podzemne vode. Neke prirodne katastrofe (vulkanske erupcije i vremenske nepogode) mogu dodatno opteretiti životnu sredinu teškim metalima (Al osman i sar., 2019)

Svjetska zdravstvena organizacija (SZO) engl. *World Health Organisation* (WHO) definisala je izloženost ljudi kao količinu supstance u kontaktu sa spoljnom granicom tijela u vremenu i prostoru (WHO, 2000).

Izloženost teškim metalima može dovesti do različitih poremećaja, u zavisnosti od toga da li je riječ o akutnoj ili hroničnoj izloženosti, da li je u pitanju dermalni, oralni ili unos putem inhalacije, kao i od oblika metala koji je usvojen. Dalja sudbina teških metala u ljudskom organizmu zavisi kako od toga da li je neki metal mikronutrijent (Cu, Zn, Cr) ili se radi o isključivo toksičnom elementu (Hg, Pb, As, Cd). U svrhe detoksikacije organizma, uključuju se različiti metabolički procesi, ali i signalni putevi. Ipak, posljedice koje teški metali mogu da ostave po ljudski organizam već su ranije opisane i ukazuju na ozbiljnost trovanja ovim elementima (Tabela 12).

Biljke koje se uzgajaju na zemljištu kontaminiranom teškim metalima mogu ispoljiti izmijenjene metaboličke i biohemijske procese koji mogu dovesti do smanjenog rasta, manje proizvodnje biomase ili akumulacije teških metala. Sa druge strane ljudi izloženi visokim koncentracijama teških metala, naročito putem lanca ishrane mogu biti izloženi visokom riziku da razviju neke od sve učestalijih bolesti (kancer, kardiovaskularne bolesti, depresija, gastrointestinalna i bubrežna insuficijencija, osteoporoza, tubularne i glomerularne disfunkcije, itd.). Odojčad, djeca i adolescenti predstavljaju najosjetljiviju populaciju izloženu teškim metalima, usljed čijeg izlaganja može doći do poteškoća u razvoju ili niskog kvocijenta inteligencije. Upravo iz ovog razloga, veliki broj zemalja ima stroge propise kojima se određuju maksimalno dozvoljene vrijednosti toksičnih metala u hrani (Edelstein i Ben-Hur, 2017).

Tabela 12. Način usvajanja i rasprostranjenost teških metala u ljuskom organizmu.

Element	Oblici	Način apsorpcije	Distribucija	Ekskrecija	Toksičnost	Reference
<b>Cu</b>	Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup>	Dermalno; Oralno; Inhalacijom	Ulazi u sastav velikog broja proteina i enzima, mikronutrijent; Jetra	Proteini transporteri iz ćelija jetre prenose Cu do žuči	Pri visokim koncentracijama reakcije oksido-redukcije se ubrzavaju; Stvaraju se superoksid i hidrosil radikali koji mogu dovesti do ćelijskih oštećenja i Vilsonove bolesti	(Tchounwou i sar., 2012)
<b>Zn</b>	ZnO Zn <sup>2+</sup>	Dermalno; Oralno; Inhalacijom	Ulazi u sastav preko 300 enzima i velikog broja proteina	Urinarno	Pri visokim koncentracijama dovodi do ometanja usvajanja Cu koji se kompetitivno vezuje za metalotioenine i ekskretuje kao ligand; Pokreće kaskadu reakcija pri kojima dolazi do ćelijske smrti, posebno karakteristično za moždane ćelije	(Oosthuizen, 2012; Plum i sar., 2010)
<b>Cr</b>	Cr <sup>0</sup> Cr <sup>3+</sup> Cr <sup>6+</sup>	Dermalni kontakt i inhalacija; Unos kontaminirane vode i hrane; Cr <sup>6+</sup> se usvaja fagocitozom ili putem membranskih transportera za SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> kao CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Jetra; Bubrezi; Nervno tkivo	Cr <sup>6+</sup> se transformiše u Cr <sup>3+</sup> i kao takav urinarno ekskretuje	Cr <sup>3+</sup> nije toksičan i esencijalan je za normalan metabolizam glukoze; Cr <sup>6+</sup> reaguje sa tiolima i askorbatom, produkuje ROS što dovodi do oksidativnog stresa, oštećenja DNK, oštećenja proteina; Cr <sup>6+</sup> inhibira glutation reduktazu u eritrocitima i sprječava redukciju methemoglobina u hemoglobin	(Al osman i sar., 2019; Jaishankar i sar., 2014; Kerger i sar., 1997; Martin i Griswold, 2009)

<b>Cd</b>	Hidrofilna neorganska jedinjenja ( $\text{CdCO}_3$ ); $\text{Cd}^{2+}$	Dermalni kontakt; Oralno	Bubrezi (ćelije proksimalnih tubula); Serum; Kosa; Nokti; Kosti	Ograničena (urinom); Moguća preko majčinog mlijeka; Veliki dio se skladišti; Ograničen transport do mozga, ne prolazi krvno-moždanu barijeru	Vezuje se za cistein, glutamat, histidin, aspartat umjesto Fe (anemija); Pospješuje depoziciju kalcijuma u kostima (osteoporoza, hiperkalcurija); Remeti metabolizam Zn (inhibicija enzima sa Zn); Kompetitivno se vezuje u GIST-u, remeti funkciju metalotioenina; Snižava koncentraciju Cu i ceruloplazmina u jetri	(Al osman i sar., 2019; Jaishankar i sar., 2014; Rehman i sar., 2018)
	$\text{Pb}^{2+}$	Oralno Inhalacija produkta sagorijevanja fosilnih goriva i isparenja; Rijetko dermalno	Kosti (nerastvorni fosfati); Zubi; Bubrezi; Jetra	Urin i feces	Prolazi krvno-moždanu barijeru, direktno utiče na CNS; Kompetitivno se vezuje na mjesta drugih jona ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ ), remeti rad enzima, ćelijski signaling, jonski transport i funkcije neurotransmitera (inhibicija protein kinaze C koja reguliše neuralne odgovore na nadražaje); Inhibira enzime koji učestvuju u sintezi hema i antioksidanasa što dovodi do stvaranja ROS i oksidativnog stresa	(Al osman i sar., 2019; Jaishankar i sar., 2014; Oosthuizen, 2012)
<b>Hg</b>	Elementarni	75-85% apsorbovane pare	Lipofilni, rasprostranjen u cijelom tijelu, prolazi krvno-moždanu barijeru,	Znojem; Preko urina; Pljuvačkom	Oksidacija do neorganske žive	(Al osman i sar., 2019; Jaishankar i sar., 2014; Martin



			placentalnu barijeru, akumulira se u mozgu i bubrezima			i Griswold, 2009; Oosthuizen, 2012)
	Organski (Metil-živa)	95-100% apsorbovano u GIST-u*	Lipofilni, raspoređen u cijelom tijelu, lako prolazi krvno-moždanu barijeru, placentalnu barijeru, akumulira se u mozgu i bubrezima	90% preko žuči i fecesa; 10% urinom	Demetilacija u neorgansku živu, stvaranje slobodnih radikala koji se vezuju za tiolne veze enzima i strukturnih proteina	
	Neorganski	7-15% apsorbovano ukoliko je uneseno oralno; 2-3% dermalnim unosom	Ne prolazi krvno-moždanu ni placentalnu barijeru ali može dospjeti u mozak novorođenčadi i akumulirati se u bubrezima	Znoj; Urin; Pljuvačka; Feces	Vezivanje za tiole u enzimima i strukturnim proteinima	
As	Neorganski (arseniti i arsenati); Organski (metilovani oblici MMA DMA)	95% As(III) se apsorbuje u GIST-u	Iz eritrocita se vezan za globin transportuje dalje: Akutno trovanje- pluća, jetra, bubrezi; Hronično trovanje - koža, kosa, nokti	70% urinom	Utiče na sulfhidrilne grupe čime se remeti ćelijsko disanje, narušava struktura enzima, ometa mitozu	(Jaishankar i sar., 2014; Rehman i sar., 2018; Saha i sar., 1999)

\*GIST- Gastrointestinalni trakt

## **4. Procjena ekološkog rizika**

Procjena ekološkog rizika definiše se kao primjena unaprijed ustanovljenog procesa za procjenu efekata ljudskih postupaka na prirodne izvore i tumačenje značaja nesigurnosti identifikovanih u svakoj fazi procesa procjene<sup>1</sup>.

### **1. Planiranje**

Uključuje komunikaciju između menadžera rizika, ljudi koji se bave procjenom rizika i treće zainteresovane strane sa ciljem identifikacije svrhe procjene i načina na koji se realizuje procjena; identifikacije prirodnih izvora od interesa/zabrinutosti; identifikacije obima i složenosti procjene; podjele uloga svih članova tima za procjenu rizika.

### **2. Formulacija problema**

Procjenitelji rizika sakupljaju informacije kako bi odredili koje biljke/životinje mogu biti izložene riziku i čija je zaštita neophodna. Ove informacije zajedno sa rezultatima planiranja dalje određuju obim procjene u realnom vremenu i prostoru, zagađujuće agense od interesa, krajnje tačke koje se procjenjuju, kao i koje mjere, modele i vrstu podataka treba koristiti da se procijeni rizik izloženosti. Formulisanje problema završava se formiranjem plana analize.

### **3. Analiza**

Dvije najvažnije komponente faze analize su procjena izloženosti i efekti procjene. Prilikom procjene izloženosti, procjenitelj rizika definiše koje biljke i životinje će najviše biti izložene izvoru zagađenja i u kojoj mjeri. Prilikom procjene efekata procjenitelj rizika iznalazi dostupna istraživanja/prethodne studije koje povezuju nivo izloženosti sa potencijalnim negativnim efektima na biljke i životinje. Osvrt na prethodna istraživanja prisutnih štetnih ekoloških efekata izvora zagađenja može da bude od ključne važnosti za kvalitet izvedene procjene.

### **4. Karakterizacija rizika**

Kao u prethodnom koraku, karakterizacija rizika obuhvata dvije faze, a to su procjena rizika i opis/deskripcija rizika. Procjena rizika se bavi poređenjem procijenjenog/izmjenjenog nivoa izloženosti svakog izvora zagađenja sa

---

<sup>1</sup> <https://www.epa.gov/risk/ecological-risk-assessment> (Pristupljeno 28.12.2022.)

biljnom/životinjskom populacijom ili ekosistemom od značaja, kao i poređenjem očekivanih efekata za svaki navedeni nivo izloženosti. Sa druge strane, opis rizika daje važne informacije za interpretaciju rezultata procjene rizika, koje uključuju informacije o tome da li su očekivani štetni efekti na biljke/životinje dovoljni za zabrinutost ili preduzimanje konkretnih mjera, omogućavaju relevantno kvalitativno poređenje, ali i ukazuju kako nedostatak informacija i sama prirodna varijacija rezultata mogu da utiču na procjenu ekološkog rizika (EPA, 2000).

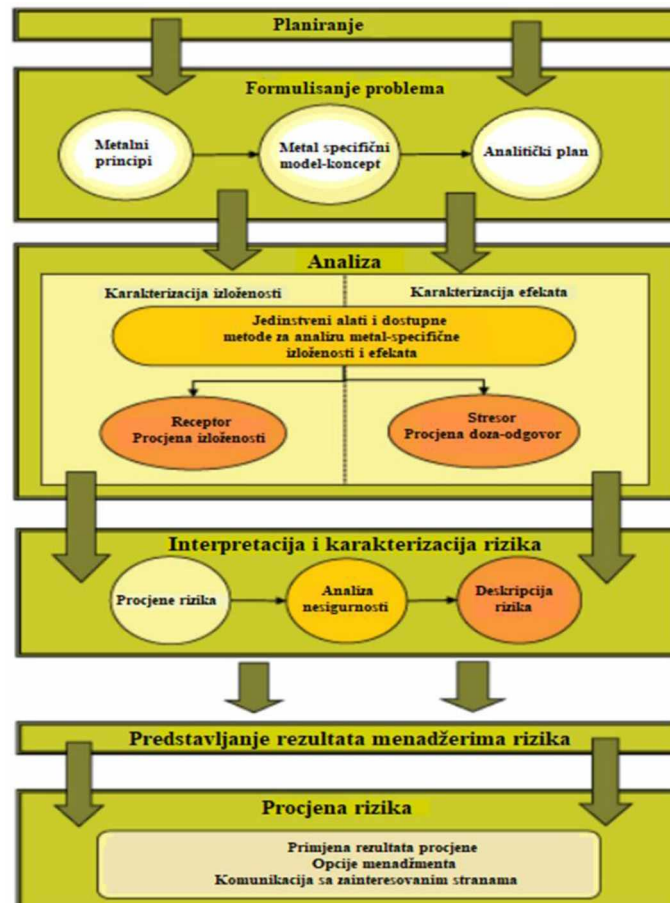
#### **4.1. Procjena ekološkog rizika usljed prisustva teških metala u poljoprivrednom zemljištu**

Cilj procjene ekološkog rizika usljed prisustva teških metala u zemljištu je da se ukaže na potencijalne probleme koje industrijalizacija (ili ljudska aktivnost u cjelini) može da donese tako što se poremeti prirodni sastav zemljišta, naruše njegove karakteristike i potencijalno ugrozi bezbjednost. Na ovaj način se donosi odluka može sugerisati na izmjene u samim industrijskim procesima, mjere koje mogu da se preduzmu da se spriječi ili smanji antropogeni uticaj na ekosistem u cjelini.

Ekološka procjena rizika se bavi uticajem koji metali mogu da imaju na sva živa bića koja naseljavaju kopno (beskičmenjake, biljke, divlje životinje), ne računajući čovjeka, pošto se čovjekom bavi posebna procjena rizika po zdravlje, o kojoj će više riječi biti u narednom poglavlju. Efikasna procjena rizika se, kako je prikazano na Slici 4, može podijeliti u četiri faze.

Metali su specifična grupa hemijskih elemenata, jer se prirodno nalaze u sastavu zemljišta u vidu minerala. Stoga, postoji veliki broj ekoloških i biotičkih karakteristika metala koje je neophodno uzeti u obzir prilikom procjene rizika. Svi principi procjene prije svega razlikuju se po obimu procjene (procjena specifična za lokalitet, regionalna ili nacionalna procjena). Postoji nekoliko karakteristika metala koje moraju biti opisane prije nego se stupi u proces procjene ekološkog rizika metala, a to su: prirodni sadržaj metala (engl. background level), esencijalnost elementa, oblik u kome se nalazi, toksikokinetika/toksikodinamika, izloženost, procjena izloženosti-bioraspoloživost, procjena efekta-toksičnost). Metali se u

prirodi nalaze u vidu smješa. Neki su neophodni za normalno funkcionisanje živih bića. Hemija životne sredine najviše utiče na sadržaj metala u životnoj sredini i njihov efekat na ljudske i ekološke receptore. Sa druge strane, toksikokinetika i toksikodinamika metala zavise od prirode metala, oblika u kome se nalazi i sposobnosti organizma da reguliše/skladišti metal (Fairbrother i sar., 2007).



Slika 4. Princip procjene ekološkog rizika (EPA, 1998).

## 5. Procjena zdravstvenog rizika

Procjena zdravstvenog rizika može se definisati kao metod kojim se procjenjuje vjerovatnoća štete prouzrokovane izlaganjem štetnim materijama na određenoj lokaciji. U tom slučaju, u obzir se uzimaju toksični efekti zagađivača, ali i način na koji populacija može biti izložena toksičnim materijama (Liu i sar., 2013).

Cilj procjene zdravstvenog rizika je prikupljanje naučnih informacija o toksičnim materijama za donosiocje odluka, kako bi se izloženost stanovništva mogla

zakonski regulisati, pratiti i njome upravljati. Proces procjene rizika uključuje nekoliko koraka:

1. Identifikacija opasnosti;
2. Procjena doza-odgovor (odnos veličine ekspozicije i vjerovatnoće pojave neželjenih efekata);
3. Procjena izloženosti (izloženost stanovništva toksičnim materijama se određuje kvantitativno);
4. Procjena toksičnosti (procjena štetnih efekata po zdravlje kao rezultat izloženosti);
5. Karakterizacija rizika.

Procjena izloženosti predstavlja najveći izazov, jer postoji veliki broj faktora koji mogu uticati na nju:

1. Utvrđivanje načina na koji ljudi dolaze u kontakt sa metalima iz okruženja;
2. Određivanje koncentracija specifičnih oblika metala u specifičnim matriksima (zemljište, voda, vazduh, biota);
3. Identifikacija načina izloženosti (oralni unos, stepen izloženosti udisanjem, dermalni unos, određivanje koncentracije teških metala u krvi);
4. Identifikovanje izvora prirodne varijabilnosti koncentracija kvantifikacijom i procjenama izloženosti, ukoliko je to moguće (EPA, 2007).

Za procjenu zdravstvenog rizika izloženosti teškim metalima mogu se primijeniti dva pristupa:

- a) Direktan (biološki) podrazumijeva analizu krvne plazme, urina, majčinog mlijeka, kose i masnog tkiva;
- b) Indirektan (monitoring životne sredine) kroz analize zagađujućih materija u vodi, vazduhu, vegetaciji (Oves i sar., 2012).

Iako direktan pristup može da pruži veliki broj informacija o izloženosti stanovništva zagađenju, rezultati dobijeni na ovaj način su promjenljivi i zavise od ličnih navika, ishrane, stila života, pušenja, tjelesne mase, itd. Sa druge strane, indirektnom metodologijom se prati koncentracija zagađujućih materija u vazduhu, zemljištu, vodi, vegetaciji, sedimentu, čime se obezbjeđuje dovoljna baza za procjenu zdravstvenog rizika cijele populacije, bez obzira na navike ili stil života (Paustenbach i sar., 1997).

U idealnom slučaju, najbolji izbor metoda bi bila kombinacija direktnog i indirektnog pristupa sa toksikološkim metodama, međutim, ovaj pristup, pored dugog vremenskog perioda realizacije, iziskuje velika budžetska izdvajanja, koja je nekada teško realizovati.

### **5.1. Zdravstveni rizik unosa teških metala konzumacijom voća i povrća**

Unos voća i povrća kontaminiranog teškim metalima može izazvati različite bolesti, koje su prethodno navedene i opisane. Prije svega, konzumacijom voća i povrća unosi se veliki broj mikro i makro nutrijenata, pa se predlaže konzumacija u što većim količinama. Zbog toga ovaj put unosa predstavlja osnovni put unosa teških metala u ljudski organizam. Konzumacijom kontaminiranog voća i povrća dolazi do depozicije teških metala u jetri i bubrezima, što može dovesti do poremećaja velikog broja biohemijskih procesa i, konačno, uzrokovati kardiovaskularna, nervna, bubrežna ili koštana oboljenja. Naravno, toksični efekti teških metala zavise od nekoliko faktora (koncentracije, oksidacionog stanja, načina taloženja, ali i hemijskog sastava voća i povrća koje se unosi, kao i stope konzumacije). Štetni efekti teških metala u ovom slučaju zavise od oblika koji se unosi konzumiranjem voća i povrća (Manzoor i sar., 2018).

Kroz prethodno objavljena istraživanja uočen je visok stepen stope kancera gornjeg gastrointestinalnog trakta zbog visoke koncentracije teških metala u voću i povrću, ali i zemljištu na kome je isto gajeno. Konzumiranje hrane kontaminirane teškim metalima može dovesti do iscrpljivanja rezervi nekih od esencijalnih nutrijenata u organizmu, što za posledicu ima nizak imunološki odgovor, narušeno fizičko zdravlje, usporavanje rasta ploda ili invaliditet koji je povezan sa neuhranjenošću. Svi štetni efekti teških metala (neurotoksični, kancerogeni, mutageni, teratogeni efekti) mogu biti akutni, subhronični ili hronični. Veliki uticaj na toksičnost ima starost osobe koja je izložena teškim metalima. Neke studije pokazuju da su mala djeca podložnija efektima teških metala kao što je Pb, jer je usvajanje Pb mnogo veće u odnosu na odrasle ljude, tako da čak i trenutna izloženost

može imati trajne poremećaje na razvojne procese kod djece (Arora i sar., 2008; Kachenko i Singh, 2006; Kadir i sar., 2008).

Sa druge strane, povezanost izloženosti teškim metalima u toku trudnoće i razvoja fetusa je prethodno ispitivana kako u *in vivo*, tako i u *in vitro* studijama. Teški metali dokazano utiču na ženski reproduktivni sistem, mogu da oštete jajnike i proces sinteze i oslobađanja hormona. Tako teški metali mogu izazvati poremećaje u strukturi i funkciji jajnika, što za posljedicu ima poremećaje u razvoju fetusa. Već je potvrđena akumulacija teških metala u jajnicima, npr. prisustvo Pb u tijelu majke povezano je sa malim plodom, prijevremenim porođajem, spontanim pobačajima ili mrtvorodenima, dok prisustvo As može dovesti do neurotoksičnih efekata (Grant i sar., 2013; Kumar, 2004; Silberstein i sar., 2006).

## **MATERIJAL I METODE**



#### 4. Opis istraživanog područja

Pljevlja su grad planinskog pojasa na krajnjem sjeveru Crne Gore koji se nalazi na granici Crne Gore sa Srbijom (Prijepolje) i Bosnom i Hercegovinom (Čajniče), dok se sa druge strane graniči sa crnogorskim opštinama Žabljak, Bijelo Polje i Mojkovac (Slika 5). Ova opština smještena je između 43°04' i 43°33' SGŠ i 18°55' i 19°34' IGD. Kao i sve dinarske oblasti, pruža se od jugoistoka ka sjeverozapadu i zauzima površinu od 1346 km<sup>2</sup>, što je čini trećom najvećom opštinom u Crnoj Gori (Green Home, 2013).

Na osnovu popisa stanovništva iz 2011. godine u Pljevljima živi 30786 stanovnika. Ovo je četvrta najnaseljenija opština u Crnoj Gori (MONSTAT, 2011).



Slika 5. Mapa opštine Pljevlja<sup>2</sup>.

##### 4.1. Prirodne karakteristike opštine Pljevlja

Posebnost pljevaljske kotline ogleda se u tome što je sa jedne strane oivičena planinama Gradina, Kovač, Lisac i Crni Vrh, a sa druge strane kanjonom rijeke Tare. Kroz opštinu protiču rijeke Breznica, Vezišnica i Čehotina, od kojih je Čehotina

<https://geoportal.co.me/Geoportal01/> (Pristupljeno 02.01.2023.)

najveća i uliva se u Drinu kao njena desna pritoka kod Foče (Bosna i Hercegovina). Ljubišnja je najviša tačka opštine sa vrhom Dernečište (2238 m.n.v.). Jedan dio opštine zauzima nacionalni park Durmitor (Green Home, 2013).

Nikezić (2020) ističe značaj vještačkih jezera pljevaljske opštine. Borovičko jezero je nastalo 2005. godine u borovičkom basenu nakon iskopavanja uglja. Njegova površina je oko 22 ha, a dubina do 40 m. Jezero se koristi za ribolov i kupanje na divljim plažama, a bogato je različitim vrstama ribe: pastrmka, šaran, grgeč, klen, babuška itd.

Otilovičko jezero, nastalo konstrukcijom brane na Čehotini 1982. godine za potrebe TE Pljevlja, udaljeno je 11km od grada i njegovi meandri zbog specifičnog izgleda, predstavljaju turističku atrakciju<sup>3</sup>.

Od prirodnih dobara opštinu Pljevlja karakterišu guste šume površine oko 58000 ha, poljoprivredne površine zahvataju 69639 ha, od čega su 10308 obradive površine, dok ostatak čine livade i pašnjaci. Rudna bogatstva se ogledaju u postojanju ruda uglja, cinka, olova, ali i ruda laporca, žive, mermera, kvarca, barita, bakra i gvožđa (Ćurčić i sar., 2008).

#### **4.2. Geološki sastav opštine Pljevlja**

Područje opštine Pljevlja karakterišu različiti tipovi zemljišta, u zavisnosti od perioda iz kog potiču, fizičko-hemijskih osobina i plodnosti. Nekoliko tipova zemljišta se izdvaja kao najzastupljenije, a to su: aluvijalno, aluvijalno-deluvijalno, smeđe zemljište na laporcu i glini, smeđe kiselo zemljište na škrlcima i pješčarima, smjeđe zemljište na eruptivima ili krečnjacima, krečnjačka crnica itd. Duborija i sar. (2019) opisali su građu terena Pljevalja u kojoj učestvuju klastični i karbonatni sedimenti iz perioda perma, vulkanske stijene iz doba trijasa, sedimentne i magmatske stijene iz doba jure, posebno značajni sedimenti jursko-krednog perioda (ugalj, glina, laporac) i sedimenti kvartara. Pljevaljsku ravnicu posebno karakterišu miocenski jezerski sedimenti, kao što su glina, slojevi uglja i laporca.

---

<sup>3</sup> <https://pvportal.me/2019/08/foto-prica-otilovicko-iezero/> (Pristupljeno 02.01.2023.)

Prema hidrogeološkoj klasifikaciji stijena, pljevaljska opština je podijeljena na tri reona:

- 1) Vodopropusni teren-karbonatni sediment trijasa i jure;
- 2) Slabovodopropusni teren-stijene vulkanskog porijekla iz doba srednjeg trijasa, rožne formacije srednje i gornje jure i fliš donje jure ili gornje krede;
- 3) Vodonepropusni teren-glinoviti, laporoviti, pjeskoviti sedimenti niske poroznosti iz doba devona, karbona, perma, ali i magmatske stijene srednjeg trijasa (Montenegroinženjering, 2007).

Usljed snažnog antropogenog djelovanja u Pljevljima, pri čemu se misli na površinsku eksploataciju mineralnih sirovina, deponovanje različitih vrsta materijala kao što su jalovina, pepeo, otpad, izgradnju saobraćajnica, stambenih i industrijskih objekata došlo je do narušavanja primarne funkcije zemljišta. Degradacija zemljišta i promjena pejzažnih karakteristika opštine doveli su do smanjenja površina koje mogu služiti u svrhe aktivne poljoprivredne proizvodnje (Duborija i sar., 2019).

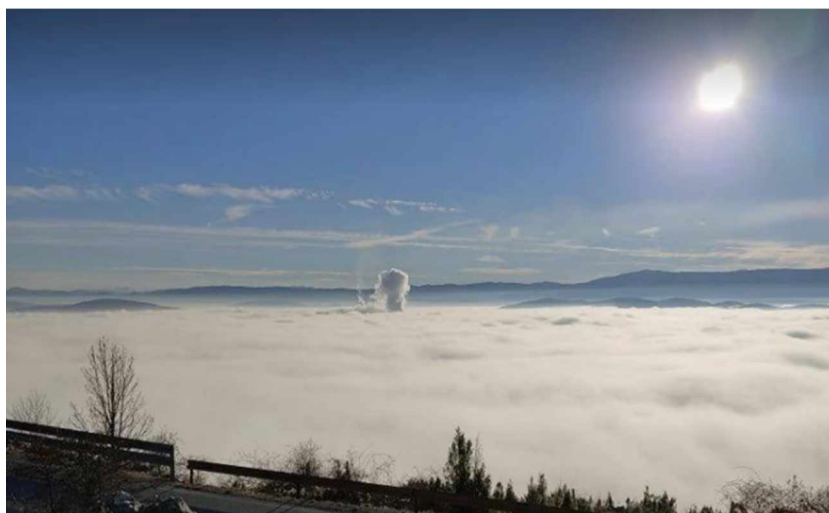
### **4.3. Klimatske karakteristike Pljevalja**

Opština Pljevlja zajedno sa okolnim ruralnim područjima predstavlja industrijski, klimatski i morfološki jedinstveno područje Crne Gore. Grad leži u samom dnu kotline kroz koju protiče rijeka Čehotina. Kotlina je oivičena visokim planinama, zbog čega u hladnim periodima godine dolazi do inverzije temperature, tačnije do formiranja jezera hladnog vazduha. Prosječna godišnja vlažnost vazduha za prethodnih 50 godina iznosi 76.0 %, prema podacima Hidrometeorološkog zavoda Crne Gore<sup>4</sup>. Pljevlja imaju karakteristike tipične planinske kontinentalne klime sa najmanjom prosječnom količinom padavina u Crnoj Gori u toku godine (850 mm). Ovo je razlog najstajanja guste magle koja je simbol ovog grada (Slika 6). Najučestaliji vjetrovi su južni (17,5 %) i sjeverni (6,2 %), ali usljed zatvorenosti kotline visokim planinama najčešće su tzv. Tišine vjetrova (68,9 %). Zimi su tišine vjetrova češće (76 %) zbog čega su guste magle i smog tipične za ovaj period godine.

---

<sup>4</sup>Izvor: <http://www.meteo.co.me/page.php?id=40> (Pristupljeno 19.01.2023.)

Klimatske uslove u ovoj opštini čine duge i hladne zime sa sniježnim padavinama i temperaturama do  $-30,06$  °C (rekord dostignut u martu 2022. godine, mjerna stanica Kosanica), dok su ljeta kratka, topla i sušna. Upravo geografski položaj i raspored planinskih masiva, nagib i ekspozicija terena kao i morfologija same kotline pogoduju stvaranju „jezera“ hladnog vazduha u toku zime (Burić i sar., 2014; Doderović i sar., 2021).

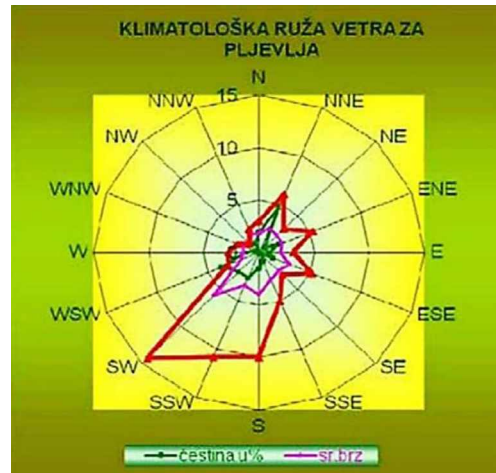


*Slika 6. Pljevaljska kotlina pod gustom maglom<sup>5</sup>.*

Zbog dugih i hladnih zima, sezona grijanja u Pljevljima traje 6-7 mjeseci, a ugalj je osnovno gorivo koje se koristi za grijanje u lokalnim gradskim kotlarnicama i individualnim ložištima (oko 100 hiljada tona uglja po sezoni grijanja). Stoga velika zagađenost vazduha u ovoj opštini nije isključivo posljedica rada TE Pljevlja, već i neadekvatnog sistema grijanja u opštini. Prema prethodno objavljenim podacima (Duborija i sar., 2019) dobijenim na osnovu formirane ruže vjetrova i položaja zagađivača zaključeno je da vjetar utiče na koncentracije zagađujućih materija, noseći ih iz južnog kvadranta, gdje se izvori zagađenja nalaze (Slika 7). U ljetnjem periodu dominantno je zapadno strujno polje definisano zapadnim vjetrovima šireg područja Evrope. Dolina rijeke Čehotine kanalije ovako strujanje, ali samo na osnovu učestalosti javljanja pravca, ne po brzini.

---

<sup>5</sup> Izvor: <https://bit.ly/3NULqqF> (Pristupljeno 07.04.2022.)



Slika 7. Ruža vjetrova-Pljevlja (Plan kvaliteta vazduha za opštinu Pljevlja, 2013).

## 5. Izvori zagađenja u opštini Pljevlja

Rudnik uglja počeo je sa radom 1952. godine (Slika 8). To je otvoreni kop iz koga se godišnje eksploatiše oko 1,8 miliona tona čistog lignita, od čega 90 % koristi termoelektrana, dok ostalih 10 % biva sagoreno tokom zimskih mjeseci za zagrijavanje objekata lokalnog stanovništva. U toku eksploatacije prethodno navedene količine čistog lignita, proizvede se oko 5,2 miliona m<sup>3</sup> laporca. Deponija laporca „Jagnjilo“ predstavlja jedan od izvora stvaranja i rasipanja prašine u ovoj opštini. Pored toga, pozicionirana je na jedinom mjestu koje je predstavljalo kapiju za strujanje vazduha i provjetravanje kotline i time dodatno potpomogla duge tišine vjetra (Plan kvaliteta vazduha za opštinu Pljevlja, 2013).



Slika 8. Površinski kop Rudnika uglja Pljevlja<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Izvor: <https://bit.ly/3KvfA1S> (Pristupljeno 08.04.2022.)

Godine 1953. otvoren je rudnik olova i cinka „Šuplja Stijena“ na oko 30 km od užeg gradskog jezgra u mjestu Gradac, ali je sa radom prekinuo 2000. godine, nakon čega je eksploatacija ponovo započeta 2006. godine pod novim nazivom „Gradir“. „Gradir“ otpad odlaže zasebno, na posebnoj propisno formiranoj deponiji, dok staro jalovište više nije u upotrebi. Ipak staro jalovište leži u selu Gradac, dugi niz godina nije bilo sanirano (Slika 9), stoga predstavlja veliku opasnost po stanovništvo ovog sela, čija imanja i seoska škola se nalaze u neposrednoj blizini jalovišta. Sanacija jalovišta u Gracu je u toku, ali postavlja se pitanje kolika je šteta već napravljena.



Slika 9. Staro jalovište rudnika olova i cinka „Šuplja Stijena“<sup>7</sup>.

Krajem 1982. godine sa radom je počela termoelektrana TE „Pljevlja“ koja je jedina fabrika električne energije na ovaj pogon u Crnoj Gori (Slika 10). Termoelektrana se snabdijeva lignitom iz obližnjeg rudnika uglja i koristi vodu iz riječnog sistema Čehotine za rashladne turbine, nakon čega je vraća nazad u riječni sistem. Tokom rada, termoelektrana nakon sagorijevanja uglja čvrsti otpad (55 t/h pepela i 5 t/h šljake) odlaže vodenim sistemom do deponije Maljevac u odnosu 1:10. Statistički podaci pokazuju da TE „Pljevlja“ dnevno stvara oko 50 t SO<sub>2</sub>, 38 t prašine i 84,8 m<sup>3</sup> dima. Pored toga, u toku samo jednog sata rada, TE proizvede oko 128000 m<sup>3</sup> vodene pare (Green Home, 2013).

---

<sup>7</sup> Izvor: <https://bit.ly/3ih4uBh> (Pristupljeno 08.04.2022.)



Slika 10. Postrojenje Termoelektrane „Pljevlja“ (lična arhiva).

Tokom 2018. godine, TE „Pljevlja“ je proizvela 1443,8 GVh električne energije<sup>8</sup>. Imajući u vidu navedene geografske karakteristike opštine i velike količine sagorelog uglja za potrebe TE i individualna ložišta jasno je zašto su Pljevlja tokom zimskih dana pokrivena maglom i smogom i zašto su opština sa najlošijim kvalitetom vazduha u Crnoj Gori (Doderović i sar., 2021).

### **5.1. Stanje životne sredine u Pljevljima**

Karakteristika opštine Pljevlja, prema Šćepanović i sar. (2019) kao i cijele Crne Gore je to što se stanje zagađenja životne sredine prati tek od 2009. godine. Samim tim, količina podataka je veoma ograničena na kratak vremenski period. Većina podataka ove vrste odnosi se na kvalitet vazduha, vode i zemljišta, gdje se kroz program monitoringa prati sadržaj teških metala, PAH-ova, PCB-a, POPs u zemljištu, koncentracija SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, O<sub>3</sub> (u gradskom području), dok se u prigradskom području prati sadržaj NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, isparljivih organskih jedinjenja u vazduhu.

---

<sup>8</sup> Osnovni podaci o Termoelektrani “Pljevlja”. Dostupno online: <https://bit.ly/3umfcgd> (Pristupljeno 07.04.2022.)

Mnoge studije i procjene odnose se na zagađivače vazduha, dok su istraživanja o zagađenosti koja potiče iz zemljišta i vode kao i onih vezanih za lanac ishrane manje zastupljena u naučnoj literaturi. Podaci dobijeni monitoringom govore o koncentracijama ovih štetnih jedinjenja, kao i o broju dana u godini tokom kojih je prekoračen maksimalno dozvoljeni sadržaj ovih jedinjenja u vazduhu, vodi ili zemljištu (Mišurović i sar., 2013; Vujošević, 2013). Ipak, ono što nedostaje je sama procjena zdravstvenog rizika, kao i odgovornost izvora zagađenja za posljedice koje ista ostavljaju na populaciju koja se iz godine u godinu smanjuje (karakteristika opštine Pljevlja).

Neke od zdravstvenih institucija u ovoj opštini, kroz praktični rad, izrazile su zabrinutost zbog uticaja zagađenja na zdravlje ljudi koja se manifestuje kroz porast broja respiratornih oboljenja primarno izraženih kod djece. Kao najosjetljiviji dio populacije, djeca, trudnice, starija lica i osobe sa hroničnim oboljenjima spadaju u grupu kod koje je uočen rast opstruktivnog sindroma i astme. Zbog ovakvog stanja životne sredine uočen je sve veći broj oboljelih koji su hospitalizovani, od oboljenja kao što su bronhitis, upala pluća, astma, hronična opstruktivna bolest pluća itd. Drugi, sve izraženiji problemi su karcinom, sterilitet, anomalije kod novorođenčadi razna oštećenja ploda i mnogi drugi zdravstveni problemi (*Plan kvaliteta vazduha za opštinu Pljevlja*, 2013).

Uticajem TE Pljevlja na zdravlje lokalnog stanovništva bavilo se više studija u periodu od 2000. godine do danas. Studija UNDP (2004) iznijela je podatak da je udio akutnih respiratornih bolesti kod djece sa teritorije Pljevalja sa 23 % koliko je registrovano 1985. godine porastao na čak 50 % do 2001. godine. Za isti ovaj period uočen je povećan broj djece koja su se liječila od astme sa 3 % na 11 %. Druga zvanična studija koja je izvršena na principu projektovanja uticaja novog bloka TE u saradnji NVO Green Home i Univerziteta u Štutgartu dala je neke zabrinjavajuće podatke i predviđanja. Ona pokazuju da bi se u slučaju realizacije drugog bloka TE Pljevlja po tehničkim parametrima zadatim od strane Vlade Crne Gore i predviđenim emisijama gasova za ukupno predviđeno trajanje rada novog bloka termoelektrane u Pljevljima desile 622 prijevremene smrti. Takođe je urađena i procjena izgubljenih godina rada koja u ovom slučaju iznosi 14 godina (Green Home, 2013).



Istraživanje o uticaju teških metala u više opština na teritoriji Crne Gore, Srbije, Bosne i Hercegovine koja su izložena industrijskom zagađenju (Šir i sar., 2016), vršeno je na uzorcima, zemljišta, sedimenta, vode, ribe iz lokalnih rijeka (Ćehotina u Pljevljima), jaja, kravljeg mlijeka, povrća, kose lokalnog stanovništva. Naročito povišena koncentracija žive u uzorcima ribe iz Ćehotine ukazuje na negativan uticaj zagađenja na biotu. Premašen je preporučeni dnevni unos žive (0,22 mg Hg/kg ribe) dok je sadržaj teških metala u ostalim medijumima bio u okviru dozvoljenih vrijednosti.

Sa druge strane, iako su rezultati sadržaja teških metala u okviru maksimalnih dozvoljenih vrijednosti, studija o zagađenosti rijeke Ćehotine i uticaju zagađenja u Pljevljima pokazuje genotoksični, embriotoksični i fitotoksični efekat na embrion zebra ribice iz Ćehotine i Vezišnice kao i na korijen crnog luka (*Allium cepa*), a poznato je da cio sjever Crne Gore nema sisteme za prečišćavanje otpadnih voda, već se kao neprerađene ispuštaju u lokalne rijeke (Kračun-Kolarević i sar., 2020).

Istraživanje izvedeno od strane Antić-Mladenović i sar. (2009) govori, između ostalog, o samom uticaju na zdravlje ljudi kroz lanac ishrane. Oni su ustanovili koje se koncentracije teških metala (Pb, Cd, Ni, Cr) na dnevnom nivou unesu kroz konzumaciju voća gajenog na teritoriji Crne Gore na primjeru borovnice i maline. Nije uočena povišena koncentracija teških metala ni na ispitivanim lokacijama, niti u samom voću, tačnije nije premašena maksimalno dozvoljena vrijednost i, na osnovu navedenih podataka, konzumacija ovog voća nije predstavljena kao opasna po zdravlje ljudi.

## 6. Istraživano područje

Uzorci poljoprivrednog zemljišta prikupljeni su sa četiri lokaliteta, što je ukupno 50 ispitanih lokacija (Slika 11):

1. Okolina starog jalovišta rudnika cinka i olova u selu Gradac (43° 23'57.4"SGŠ 19°09'02.7" IGD)- u daljem tekstu R08 (n=8);

2. Okolina TE Pljevlja i deponije pepela Maljevac koja obuhvata sela Gornji i Donji Komini, Kalušići, Maljevac, Ljuće (43°20'09.1"SGŠ, 19 °19'34.6" IGD) - u daljem tekstu TEP (n=23);
3. Okolina rudnika uglja Pljevlja sa naseljem Potrlica i selima Mrzovići, Grevo, Otilovići (43° 23'57.4"SGŠ 19°09'02.7" IGD)- u daljem tekstu RUP (n=12);
4. Lokalitet sela Crljenice i Crni Vrh poslužili kao kontrola/lokalitet udaljen od izvora zagađenja (43°23'18.3"SGŠ 19°23'55.7"IGD)- u daljem tekstu K (n=7).

Na svim navedenim lokalitetima, zajedno sa uzorcima poljoprivrednog zemljišta, uzorkovani su i uzorci dostupnog voća i povrća. Sakupljeno je ukupno 225 uzoraka odabranih biljnih vrsta, od kojih jabuke 38, krompira 34, cvekle 39, luka 36, šargarepe 42, zelene salate 19 i spanaća 17 uzoraka.

Opština Pljevlja zbog svoje specifične klime ima određena ograničenja kada je gajenje poljoprivrednih kultura u pitanju. Zbog dugih i hladnih zima, a kratkih i blagih ljeta, mnoge vrste ne uspijevaju. Zapravo, ono što je primijećeno na ovoj teritoriji je da poljoprivredna gazdinstva, uglavnom, gaje vrste isključivo za svoje potrebe. To znači da se rijetko koriste pesticidi za zaštitu, pa su vrste koje se gaje one koje su veoma otporne na klimatske i vremenske prilike ali i na česta uništavanja usijeva slanama i gradom. Zato se najčešće od povrća gaje krompir, cvekla, šargarepa i luk, spanać, zelena salata, dok se od voća gaje jabuke. Upravo iz ovog razloga odabrane su navedene vrste prilikom uzorkovanja poljoprivrednog zemljišta, kako bi se zadovoljila praksa da sa svake lokacije na kojoj je uzorkovano zemljište postoji i uzorak navedenih biljnih vrsta. Na ovaj način je obezbijedena procjena zdravstvenog rizika unosa vrsta koje se najviše konzumiraju na teritoriji opštine Pljevlja.



geografske uslove. To je kosmopolitska vrsta koja opstaje na različitim tipovima zemljišta, pri čemu je za dobar prinos neophodan dobar vodni, vazdušni i toplotni režim. *M. domestica* je poznata po svojim nutritivnim svojstvima, naročito po sadržaju fenola, koji dokazano imaju aktiosidativna i antiproliferativna dejstva. Upravo iz tog razloga plod jabuke se koristi kao stono voće, u industriji alkoholnih i bezalkoholnih pića, ili proizvoda kao što su marmelade i kaše. Od ukupne proizvodnje voća u svijetu, jabuka zauzima četvrto mjesto sa oko 7 miliona tona produkcije godišnje. Kina je najveći proizvođač jabuka, čak 48,4 % ukupne svjetske proizvodnje (Lukić, 2012; Obradović i sar., 2013; Wang i sar., 2015).

**Crni luk** (*Allium cepa* L.), u daljem tekstu *A. cepa* je vrsta koja nastanjuje Evropu, Aziju, Afriku i Ameriku. Pripada familiji *Amaryllidaceae*. Godišnja proizvodnja premašuje nekoliko miliona tona. Karakteriše ga jednostavan uzgoj i održavanje, kratko vrijeme klijanja, konstantne mitotičke diobe i niska cijena. Upravo je ovo jedan od razloga zbog kojih se *A. cepa* koristi kao model organizam za mnoga istraživanja vršena na biljkama. Pogodan je naročito zato što je izuzetno osjetljiv na sve promjene uslova koji mu se diktiraju i lako mogu da se prate metaboličke promjene koje su uslovljene tim izmjenama (Pareek i sar., 2017).

Crni luk je od davnina poznat kao ljekovita biljka i kao jedna od biljaka koje se primjenjuju u svakodnevnoj ishrani. Široko se uzgaja i, poslije paradajza, najpoznatija je vrsta čija se lukovica konzumira širom svijeta. To je kultura koja je poznata kao "kraljica kuhinje", zbog cijenjenog i prepoznatljivog ukusa i mirisa, kao i ljekovitih svojstava. Milošić (2020) navodi da se najbolji prinos crnog luka postiže se u otvorenom, osunčanom, suvom zemljištu sa vlažnom klimom. Lukovica crnog luka je specifična, raste u plitkom zemljištu i može dostići prečnik od 10 cm. Sastoji se od nekoliko slojeva koji se preklapaju preko centralnog jezgra. Spoljašnji slojevi listova lukovice vremenom gube vlagu i postaju zaštitna opna, dok se unutrašnji slojevi zgusnu tokom procesa sazrijevanja.

Crni luk karakteriše niz organosumpornih jedinjenja koja mu daju specifičnu aromu, kao i enzima poznatih pod nazivom aliinaze, koje se prilikom sječenja luka oslobađaju i pokreću hemijsku reakciju degradacije oksida alkil-L-cisteina, što se

manifestuje oslobađanjem lako isparljivih jedinjenja specifičnog mirisa, ali i onih odgovornih za iritaciju lakrimatornih (suznih) žlijezda čovjeka (Imai i sar., 2002).

Pored organosumpornih jedinjenja, crni luk je bogat flavonoidima, koji spadaju u grupu polifenola i odgovorni su za antioksidativna i antiproliferativna dejstva crnog luka. Pored flavonoida, crni luk sadrži veliki broj jedinjenja koja ga čine jakim antibakterijskim, antivirusnim, antikancer, anti-inflamatornim, hepatoprotektivnim agensom (antocijani, saponini, itd.) (Pareek i sar., 2017).

**Krompir** (*Solanum tuberosum* L.), u daljem tekstu *S. tuberosum* je jedna od najviše kultivisanih krtola i po uzgoju je četvrta u svijetu, odmah nakon pirinča, pšenice i kukuruza. Pripada porodici *Solanaceae*. Krompir vodi porijeklo iz Južne Amerike. Divlje vrste krompira pokazuju otpornost na insekte i bolesti, usljed prisustva jedinjenja glikoalkaloida (solanin i čakolin). Ova jedinjenja daju divljem krompiru gorak ukus i u dovoljno visokim koncentracijama su toksični za ljude. Krompir su u Evropu donijeli Španci koji su bili u potrazi za zlatom u Peruu u 16. vijeku (Reddy i sar., 2018).

U 2017. godini svjetska proizvodnja krompira premašila je 388 miliona tona. Krtola krompira predstavlja važan osnovni izvor hrane. Uzgaja se kako za direktnu potrošnju kroz konzumaciju, preradu hrane, tako i za izolaciju skroba. Skrob čini 70-85% suve materije krompira. Za veliki dio svjetske populacije, to je osnovni izvor energije u dobro izbalansiranoj ishrani. Skrob se u industriji koristi prije svega zbog sposobnosti da vezuje vodu i ima odličan kapacitet zgušnjavanja i želiranja. Upravo ova osobina ga čini pogodnim za postizanje teksture i viskoziteta supa, preliava i sosova. Pored toga, koristi se u proizvodnji alkoholnih pića i u medicinske svrhe kod gastrointestinalnih i infekcija jetre (Reyniers i sar., 2020).

Svježi krompir sadrži oko 75-80 % vode, 16-20 % ugljenih hidrata, 2,5-3,2 % proteina, 0,8-1,2 % minerala, 0,1-0,2 % masti, 0,6 % vlakana i vitamine. Iako krompir sadrži relativno malo proteina, njegov nutritivni kvalitet je bolji od žitarica. *S. tuberosum* sadrži nekoliko esencijalnih aminokiselina (leucin, izoleucin, triptofan). Pored navedenog, krompir je izvor dijetetskih antioksidanasa koji imaju ulogu u prevenciji različitih bolesti povezanih sa starenjem, kao i dijetetska vlakna, tiamin, gvožđe i folnu kiselinu (Smith, 1969).

**Šargarepa** (*Daucus carota* L.), u daljem tekstu *D. carota*, je najznačajnija vrsta koja se uzgaja iz porodice *Apiaceae*. Pripada korjenastom povrću koje je rasprostranjeno širom svijeta. Prva upotreba šargarepe bila je u medicinske svrhe, nakon čega je počela njena primjena u ishrani. Istorijski zapisi pokazuju da se šargarepa u Evropi uzgajala prije desetog vijeka nove ere. Šargarepa može biti različitih boja (bijela, žuta, narandžasta, crvena, ljubičasta). Prve sorte koje su gajene bile su žuta i ljubičasta, dok se narandžasta šargarepa, koja je danas najpopularnija, uzgaja od 15. vijeka u centralnoj Evropi i upravo ova sorta ima visok vitaminski sadržaj. Karotenoidi i antocijani su osnovne antioksidativne komponente i pigmenti. Šargarepa ima visok sadržaj  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotena i bogat je izvor provitamina A. U poređenju sa drugim povrćem, šargarepa u ljudskoj ishrani može da obezbijedi značajne količine vitamina A zbog visoke bioraspoloživosti karotenoida šargarepe, čije su koncentracije značajno više u korteksu nego u jezgru korijena šargarepe (Da Silva Dias, 2014).

Prema Sun i sar. (2009), u poređenju sa nekoliko sorti voća i povrća koje se najčešće konzumiraju (39 vrsta) šargarepa zauzima deseto mjesto po nutritivnim vrijednostima. Dobar je izvor dijetetskih vlakana i minerala. Molibden (Mo) se nalazi u tragovima i od izuzetne je važnosti jer potpomaže metabolizam masti i ugljenih hidrata i važan je za apsorpciju gvožđa. *D. carota* je dobar izvor magnezijuma (neophodan za kosti, funkciju proteina, stvaranje novih ćelija, aktivaciju vitamina B, opuštanje mišića i nerava, zgrušavanje krvi, pravilnu sekreciju insulina) i mangana (učestvuje u metabolizmu ugljenih hidrata, ulazi u sastav mnogih enzima). Ukoliko se šargarepa poslije juvenilnog stadijuma podvrgne niskim temperaturama, nakon određenog vremenskog perioda, u zavisnosti od sorte, dolazi do cvjetanja i stvaranja sjemena. Sjeme šargarepe sadrži etarska ulja koja imaju spektar zdravstvenih benefita.

Pored prethodno navedenih jedinjenja, šargarepa ima jedinstvenu kombinaciju tri flavonoida: kempferol, kvercetin i luteolin. Bogata je i drugim fenolima kao što su hlorogena, kafena i p-hidroksibenzoeva kiselina, kao i drugi derivati cimetine kiseline (Zhang i Hamauzu, 2004).

**Cvekla** (*Beta vulgaris* L.), u daljem tekstu *B. vulgaris*, pripada porodici *Chenopodiaceae*. Ova vrsta je naročito poznata po ljekovitim svojstvima svog soka. Neke studije su potvrdile da sok od cvekle ima visok antiinflamatorni kapacitet i da kao takav može da ima blagotvorno dejstvo na bolesti srca, ili kao suplement pri različitim vrstama terapija protiv kancera. Cvekla spada u jednogodišnje dikotiledone biljke koje se sade u rano proljeće. Po svom antioksidantnom kapacitetu spada među 10 najmoćnijih vrsta povrća. Pored toga, odličan je dodatak ishrani jer je izuzetno bogata mineralima, vitaminima i drugim nutrijentima. Cvekla ima dokazana antioksidantna, antidepresivna, antimikrobna, antifungalna, antiinflamatorna dejstva. Pored toga, snažan je diuretik. Zbog visokog sadržaja nitrata i šećera, preporučuje se u ishrani sportista zbog podizanja energije. Njena upotreba je prvenstveno u ishrani (priprema salata, sokova, itd.). Osnovni ugljeni hidrat je saharoza, uz male koncentracije glukoze i fruktoze (Kale i sar., 2018).

Intenzivna crvena boja cvekle potiče od visokih koncentracija betalaina (biljnih pigmenata), betacijanina i betaksantina. Prisustvo ovih pigmenata čini cveklu široko rasprostranjenom i primijenjenom u proizvodnji boja za hranu poznatih pod oznakom E162 (Georgiev i sar., 2010).

*B. vulgaris* spada u biljne vrste čiji se korijen konzumira zbog visokih koncentracija vitamina C, B1, B2, niacina, B6, B12, dok su listovi odličan izvor vitamina A (Clifford i sar., 2015).

**Zelena salata** (*Lactuca sativa* L.) spada u familiju *Asteraceae*. Predstavlja jednu od najšire konzumiranih vrsta povrća na svijetu. Kina je najveći proizvođač zelene salate, a za njom SAD i zemlje Zapadne Evrope. Različite vrste zelene salate odlikuje raznolikost boje, oblika, površine i ivice listova. Tako ivice mogu biti cjelovite, režnjevite, izrezbarene, valovite, itd. Površina lista može biti glatka ili naborana, dok boja varira od žute do tamnozeleno (Mou i Ryder, 2004).

Vrstu *L. sativa* odlikuje nizak sadržaj kalorija, masti i natrijuma. Dobar je izvor vlakana, gvožđa, vitamina C i folne kiseline. Veliki broj istraživanja ukazuje na prisustvo bioaktivnih jedinjenja koja imaju antiinflamatorne, antidijabetske aktivnosti, kao i uticaj na sniženje holesterola u krvi. Sastav bioaktivnih jedinjenja varira i zavisi od vrste zelene salate. *L. sativa* se najčešće konzumira svježa,

kombinovana sa drugim vrstama u salatama. Za razliku od drugih vrsta povrća koje se termički obrađuje, konzumacija svježih zelene salate omogućava očuvanje velikog broja hranljivih sastojaka (Kim i sar., 2016).

Takođe, poznata je i upotreba cigareta bez nikotina koje su napravljene od listova zelene salate, a u nekim kulturama poznat je i sedativ od osušenog lateksa (poznat pod nazivom *Lactucarium*) iz stabljike divlje zelene salate (Mou, 2008).

**Spanać** (*Spinacia oleracea* L.), u daljem tekstu *S. oleracea*, je zeleno lisnato povrće iz porodice *Chenopodiaceae* kojoj pripadaju i šećerna repa, blitva i kinoa. Ova diploidna biljka može imati zaobljene ili zašiljene listove, potpuno ravne do naboranih (Kuwahara i sar., 2014).

Spanać vodi porijeklo iz centralne i zapadne Azije. Smatra se da je u svrhe ishrane upotrebljavan još u Persiji kao začinsko bilje. Spanać spada u jednu od najhranljivijih vrsta povrća koje se konzumiraju. Njegova upotreba je svestrana, jer može da se koristi kao salata, kuvano povrće ili kao komponenta drugih kuvanih jela od mesa i povrća. Ovo tamnozeleno lisnato povrće značajno je zbog visokog sadržaja beta karotena (provitamina A) i folata, ali je dobar izvor vitamina C, kalcijuma, gvožđa, fosfora, natrijuma i kalijuma. *S. oleracea* je dobar izvor antioksidanasa zbog čega ima visok kapacitet apsorpcije kiseoničnih radikala (Morelock i Correll, 2003). Pošto je spanać dobar izvor folata, čiji je značaj u ljudskoj ishrani neosporan (posebno za žene, zbog preventivnog dejstva na defekt neuralne cijevi ploda), smatra se da konzumiranje spanaća može doprinijeti boljem opštem zdravlju stanovništva (Finglas i sar., 2003).

## 8. Uzorkovanje

### 8.1. Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta

Uzorci poljoprivrednog zemljišta sakupljeni su od avgusta do novembra 2020. godine i tokom septembra 2022. godine sa maksimalne dubine od 20 cm i sakupljeni u polietilenske platične boce od 1 l sa širokim grlom i poklopcem po standardnoj proceduri koju su opisali Reimann i sar. (2014). Iz svakog uzorka



odstranjeno je kamenje i krupni biljni materijal. Uzorci zemljišta oformljeni su od 5 poduzoraka, kako bi se obezbijedio prosječan uzorak i rezultati bili reprezentativni za ispitivanu lokaciju. Sve boce su adekvatno obilježene i transportovane u laboratorije Instituta za javno zdravlje Crne Gore na dalju pripremu i analizu.

## **8.2. Uzorkovanje biljnog materijala**

U istom periodu uzorkovanja poljoprivrednog zemljišta, uzorkovani su i različiti jestivi dijelovi voća i povrća. Svaki uzorak biljnih vrsta (korijen, list, plod) sastavljen je od 3-5 poduzoraka kako bi rezultati bili reprezentativni za ispitivanu lokaciju. Uzorci su spakovani u polietilenske kese, propisno obilježeni i transportovani u laboratorije IJZCG radi dalje pripreme i analize.

## **9. Priprema uzoraka za analizu**

### **9.1. Laboratorijsko posuđe i reagensi**

Laboratorijsko posuđe je pažljivo oprano česmenskom vodom i deterdžentom, isprano 3% rastvorom nitratane kiseline i na kraju isprano dejonizovanom vodom, kako bi se spriječila kontaminacija iz prethodnih analiza u laboratoriji. Za rad u laboratoriji od laboratorijskog posuđa korišteni su:

- Nož,
- Laboratorijski blender,
- Plastične sterilne posude za skladištenje homogenizovanih uzoraka,
- Kristalizatori,
- Laboratorijske čaše,
- Laboratorijske kašike,
- Laboratorijsko sito,
- Filter papir,
- Plastične kivete od 50 mL,
- Postolja za odlaganje uzoraka.

Prilikom pripreme uzoraka bili su potrebni sljedeći rastvori:

- 3% rastvor nitratne kiseline
- Rastvor carske vode ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:3$ ),
- 1,5% rastvor hloridne kiseline,
- 1N rastvor KCl.

### **9.2. Priprema uzoraka poljoprivrednog zemljišta za određivanje sadržaja teških metala**

Uzorci zemljišta su sušeni, kako bi se uklonila voda, u struji toplog vazduha na  $105\text{ }^\circ\text{C}$  24 h u laboratorijskoj pećnici. Zatim su prosijani kroz 2 mm laboratorijsko sito. Masa od 0,5 g ( $\pm 0,02$  g) odmjerena je u kivete za pripremu prema standardnoj metodi vlažne digestije carskom vodom (aqua regia  $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ), metodom mikrotalasne digestije pod nazivom EPA 3050b (US EPA, 1996). Mikrotalasna digestija u pećnici Milestone Microwave Ethos 1 (Bergamo, Italija) (Slika 12) vrši se u dva koraka (Tabela 13).



Slika 12. Mikrotalasna pećnica Milestone Microwave Ethos 1 sa kvarcnim kivetama (lična arhiva).

Nakon digestije se uzorci ohlade, propuste kroz filter papir Whatman No 40 i 1,5% HCl dopune do krajnje zapremine od 50 ml u plastičnim kivetama, zatvore i dobro promiješaju.

Tabela 13. Uslovi pod kojima se izvodi mikrotalasna digestija uzoraka zemljišta.

Korak	Vrijeme (min)	Temperatura (°C)	Mikrotalasna snaga (W)
1	10	200	Do 1000
2	15	200	Do 1000

### 9.3. Priprema uzoraka zemljišta za određivanje pH vrijednosti

Određivanje pH zemljišta vršeno je po standardnoj metodi ISO 10390:2021 pri čemu se elektroda uranja u smješu koja se pravi miješanjem uzorka zemljišta, koje je prethodno osušeno na sobnoj temperaturi, i vode (zapreminski odnos 1:5). Isti postupak je ponovljen za smješu zemljišta i 1N rastvora KCl u istom zapreminskom odnosu (ISO 10390, 2021).

### 9.4. Priprema uzoraka voća i povrća za određivanje sadržaja teških metala

Biljni materijal je opran vodom sa česme, ispran dejonizovanom vodom i osušen papirnim ubrusom. Zatim je homogenizovan laboratorijskim blenderom i prenesen u plastične sterilne posude (Slika 13). Svi prethodno navedeni koraci izvedeni su uz oprez da ne dođe do unakrsne kontaminacije uzoraka.



Slika 13. Pripremljeni uzorci za analizu nakon homogenizacije (lična arhiva).

Sa ciljem izbjegavanja mineralizacije uzoraka, priprema istih vršena je vlažnom mikrotalasnom digestijom u prethodno navedenoj mikrotalasnoj pećnici. Masa od 0,5 g ( $\pm 0,02$  g) biljnog materijala prenesena je u politetrafluoretilenske kivete i tretirana sa 5 ml  $\text{HNO}_3$  (65 %  $\text{HNO}_3$ , Merck, Darmstadt) i 2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Merck, Darmstadt). Mikrotalasna digestija je izvršena po programu preporučenom od strane proizvođača (Tabela 14). Nakon digestije, rastvori su razblaženi 1,5 %  $\text{HCl}$  do konačne zapremine od 20 ml u polietilenskim kivetama, zatvorene i homogenizovane mućkanjem.

Tabela 14. Uslovi pod kojima se izvodi mikrotalasna digestija uzoraka voća i povrća.

Korak	Vrijeme (min)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Mikrotalasna snaga (W)
1	10	200	Do 1000
2	10	200	Do 1000

## 10. Hemijska analiza sadržaja teških metala i kontrola kvaliteta

Ukupni sadržaj teških metala od interesa (Cu, Cd, Pb, Cr, Zn) određen je instrumentalnom tehnikom optičke emisije spektrometrije sa indukovano-spregnutom plazmom ICP-OES (engl.-Inductively coupled plasma-Optical Emission Spectrometry), SPECTRO ARCOS FHE12 (Slika 14 (a)). Ukupni sadržaj As određen je plamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijom FAAS (engl.-Flame Atomic Absorption Spectrometry), Perkin Elmer Analyst 300 (Slika 14 (b)). Na kraju, ukupni sadržaj žive određen je direktnim živinim analizatorom (engl.- Direct Mercury Analyser), DMA 80 (Slika 14 (c)).



Slika 14. ICP-OES sa autosemplerom (a), direktni živin analizator (b), FAAS (c) (lična arhiva).

Koncentracije metala određene su kao srednja vrijednost tri ponavljanja.

Kako bi se kvantitativno odredio sadržaj teških metala, konstruisane su kalibracione krive na sve tri tehnike, pripremom kalibracionih rastvora različitih koncentracionih nivoa. Na ICP-OES konstruisane su kalibracione krive u rasponu od 0-1 mg·l<sup>-1</sup> upotrebom standardnih rastvora metala proizvođača CPA chem. Raspon kalibracione krive direktnog živinog analizatora je od 0,0002-0,01 mg·l<sup>-1</sup>, dok je raspon kalibracione krive FAAS bio od 0,002-0,2 mg·l<sup>-1</sup>. Validacija metoda za određivanje sadržaja ispitivanih metala uključivala je izbor adekvatne radne emisione linije ( $\lambda$ ), određivanje granice detekcije (LOD) i granice kvantifikacije (LOQ), kao i korelacionog koeficijenta kalibracione krive (Tabela 15).

Tabela 15. Parametri kalibracionih kriva za svaki analizirani element na sve tri tehnike.

Element	Tehnika	$\lambda$ (nm)	LOD (mg·l <sup>-1</sup> )	LOQ (mg·l <sup>-1</sup> )	Korelacioni koeficijent
As	FAAS	189,042	0,010	0,020	0,9976
Hg	DMA	253,65	0,005	0,010	0,9916
Pb	ICP-OES	220,353	0,010	0,014	0,9999
Cd	ICP-OES	228,802	0,005	0,011	0,9999
Cu	ICP-OES	327,396	0,002	0,005	0,9999
Zn	ICP-OES	213,856	0,002	0,005	0,9999
Cr	ICP-OES	267,716	0,002	0,005	0,9999

Prije određivanja sadržaja metala u uzorcima zemljišta i voća i povrća, analiziran je uzorak slijepa probe, kao i obogaćeni uzorak krompira na dva nivoa (LOQ i pet puta LOQ). Kontrola kvaliteta obezbijedena je analizom sadržaja teških metala sertifikovanog referentnog materijala (sediment IAEA-158), koji sadrži sljedeće koncentracije teških metala od značaja: As (11,5 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (0,372 mg kg<sup>-1</sup>), Cr (74,4 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (48,3 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (39,6 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (140,6 mg kg<sup>-1</sup>) and Hg (0,132 mg kg<sup>-1</sup>). Dobijeni rezultati, kako za obogaćene uzorke, tako i za sertifikovani referentni materijal imali su mjernu nesigurnost manju od 10%, čime je dokazana adekvatnost primijenjenih metoda analize.

## 11. Biokoncentracioni faktor (*BCF*)

*BCF* se može opisati kao sposobnost biljke da usvaja i koncentruje/skladišti određeni element ili hemijsko jedinjenje. Biokoncentracioni faktor se izražava kao odnos koncentracije nekog elementa u biljnom organu koji se ispituje i koncentracije istog tog elementa u zemljištu (Dziubanek i sar., 2017):

$$BCF = \frac{C_{plant}}{C_{soil}} \quad (1)$$

gdje je  $C_{plant}$  koncentracija metala u biljnom tkivu koje se analizira,  $C_{soil}$  koncentracija metala u zemljištu.

Ukoliko je vrijednost  $BCF \geq 1$  može se konstatovati da je sposobnost usvajanja metala od strane biljaka visoka, a ukoliko je  $BCF < 1$  usvajanje metala je nisko.

U slučaju ovog istraživanja *BCF* će biti prikazan kao odnos sadržaja teških metala korijen/zemljište (krompir, cvekla, crni luk, šargarepa), list/zemljište (zelena salata, spanać) i plod/zemljište (jabuka).

## 12. Određivanje pH vrijednosti zemljišta

Mjerenje pH vrijednosti zemljišta vršeno je u vodenoj i sonoj suspenziji zemljišta. Aktivna kiselost je određivana u vodenoj suspenziji, dok je potencijalna kiselost određena u suspenziji KCl (Tabela 16). Potencijalna, odnosno supstituciona kiselost pokazuje koliko se aktivna kiselost zemljišta mijenja prilikom upotrebe đubriva u obliku neutralnih soli. Od reakcije zemljišta, tj. pH vrijednosti zemljišta, zavisi kako mobilnost hemijskih elemenata, tako i njihova dostupnost za biljke, što direktno utiče na uspješnost gajenja određenih biljnih vrsta, ali i mikrobiološku aktivnost zemljišta (Vasin i sar., 2011).

Tabela 16. Klasifikacija zemljišta prema pH vrijednostima u H<sub>2</sub>O i 1N KCl (Belić i sar., 2014).

Klasa zemljišta	pH vrijednosti u H <sub>2</sub> O	Klasa zemljišta	pH vrijednosti u 1N KCl
Ekstremno kiselo	< 4,6	Ekstremno kiselo	< 2,5
Jako kiselo	4,7 – 5,2	Vrlo jako kiselo	2,6 – 3,5
Kiselo	5,3 – 5,8	Jako kiselo	3,6 – 4,5
Slabo kiselo	5,9 – 6,7	Kiselo	4,6 – 5,5
Neutralno	6,8 – 7,2	Slabo kiselo	5,6 – 6,5
Slabo alkalno	7,3 – 7,6	Neutralno	6,6 – 7,5
Alkalno	> 7,6	Slabo alkalno	7,6 – 8,5
		Alkalno	> 8,5

Svaki uzorak zemljišta je odmjerjen dva puta po 5 g direktno u laboratorijske čaše od 50 ml. U jednu čašu dodato je 25 ml proključale dejonizovane vode (pH 7), a u drugu 25 ml 1N KCl (1 mol l<sup>-1</sup>). Uzorci su miješani i nakon 30 minuta određena je pH vrijednost laboratorijskim pH-metrom (Bench meter Ph50+dhs, Labprocess, Španija).

Prije određivanja pH vrijednosti zemljišta bilo je neophodno kalibrisati pH metar na tri tačke standardnim rastvorima (pH 4, pH 7; pH 10), pa tek onda uroniti sondu u pripremljenu smjesu. Nakon svakog određivanja pH, sonda je ispirana dejonizovanim vodom i osušena papirnim ubrusom, kako bi se spriječila kontaminacija uzoraka.

### 13. Geo-hemijski faktori zemljišta

#### 13.1. Indeks geo-akumulacije ( $I_{Geo}$ )

Pojam indeks geo-akumulacije prvi put je upotrijebio Muller (1969) i njime procijenio nivo obogaćenja zemljišta teškim metalima u odnosu na njihove pozadinske (engl. Background) vrijednosti.  $I_{Geo}$  izračunava se na osnovu sljedeće formule:

$$I_{Geo} = \log_2 \frac{C_i}{1,5 \cdot C_{ri}} \quad (2)$$

gdje je  $C_i$  koncentracija elementa od značaja u zemljištu, a  $C_{ri}$  referentna ili pozadinska vrijednost pomenutog elementa u Zemljinoj kori.  $I_{Geo}$  je predstavljen kao

skala od šest stepeni, rangiranih od nezagađenog do vrlo visoko zagađenog zemljišta (Tabela 17a).

Geohemijske pozadinske koncentracije ( $\text{mg kg}^{-1}$ )  $C_{ri}$  za analizirane metale iznose: 13 (As), 0,4 (Hg), 20 (Pb), 0,3 (Cd), 45 (Cu), 95 (Zn) i 90 (Cr) (Taylor, 1964).

### **13.2. Faktor kontaminacije ( $C_f$ )**

Određivanje faktora kontaminacije izražava se pomoću izraza:

$$C_f = \frac{C_i}{C_{ri}} \quad (3)$$

i predstavlja skalom od četiri nivoa (Tabela 17b), od niske kontaminacije do veoma visoke kontaminacije metalom od značaja (Muller, 1981).

### **13.3. Indeks opterećenja zagađenjem ( $PLI$ )**

Indeks opterećenja zagađenjem (engl. Pollution Load Index) predstavlja zajednički doprinos svih analiziranih metala u poljoprivrednom zemljištu kontaminaciji istog i izražava se prema jednačini:

$$PLI = (C_{f1} \cdot C_{f2} \cdot C_{f3} \cdot \dots \cdot C_{fn})^{1/n} \quad (4)$$

gdje je  $n$  broj ispitivanih metala, a kriterijumi za klasifikaciju zemljišta na osnovu vrijednosti  $PLI$  ukazuju na prisustvo ili odsustvo zagađenja zemljišta metalima (Tabela 17c).

### **13.4. Faktor ekološkog rizika ( $E_r$ )**

Hakanson (1980) faktor ekološkog rizika predstavlja kao način da se opišu posljedice visokih koncentracija metala u zemljištu na životnu sredinu i predstavlja ga formulom:

$$E_r = T_{ri} \cdot C_f \quad (5)$$



gdje je  $T_{ri}$  faktor toksičnog odgovora elementa. Vrijednosti  $T_{ri}$  za As, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn i Cr iznose redom 40, 10, 5,30, 5, 1 i 2 (Taylor, 1964).

Tabela 17. Indeksi procjene kontaminacije zemljišta na osnovu indikatora zagađenja.

<b>a) Indeks geo-akumulacije (<math>I_{geo}</math>)</b>	
Klasa 0, nezagađeno	$I_{geo} \leq 0$
Klasa 1, nezagađeno do umjereno zagađeno	$0 < I_{geo} \leq 1$
Klasa 2, umjereno zagađeno	$1 < I_{geo} \leq 2$
Klasa 3, umjereno do visoko zagađeno	$2 < I_{geo} \leq 3$
Klasa 4, visoko zagađeno	$3 < I_{geo} \leq 4$
Klasa 5, visoko do ekstremno zagađeno	$4 < I_{geo} \leq 5$
Klasa 6, ekstremno zagađeno	$I_{geo} > 5$
<b>b) Faktor kontaminacije metalom (<math>C_f</math>)</b>	
Niska kontaminacija	$C_f \leq 1$
Umjerena kontaminacija	$1 < C_f \leq 3$
Znatna kontaminacija	$3 < C_f \leq 6$
Veoma visoka kontaminacija	$C_f > 6$
<b>c) Indeks opterećenja zagađenjem (<math>PLI</math>)</b>	
Zagađeno	$PLI > 1$
Nezagađeno	$PLI < 1$
<b>d) Faktor ekološkog rizika (<math>E_r</math>)</b>	
Niska kontaminacija	$E_r < 40$
Umjerena kontaminacija	$40 \leq E_r < 80$
Znatna kontaminacija	$80 \leq E_r < 160$
Visoka kontaminacija	$160 \leq E_r < 320$
Veoma visoka kontaminacija	$E_r \geq 320$
<b>e) Indeks ekološkog rizika (<math>RI</math>)</b>	
Nizak rizik	$RI < 150$
Umjeren rizik	$150 \leq RI < 300$
Znatan rizik	$300 \leq RI < 600$
Visok rizik	$RI \geq 600$

Dakle, faktor ekološkog rizika za bilo koji metal predstavlja proizvod faktora toksičnog odgovora elementa i njegovog koeficijenta kontaminacije (Tabela 17d). Iz ovoga se izvodi zaključak da je potencijalni toksični efekat nekog elementa proporcionalan višku njegove koncentracije u odnosu na pozadinsku vrijednost.

### 13.1. Indeks ekološkog rizika (RI)

Potencijalni ekološki rizik je određen kao zbir faktora ekološkog rizika pojedinačnih elemenata i koristi se za kvantifikaciju nivoa ekološkog rizika porijeklom od teških metala u poljoprivrednom zemljištu, a izračunava po formuli (Hakanson, 1980):

$$RI = \sum E_r \quad (6)$$

Nivo ekološkog rizika može se kategorisati u četiri kategorije (Tabela 17e).

## 14. Pokazatelji zdravstvenog rizika izloženosti kontaminiranom zemljištu

Ljudi mogu biti izloženi zagađivačima zemljišta gutanjem čestica prašine, udisanjem ili dermalnim kontaktom. U svrhu ispitivanja ovakog rizika bilo je neophodno analizirati kako nekancerogene, tako i kancerogene faktore rizika koji se određuju standardnom metodologijom koju je ustanovila US EPA, (1989, 2011).

Procijenjene su prosječne dnevne doze (engl. Average Daily Doses-ADD<sub>s</sub>) (mg·kg<sup>-1</sup>·dan<sup>-1</sup>) potencijalno toksičnih metala gutanjem/ingestijom (ADD<sub>ing</sub>), udisanjem/inhalacijom (ADD<sub>inh</sub>), dermalnim kontaktom sa zemljištem (ADD<sub>derm</sub>) za odrasle i djecu na osnovu sljedećih formula:

$$ADD_{ingestion} = \frac{C \cdot IngR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot 10^{-6} \quad (7)$$

$$ADD_{inhalation} = \frac{C \cdot InhR \cdot EF \cdot ED}{PEF \cdot BW \cdot AT} \quad (8)$$

$$ADD_{dermal} = \frac{C \cdot SA \cdot SAF \cdot ABS \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot 10^{-6} \quad (9)$$

gdje je *C* koncentracija zagađivača u zemljištu, *IngR* stopa unosa zemljišta, *EF* frekvencija izloženosti, *ED* trajanje izloženosti, *BW* prosječna tjelesna težina, *AT*

Srednje vrijeme dejstva zagadjujuće supstance, *IngR* brzina udisanja, *PEF* faktor emisije čestica, *SA* površina kože koja je u kontaktu sa zemljištem, *SAF* faktor prijanjanja čestica zemljišta za kožu, *ABS* faktor dermalne apsorpcije koji je specifičan za svaki metal. Sve vrijednosti navedenih faktora date su u Tabeli 18.

Tabela 18. Primijenjeni faktori u formulama procjene rizika.

Faktor	Vrijednost		Referenca
	Djeca	Odrasli	
<i>IngR</i> (mg·dan <sup>-1</sup> )	200	100	(US EPA, 2002)
<i>InhR</i> (m <sup>3</sup> ·dan <sup>-1</sup> )	7.6	20	(US EPA, 2002)
<i>EF</i> (dani·godina <sup>-1</sup> )	350	350	(US EPA, 2009)
<i>ED</i> (godine)	6	24	(Hu i sar., 2014; US EPA, 2002)
<i>BW</i> (kg)	24.5	59.4	(Press, 2006)
<i>AT</i> (dani) (Nekancerogeni)	EF·ED	EF·ED	(US EPA, 1989)
<i>AT</i> (dani) (Kancerogeni)	EF·70	EF·70	(US EPA, 1989)
<i>PEF</i> (m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	1.36·10 <sup>9</sup>	1.36·10 <sup>9</sup>	(Hu i sar., 2014; US EPA, 2002)
<i>SA</i> (cm <sup>2</sup> )	2800	5700	(Hu i sar., 2014; US EPA, 2002)
<i>SAF</i> (mg·cm <sup>-2</sup> ·dan <sup>-1</sup> )	0.2	0.07	(US EPA, 2002)
<i>ABS</i>	0.001	0.001	(US EPA, 2011)
<i>ABS</i> (As)	0.03	0.03	(US EPA, 2011)

Nekancerogeni uticaji analiziranih teških metala prisutnih u zemljištu procijenjeni su korištenjem koeficijenta opasnosti (*HQ<sub>i</sub>*) i indeksa opasnosti (*HI*), dok su kancerogeni uticaji prikazani kroz kancerogeni rizik (*CR<sub>i</sub>*) i ukupni kancerogeni rizik (*TCR*):

$$HQ_i = \frac{ADD_i}{RfD_i} \quad (10)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (11)$$

$$CR_i = ADD_i \cdot SF \quad (12)$$

$$TCR = \sum CR_i \quad (13)$$

gdje  $RfD_i$  predstavlja referentnu odnosno maksimalnu dnevnu dozu svakog pojedinačnog metala, kroz određeni put izloženosti (za djecu i odrasle), za koju se smatra da ne dovodi do značajnog rizika od štetnih efekata na osjetljive osobe tokom životnog vijeka,  $CR_i$  je rizik svakog pojedinačnog metala da izazove karcinom,  $SF$  je koeficijent kancerogenosti za zagađujuću supstancu, a TCR predstavlja ukupan kancerogeni rizik.

Referentne vrijednosti za parametre procjene zdravstvenog rizika teških metala date su u Tabeli 19. Ukoliko je  $HI < 1$ , može se smatrati da nije prisutan značajan nekancerogeni rizik, dok se za vrijednosti  $HI > 1$  smatra da postoji velika vjerovatnoća štetnih efekata po zdravlje.

Tabela 19.  $RfD_i$  vrijednosti ( $mg \cdot kg^{-1} \cdot dan^{-1}$ ) i faktor nagiba  $SF$  ( $mg \cdot kg^{-1} \cdot dan^{-1}$ ) (Li i sar., 2017).

Metal	$RfD_{ing}$	$RfD_{inh}$	$RfD_{der}$
As	3.00E-04	3.00E-04	1.23E-04
Hg	3.00E-03	8.57E-05	2.10E-05
Pb	3.50E-03	3.52E-03	5.25E-04
Cd	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-05
Cu	4.00E-02	4.20E-02	1.20E-02
Zn	3.00E-01	3.00E-01	6.00E-02
Cr	3.00E-03	2.86E-05	6.00E-05
Metal	$SF_{ing}$	$SF_{inh}$	$SF_{der}$
As (kancer)	1.50E+00	1.51E+01	1.50
Pb (kancer)	8.50E-03	4.20E-02	8.50E-03
Cd (kancer)	3.80E-01	6.30E+00	3.80E-01
Cr (kancer)	5.01E-01	4.20E+01	20.00

Na osnovu kriterijuma zadatih od strane US EPA, (2015), prihvatljiv kancerogeni rizik je onaj u rasponu  $TCR 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ . Kancerogeni rizik se smatra beznačajnim za TCR vrijednosti manje od  $1 \cdot 10^{-6}$ , a štetnim kada je  $TCR$  viši od  $1 \cdot 10^{-4}$ .

## 15. Pokazatelji zdravstvenog rizika izloženosti kontaminiranim biljnim vrstama

Kako bi se procijenio zdravstveni rizik porijeklom od unosa biljaka vršena je procjena parametara kao što su: procijenjeni dnevni unos ( $EDI$ ), ciljani koeficijent

opasnosti ( $THQ$ ), ukupni koeficijent opasnosti ( $TTHQ$ ) i indeks opasnosti ( $HI$ ), Navedeni faktori izračunati su na osnovu sljedećih formula (Shaheen i sar., 2016):

$$EDI = \frac{I_{Intake} \cdot Ef \cdot ED \cdot C_p}{BW \cdot AT} \cdot 10^{-3} \quad (14)$$

$$THQ = \frac{EDI}{RfD} \quad (15)$$

$$TTHQ_{(individual\ plant)} = THQ_{(metal1)} + THQ_{(metal2)} + \dots + THQ_{metal\ n} \quad (16)$$

$$HI_{plant} = \sum TTHQ = TTHQ_{plant1} + TTHQ_{plant2} + \dots + TTHQ_{plantn} \quad (17)$$

gdje  $I_{intake}$  predstavlja dnevnu stopu unosa biljaka ( $223 \text{ g} \cdot \text{dan}^{-1}$  za djecu i  $366 \text{ g} \cdot \text{dan}^{-1}$  za odrasle) (Hu i sar., 2014; Press, 2006);  $C_p$  je koncentracija kontaminanta u biljci od interesa ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  svježe mase).

Ukoliko je  $THQ > 1$ , smatra se da postoji potencijalni zdravstveni rizik unosa, a ukoliko je  $THQ < 1$  procjenjuje se da ne postoji očigledan rizik od izlaganja ispitivanom metalu u toku životnog vijeka.

## 16. Statistička obrada podataka

Dobijeni podaci u ovom istraživanju izraženi su kao srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija uzoraka po ispitivanoj lokaciji (srednje vrijednosti koncentracija metala na četiri ispitivane lokacije ROC, TEP, RUP, K u uzorcima zemljišta i biljnih vrsta). Srednje vrijednosti za sve uzorke izračunate su na osnovu tri mjerenja. Obrada podataka i statistička analiza vršeni su korištenjem Microsoft Excel 2003 (Microsoft Redmond, Vašington, SAD). SPSS v.20.0 za Windows (SPSS, Inc., SAD) upotrebljavan je za izradu Pirsonove korelacione analize ( $p < 0.001$ ) i analize glavnih komponenti (engl. Principal Component Analysis) za uzorke poljoprivrednog zemljišta.

Pirsonova korelaciona analiza je sprovedena kako bi se procijenio odnos između koncentracija elemenata za svakoj lokaciji zasebno.

PCA je primijenjena sa ciljem identifikacije porijekla teških metala u zemljištu i njihove međusobne povezanosti. Za ovu analizu Obliminova rotacija sa Kajzerovom

normalizacijom (engl. Obliman rotation with Kaiser Normalisation) je primijenjena kako bi se izdvojile glavne komponente čija je varijansa > 10%.

**REZULTATI**

## 17. Procjena zagađenja poljoprivrednog zemljišta teškim metalima u opštini Pljevlja

### 17.1. Sadržaj teških metala u zemljištu

Deskriptivna statistička analiza sadržaja teških metala u poljoprivrednom zemljištu u opštini Pljevlja prikazana je u Tabeli 20. Kada je sadržaj teških metala u pitanju, lokaliteti se u opadajućem nizu sadržaja teških metala u poljoprivrednom zemljištu mogu poredjati: ROC > RUP > TEP > K.

Najviše koncentracije metala uočene su na lokalitetu ROC (n=8) za Zn ( $661,7 \pm 147,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), Pb ( $660,6 \pm 99,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i Cu ( $113,3 \pm 17,65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Koncentracije Cr i As bile su značajno niže ( $23,53 \pm 2,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i  $18,19 \pm 5,81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respektivno), dok su najniže koncentracije uočene za Cd  $2,49 \pm 0,563 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i Hg  $0,353 \pm 0,109 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Na ovom lokalitetu uočava se da su koncentracije Zn, Pb i Cd iznad MDK vrijednosti u zemljištu i pozadinskih vrijednosti metala u Zemljinoj kori, dok su koncentracije Zn i Pb značajno iznad MDK vrijednosti u poljoprivrednom zemljištu.

Kada je u pitanju lokalitet TEP (n=23), uočene su značajno niže koncentracije Zn ( $119,9 \pm 11,91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), Cu ( $47,69 \pm 4,19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), Pb ( $33,77 \pm 5,74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Srednje vrijednosti Cr, As i Cd su bile istog reda veličina kao i u ROC ( $25,43 \pm 2,42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $10,30 \pm 0,665 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i  $1,48 \pm 0,276 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respektivno). Najniža srednja vrijednost koncentracije, i na ovom lokalitetu, uočena je za Hg ( $\pm 4,19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Cd ( $0,075 \pm 0,007 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Uočeno je da je na ovom lokalitetu srednja vrijednost iznad MDK bila samo u slučaju Pb.

Na lokalitetima RUP (n=12) i K (n=7) srednje vrijednosti koncentracija teških metala mogu se predstaviti po opadajućem redosljedu: Zn > Cu > Pb > Cr > As > Cd > Hg. Ipak, na lokalitetu RUP uočeno je nešto veće prisustvo zagađujućih elemenata Pb ( $37,54 \pm 5,67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i Cd ( $2,64 \pm 0,592 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), dok su srednje koncentracije Cu i Zn bile znatno više od koncentracija istih u kontrolnom lokalitetu ( $52,28 \pm 6,45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i  $121,2 \pm 8,20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respektivno). Pb i Cd na ovom lokalitetu premašuju MDK u zemljištu, dok Cu i Zn premašuju pozadinske vrijednosti u Zemljinoj kori.



Na kraju koncentracije svih teških metala analiziranih na kontrolnoj lokaciji (n=7) su bile ispod MDK i  $C_r$  i mogu se predstaviti u opadajućem nizu:  $Zn > Cu > Pb > Cr > As > Cd > Hg$  (Tabela 20).

Iz Tabele 20 se, takođe, može zaključiti da su koncentracije svih elemenata u okvirima MDK vrijednosti za poljoprivredna zemljišta, prethodno objašnjenih u Tabeli 2, osim u slučaju lokaliteta ROC, gdje su koncentracije Pb i Zn dvostruko više od maksimalno dozvoljenih vrijednosti za poljoprivredna zemljišta.

Tabela 20. Sadržaj teških metala u poljoprivrednom zemljištu opštine Pljevlja predstavljen kao srednja vrijednost  $\pm$ standardna devijacija (vrijednosti koje su iznad MDK su podebljane)

Lokalitet uzorkovanja	Parametar	Metal (mg·kg <sup>-1</sup> )						
		As	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr
ROC	$C_{ri}^a$	13,00	0,400	20,00	0,300	45,00	95,00	90,00
	MDK <sup>b</sup>	20,00	2,00	20,00	2,00	200,0	300,0	50,00
	MDK <sub>polj.</sub> <sup>c</sup>	15-20	0,5-5	20-300	1-5	60-150	100-300	50-200
	Srednja vrijednost $\pm$ SD <sup>d</sup>	18,19 $\pm$ 5,81	0,353 $\pm$ 0,109	<b>660,6<math>\pm</math>99,6</b>	<b>2,49<math>\pm</math>0,563</b>	113,3 $\pm$ 17,65	<b>661,7<math>\pm</math>147,1</b>	23,53 $\pm$ 2,02
TEP	Minimum	8,24	0,048	104,4	0,520	48,88	140,3	15,70
	Maksimum	57,71	0,930	901,0	4,36	168,7	1150,3	29,10
	Medijana	12,91	0,268	780,7	2,94	128,3	815,3	25,39
	Srednja vrijednost $\pm$ SD	10,30 $\pm$ 0,665	0,075 $\pm$ 0,007	<b>33,77<math>\pm</math>5,74</b>	1,48 $\pm$ 0,276	47,69 $\pm$ 4,19	119,9 $\pm$ 11,91	25,43 $\pm$ 2,42
RUP	Minimum	3,55	0,032	8,53	0,170	23,13	54,65	12,26
	Maksimum	14,43	0,157	139,6	6,29	112,7	300,0	60,59
	Medijana	10,96	0,058	26,64	1,11	39,70	102,6	22,90
	Srednja vrijednost $\pm$ SD	9,18 $\pm$ 0,678	0,328 $\pm$ 0,177	<b>37,54<math>\pm</math>5,67</b>	<b>2,64<math>\pm</math>0,592</b>	52,28 $\pm$ 6,45	121,2 $\pm$ 8,20	36,87 $\pm$ 3,36
K	Minimum	4,55	0,052	9,28	0,840	5,67	81,98	20,56
	Maksimum	12,63	2,01	61,96	6,47	79,26	170,5	55,57
	Medijana	9,83	0,087	35,25	2,29	57,02	119,8	40,76
	Srednja vrijednost $\pm$ SD	5,32 $\pm$ 0,493	0,059 $\pm$ 0,005	14,58 $\pm$ 1,77	0,510 $\pm$ 0,109	24,01 $\pm$ 4,00	54,11 $\pm$ 8,44	11,30 $\pm$ 1,99

<sup>a</sup> $C_{ri}$  -pozadinske vrijednosti analiziranih metala u Zemljinoj kori (Taylor, 1964)

<sup>b</sup>MDK-maksimalno dozvoljena vrijednost metala u zemljištu (Službeni list Crne Gore, 18/97, 1997)

<sup>c</sup>MDK<sub>polj.</sub>-maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala u poljoprivrednom zemljištu (Kabata-Pendias, 2010)

<sup>d</sup>SD-standardna devijacija srednje vrijednosti metala sa jednog lokaliteta

## 17.2. Kvalifikacija poljoprivrednog zemljišta na osnovu pH vrijednosti

Uvidom u rezultate određivanja kiselosti zemljišta, uočeno je da se pH vrijednosti kreću u rasponu  $6,98 \pm 0,363$  do  $7,18 \pm 0,276$  za lokalitete u blizini izvora zagađenja, čime se klasifikuju u kategorije neutralnog zemljišta kada je aktivna kiselost u pitanju (Tabela 21). Sa druge strane, test pasivne kiselosti pokazuje da je srednja vrijednost pH zemljišta sa lokaliteta ROC slabo alkalna, dok su ostali lokaliteti imali neutralnu reakciju.

Nasuprot tome, pH vrijednosti kontrolnih uzoraka poljoprivrednog zemljišta imaju nešto niže pH vrijednosti i mogu se svrstati u kategoriju slabo kiselog zemljišta sa pH vrijednošću  $6,13 \pm 0,371$ . Test pasivne kiselosti kontrolnog lokaliteta pokazuje da upotrebom mineralnih đubriva pH vrijednost zemljišta mijenja i u tom slučaju se klasifikuje u neutralna zemljišta.

Tabela 21. Vrijednosti pH poljoprivrednih zemljišta u opštini Pljevlja i njegova klasifikacija.

Lokalitet	Broj uzoraka	pH (H <sub>2</sub> O)	Klasa zemljišta	pH (1N KCl)	Klasa zemljišta
ROC	8	$7,18 \pm 0,276$	Neutralno	$7,30 \pm 0,332$	Slabo alkalno
TEP	23	$6,98 \pm 0,363$	Neutralno	$6,97 \pm 0,462$	Neutralno
RUP	12	$7,06 \pm 0,314$	Neutralno	$6,95 \pm 0,291$	Neutralno
K	7	$6,13 \pm 0,371$	Slabo kiselo	$6,98 \pm 0,432$	Neutralno

## 18. Kvalifikacija nivoa zagađenosti zemljišta teškim metalima

### 18.1. Indeks geo-akumulacije ( $I_{Geo}$ )

Na osnovu vrijednosti parametra  $I_{Geo}$  može se izvršiti klasifikacija poljoprivrednog zemljišta u grupe koje su date u Tabeli 22. Rezultati prikazani u ukazuju na odsustvo opterećenosti poljoprivrednog zemljišta kontrolne lokacije teškim metalima, pošto je  $I_{Geo} < 0$  za sve ispitivane metale. Sa druge strane, lokalitet ROC pokazuje nisku opterećenost Cu ( $0,595 \pm 0,197$ ), umjerenu opterećenost Zn ( $1,82 \pm 0,187$ ), umjerenu do visoku opterećenost Cd ( $2,06 \pm 0,208$ ) i visoku do ekstremnu opterećenost Pb ( $4,23 \pm 0,294$ ). S obzirom na ovako visoku vrijednost  $I_{Geo}$

za Pb u poljoprivrednom zemljištu na ovom lokalitetu, ROC se svrstava u visoko do ekstremno zagađeno zemljište.

Lokalitet TEP neopterećen je svim analiziranim elementima, osim Cd, čija vrijednost  $I_{Geo}$  je bila  $1,27 \pm 0,170$ , zbog čega se ovo poljoprivredno zemljište svrstava u klasu umjereno zagađenog zemljišta.

Na kraju, poljoprivredna zemljišta u okolini rudnika uglja Pljevlja pokazala su neznatan indeks geo-akumulacije Pb ( $0,098 \pm 0,018$ ), i značajno viši indeks geo-akumulacije Cd ( $2,23 \pm 0,095$ ). Shodno tome, poljoprivredna zemljišta ovog lokaliteta opisuju se kao umjerena do visoko zagađena.

$I_{Geo}$  kontrolnog lokaliteta za sve ispitivane elemente je imao negativne vrijednosti, što ukazuje na odsustvo antropogenog uticaja na kvalitet zemljišta (Prilog A).

Tabela 22. Indeks geo-akumulacije TM u poljoprivrednom zemljištu opštine Pljevlja (visoke  $I_{Geo}$  vrijednosti su podebljane).

Lokalitet	ROC	TEP	RUP	K
As	-0,423±0,162	-1,00±0,117	-1,14±0,196	-1,91±0,346
Hg	-1,37±0,328	-3,14±0,240	-2,12±0,298	-3,38±0,304
Pb	<b>4,23±0,294</b>	-0,136±0,043	<b>0,098±0,018</b>	-1,10±0,396
Cd	<b>2,06±0,208</b>	<b>1,27±0,170</b>	<b>2,23±0,095</b>	-0,033±0,798
Cu	<b>0,595±0,197</b>	-0,602±0,208	-0,597±0,102	-1,61±0,599
Zn	<b>1,82±0,187</b>	-0,381±0,099	-0,268±0,101	-1,50±0,557
Cr	-2,56±0,351	-2,53±0,057	-1,94±0,135	-3,43±0,561

## 18.2. Faktor kontaminacije ( $C_f$ )

Faktor kontaminacije zemljišta ukazuje na zagađenost zemljišta pojedinačnim elementom, u ovom slučaju teškim metalom.

Vrijednosti faktora kontaminacije date su u Tabeli 23. Na svim lokalitetima uočena je niska kontaminacija Hg i Cr (vrijednosti  $C_f < 1$ ).

Kontrolni lokalitet ukazao je na umjerenu kontaminaciju Cd ( $C_f = 1,70 \pm 0,391$ ).

Najviši nivo kontaminacije teškim metalima uočen je na lokalitetu ROC, gdje su vrijednosti  $C_f$  za As i Cu u rasponu od 1-3 (umjerena kontaminacija), dok su vrijednosti  $C_f > 6$  za Zn ( $6,97 \pm 1,09$ ), Cd ( $8,30 \pm 0,969$ ) i Pb ( $33,03 \pm 3,18$ ) na osnovu

čega se ovaj lokalitet klasifikuje u poljoprivredna zemljišta veoma visoke kontaminacije teškim metalima.

Na lokalitetu TEP vrijednosti  $C_f$  za Cu, Zn i Pb su u rasponu umjerene kontaminacije teškim metalima, međutim, ovo zemljište se klasifikuje u zemljišta znatne kontaminacije na osnovu  $C_f$  vrijednosti za Cd ( $4,94 \pm 0,316$ ).

Sličan scenario uočen je i na lokalitetu RUP. Poljoprivredno zemljište je umjereno kontaminirano Cu, Zn, Pb, međutim kontaminacija Cd je znatno viša u odnosu na TEP ( $C_f = 8,82 \pm 0,240$ ), na osnovu čega se ovaj lokalitet klasifikuje u poljoprivredna zemljišta veoma visoke kontaminacije.

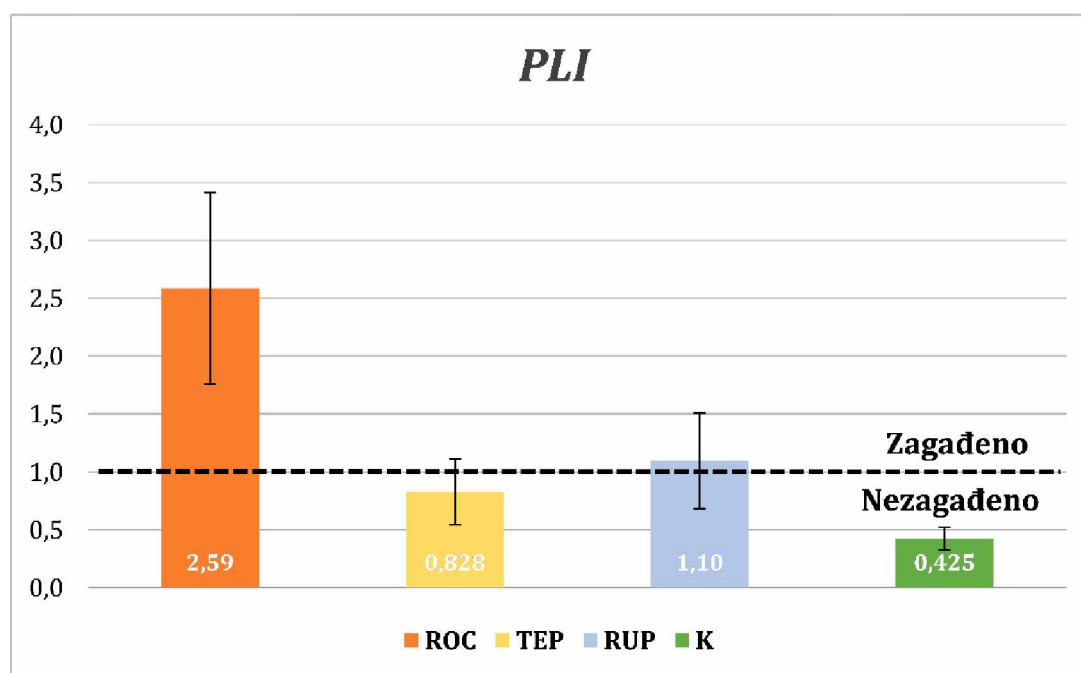
Tabela 23. Faktor kontaminacije ( $C_f$ ) ispitivanih TM na prethodno opisanim lokalitetima.

Lokalitet	ROC	TEP	RUP	K
As	<b>1,40±0,183</b>	0,792±0,136	0,706±0,065	0,409±0,093
Hg	0,883±0,072	0,188±0,078	0,820±0,098	0,147±0,030
Pb	<b>33,03±3,18</b>	<b>1,69±0,346</b>	<b>1,88±0,697</b>	0,729±0,217
Cd	<b>8,30±0,969</b>	<b>4,94±0,316</b>	<b>8,82±0,240</b>	<b>1,70±0,391</b>
Cu	<b>2,52±0,038</b>	<b>1,06±0,236</b>	<b>1,16±0,453</b>	0,533±0,218
Zn	<b>6,97±1,09</b>	<b>1,26±0,188</b>	<b>1,28±0,173</b>	0,570±0,218
Cr	0,261±0,059	0,283±0,026	0,410±0,018	0,126±0,031

### 18.3. Indeks opterećenja zagađenjem (PLI)

Indeks opterećenja zagađenjem (PLI) može se predstaviti kao cjelokupan doprinos svih ispitivanih metala (As, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr) stepenu kontaminacije poljoprivrednog zemljišta na sva četiri ispitivana lokaliteta opštine Pljevlja. Vrijednost *PLI* kreće se od  $0,425 \pm 0,099$  na kontrolnom lokalitetu, zatim  $0,828 \pm 0,284$  na lokalitetu TEP (Termoelektrana Pljevlja),  $1,10 \pm 0,413$  za RUP i na kraju, najviša vrijednost *PLI* bila je na lokalitetu poljoprivrednih zemljišta u okolini starog jalovišta rudnika olova i cinka (ROC)  $2,59 \pm 0,826$  (Slika 15).

Iz ovakvih rezultata može se zaključiti da je poljoprivredno zemljište ROC zagađeno teškim metalima. Lokaliteti RUP i TEP nalaze se na samoj granici zagađenosti, dok je kontrolni lokalitet nezagađen.



Slika 15. Indeks opterećenja zagađenjem istaživanih lokaliteta.

#### 18.4. Faktor ekološkog rizika ( $E_r$ )

Visoke koncentracije teških metala u zemljištu dobijaju na značaju kada se u obzir uzme toksični odgovor analiziranog elementa. Zato se pomoću faktora ekološkog rizika može procijeniti koji element pojedinačno najviše utiče na kontaminaciju ispitivanog poljoprivrednog zemljišta.

Vrijednosti  $E_r$  za sve ispitivane elemente predstavljene su sljedećim opadajućim nizom: ROC > RUP > TEP > K. Za vrijednosti faktora ekološkog rizika As, Hg, Cu, Zn, Cr poljoprivredna zemljišta svih lokaliteta mogla bi se opisati kao zemljišta niske kontaminacije (Tabela 24).

Međutim, vrijednosti  $E_r$  za Pb ( $165,2 \pm 15,90$ ) i Cd ( $249,0 \pm 29,07$ ) na lokalitetu ROC svrstavaju ga u grupu visoko kontaminiranih zemljišta. Poljoprivredno zemljište visoke kontaminacije teškim metalima je i RUP, na osnovu visoke vrijednosti  $E_r$  za Cd ( $264,50 \pm 7,20$ ).

Znatnu kontaminaciju zemljišta Cd pokazuju poljoprivredna zemljišta lokaliteta TEP ( $148,1 \pm 9,48$ ).

Na kraju, na osnovu vrijednosti  $E_r$  može se konstatovati da su i kontrolni uzorci umjereno kontaminirani kadmijumom ( $50,91 \pm 11,73$ ), međutim, vrijednosti  $E_r$  kontrolnog lokaliteta višestruko su niže od ostalih lokaliteta za kadmijum (Prilog B).

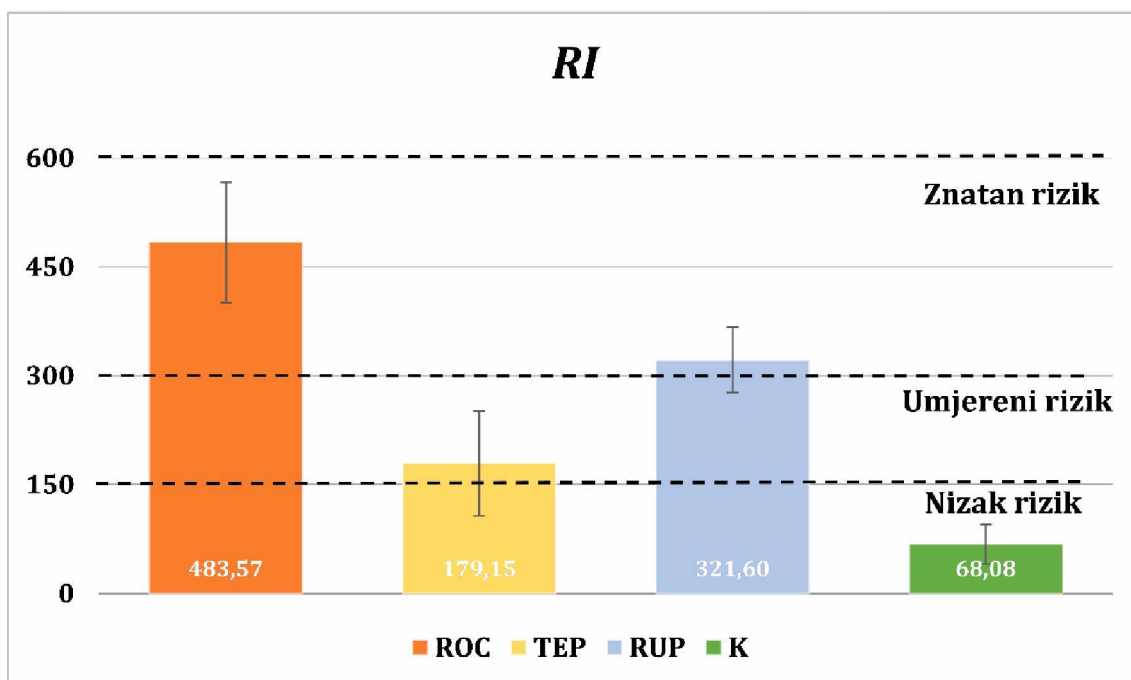
Tabela 24. Faktor ekološkog rizika ( $E_r$ ) ispitivanih TM na prethodno opisanim lokalitetima.

Lokalitet	ROC	TEP	RUP	K
As	13,99±1,83	7,92±1,36	7,06±0,650	4,09±0,930
Hg	35,33±2,88	7,53±3,12	32,80±3,92	5,89±1,20
Pb	<b>165,2±15,90</b>	8,44±1,73	9,38±3,49	3,65±1,09
Cd	<b>249,0±29,07</b>	<b>148,1±9,48</b>	<b>264,50±7,20</b>	<b>50,91±11,73</b>
Cu	12,59±0,190	5,30±1,18	5,81±1,06	2,67±0,509
Zn	6,97±1,09	1,26±0,188	1,28±0,173	0,569±0,218
Cr	0,523±0,118	0,565±0,052	0,819±0,036	0,251±0,062

### 18.5. Indeks ekološkog rizika (RI)

Indeks ekološkog rizika (RI) predstavlja zbir faktora ekološkog rizika za svaki element pojedinačno. Vrijednosti RI (Slika 16), po lokalitetima poljoprivrednog zemljišta, mogu se predstaviti u opadajućem nizu  $ROC > RUP > TEP > K$ .

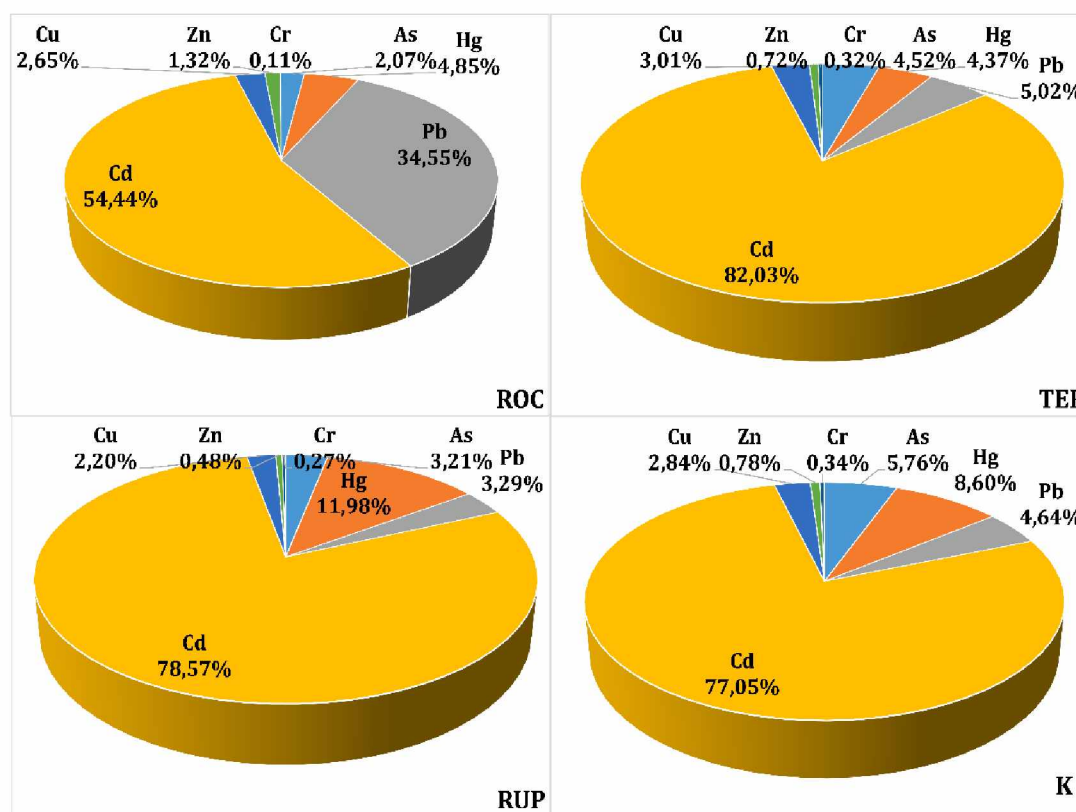
Ukupan doprinos faktora ekološkog rizika najviše je izražen na lokalitetu rudnika Pb/Zn gdje je vrijednost RI  $483,57 \pm 83,08$ , na osnovu čega se ovo zemljište klasifikuje u grupu zemljišta sa znatnim ekološkim rizikom. U ovu kategoriju zemljišta spada i zemljište lokaliteta rudnika uglja ( $321,60 \pm 45,15$ ). U kategoriju zemljišta sa umjerenim rizikom spada lokalitet termoelektrane ( $179,15 \pm 71,99$ ). Na kraju, kontrolni lokalitet spada u kategoriju zemljišta sa niskim rizikom, s obzirom da je vrijednost  $RI < 150$ .



Slika 16. Indeks ekološkog rizika istraživanih lokaliteta.

Doprinos svakog pojedinačnog metala *RI* prikazan je na Slici 17. Srednje vrijednosti koncentracija Cd pokazale su najveći doprinos ekološkom riziku poljoprivrednih zemljišta ROC, TEP, RUP i K sa vrijednostima od 54,4 %, 82,0 %, 78,6% i 77,1%, respektivno. Značajan doprinos *RI* uočen je za Pb u oblasti ROC (34,6 %), zatim Hg (4,9 %), Cu (2,7 %), As (2,1 %), Zn (1,3 %) i Cr (0,1 %). U oblasti RUP Hg ima najveću prevalenciju nakon Cd, sa vrijednošću 12,0 %, zatim Pb (3,3 %), As (3,2 %), Cu (2,2 %), Zn (0,5 %) i Cr (0,3 %). Lokaliteti TEP i K imali su veoma slične doprinose teških metala ukupnom *RI* koji se mogu prikazati u opadajućem nizu: Cd > Hg > Pb > As > Cu > Zn > Cr.





Slika 17. Doprinos svakog analiziranog metala RI na istaživanim lokalitetima.

## 19. Procjena zdravstvenog rizika usljed zagađenja poljoprivrednog zemljišta teškim metalima

### 19.1. Nekancerogeni zdravstveni rizik izlaganja kontaminiranom zemljištu

Da bi se izračunao potencijalni nekancerogeni zdravstveni rizik teških metala koji se nalaze u poljoprivrednom zemljištu, bilo je neophodno odrediti faktore koji utiču na njega. Stoga su prvo procijenjene prosječne dnevne doze ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dan}^{-1}$ ) teških metala ingestijom ( $ADD_{ing}$ ), inhalacijom ( $ADD_{inh}$ ) i dermalnim kontaktom sa zemljištem ( $ADD_{derm}$ ) za odrasle i djecu i prikazane u Prilogu C. Zatim su određeni koeficijenti opasnosti svakog pojedinačnog metala u zavisnosti od načina izlaganja (ingestijom, inhalacijom, dermalno) i dati u Prilogu D, kako bi se mogao ocijeniti ukupan nekancerogeni indeks opasnosti svih analiziranih teških metala.

Nekancerogeni rizici po zdravlje ( $HI$ ), uzrokovani izloženosti zemljištu kontaminiranom industrijskim zagađivačima, prikazani su u Tabeli 25. Dobijeni rezultati ukazuju da su djeca u većem zdravstvenom riziku nego odrasli. Najveći nekancerogeni zdravstveni rizik primijećen je na lokalitetu ROC, praćen vrijednostima  $HI$  za RUP i TEP, dok je najniži zdravstveni rizik uočen na lokalitetu K. Vrijednosti indeksa nekancerogenog rizika za Hg, Cu i Zn su niže od 1 u svim istraživanim oblastima, što ukazuje na odsustvo nekancerogenog rizika po zdravlje za djecu i odrasle kroz izloženost zemljištu. Sa druge strane, indeksi opasnosti za Cr, Pb, Cd, As su značajno viši od dozvoljenih  $HI$  vrijednosti ( $HI > 1$ ). Kao što je prikazano (Tabela 25), indeksi opasnosti za djecu u oblasti ROC prelaze 1 za As ( $2,28E+00$ ), Pb ( $1,28E+01$ ), Cd ( $1,99E+00$ ) i Cr ( $9,60E+00$ ). Na ovom lokalitetu, najveći nekancerogeni zdravstveni rizik za djecu pokazuju Pb i Cr. Kada su odrasli u pitanju, samo Pb i Cr imaju značajne vrijednosti  $HI$   $2,65E+00$  i  $1,98E+00$ , respektivno.

Kada je u pitanju oblast TEP, vrijednosti  $HI > 1$  uočene su za Cr ( $1,04E+01$ ), As ( $1,29E+00$ ), Cd ( $1,19E+00$ ) za djecu, dok su nekancerogeni zdravstveni rizici za odrasle uočeni samo za Cr ( $2,14E+00$ ).

Na lokalitetu RUP  $HI$  vrijednosti za As, Cd i Cr iznosile su  $1,15E+00$ ,  $2,12E+00$  i  $1,50E+01$ , respektivno, dok je za odrasle u ovoj oblasti  $HI$  za Cr bio  $3,11E+00$ .

U poređenju sa prethodno opisanim rezultatima  $HI$  za navedene lokalitete, kontrolni lokalitet ima niske vrijednosti ( $HI < 1$ ) za sve ispitivane elemente, osim za Cr ( $6,62E+00$ ) kada je rizik po zdravlje djece u pitanju.

Pošto su analizirani različiti putevi unosa (ingestija, inhalacija, dermalni kontakt) za obje populacije (djeca i odrasli), bilo je neophodno prikazati doprinos svakog od navedenih puteva i za nekancerogeni i za kancerogeni rizik. Dobijen je identičan doprinos puteva unosa, stoga je prikazan samo za jednu populaciju (djeca). Među tri različita puta izloženosti poljoprivrednom zemljištu (Slika 18 (a)), dermalni kontakt je prepoznat kao glavni nekancerogeni zdravstveni rizik (60,70 %), praćen gutanjem (31,49 %) i inhalacijom (7,81 %) na lokalitetu ROC. Međutim, u ostalim ispitivanim oblastima, glavni rizik predstavlja unos putem gutanja (oko 54 %), dermalno (oko 42 %) i inhalacijom (oko 4 %).

## **19.2. Kancerogeni zdravstveni rizik izlaganja kontaminiranom zemljištu**

Za procjenu kancerogenog zdravstvenog rizika, kao i u prethodnoj procjeni, bilo je neophodno odrediti prosječne dnevne doze ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dan}^{-1}$ ) teških metala gutanjem ( $ADD_{ing}$ ), inhalacijom ( $ADD_{inh}$ ) i dermalnim kontaktom sa zemljištem ( $ADD_{derm}$ ) za odrasle i djecu (Prilog E).

Takođe, da bi se ustanovio ukupan kancerogeni rizik analiziranih teških metala, izračunati su kancerogeni rizici ( $CR_i$ ) za sva tri puta unosa i dati u Prilogu D (Prilog F).

Kao i u prethodnom slučaju, uočeno je da su djeca suočena sa većim kancerogenim zdravstvenim rizikom od odraslih (Tabela 25). Prikazani rezultati ukazuju na najveći kancerogeni rizik na području ROC, budući da su najviše vrijednosti  $TCR$  dobijene za ovaj lokalitet. Dječija populacija u okruženju ROC je pod ozbiljnim kancerogenim rizikom od izloženosti zemljištu, jer su vrijednosti  $TCR$  za As, Pb, Cd i Cr bile  $2,79\text{E}-03$ ,  $3,06\text{E}-04$ ,  $1,38\text{E}-04$  i  $1,15\text{E}-02$ , respektivno.

U oblati TEP samo su vrijednosti  $TCR$  za As ( $1,58\text{E}-03$ ) i Cr ( $1,25\text{E}-02$ ) za djecu premašile dozvoljeni opseg, dok su na lokalitetu RUP vrijednosti  $TCR$  za dječiji uzrast za As, Cd i Cr bile  $1,41\text{E}-03$ ,  $1,46\text{E}-04$  i  $1,80\text{E}-02$ , respektivno.

Odrasli su na ova tri ispitivana lokaliteta suočeni sa kancerogenim rizikom usled pruisustva Cr i As. Njihove  $TCR$  vrijednosti jesu značajno niže u poređenju sa  $TCR$  vrijednostima za dječiji uzrast.

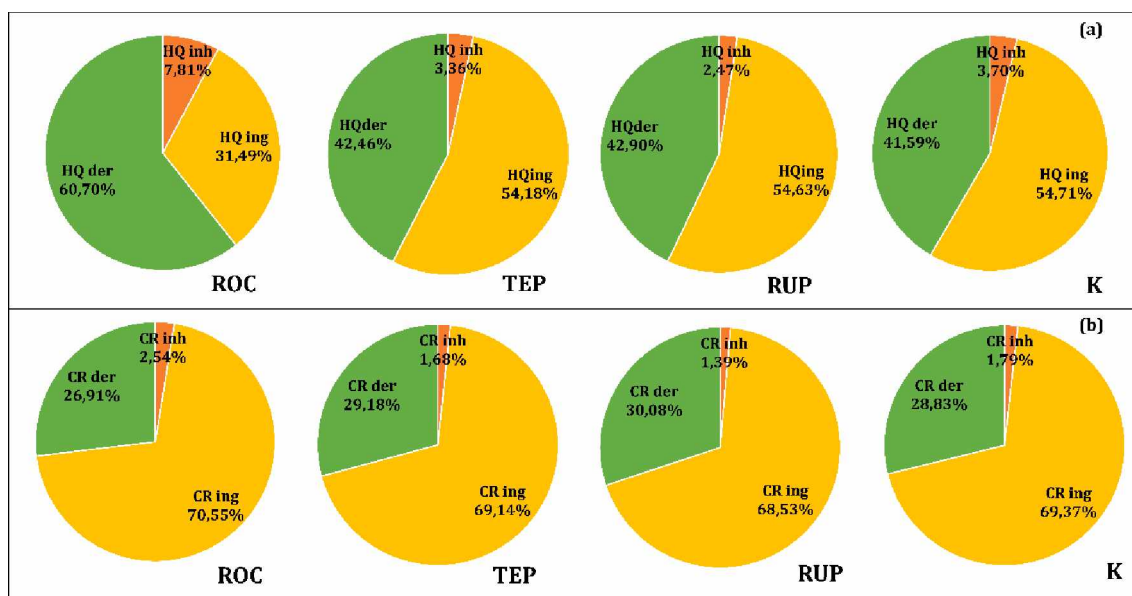
Pored toga, na kontrolnom lokalitetu,  $TCR$  vrijednosti su bile ispod prihvatljivog opsega za sve elemente osim Cr, kako za djecu ( $6,82\text{E}-04$ ), tako i za odrasle ( $3,96\text{E}-04$ ). Iako je  $TCR$  vrijednost za Cr iznad dozvoljenih limita na kontrolnom lokalitetu, uočava se njena znatno niža vrijednost u poređenju sa ostalim lokalitetima, na osnovu čega se može zaključiti da su odrasli i djeca na ovom lokalitetu izloženi značajno nižem kancerogenom riziku.

Tabela 25. Rezultati nekancerogenog i kancerogenog rizika izloženosti teškim metalima iz poljoprivrednog zemljišta (vrijednosti HI > 1 i TCR > 1,00E-04 su podebljane).

Lokalitet	Element	HI		TCR	
		Djeca	Odrasli	Djeca	Odrasli
ROC	As	<b>2,28E+00</b>	4,87E-01	<b>2,79E-03</b>	<b>5,95E-04</b>
	Hg	1,65E-01	3,41E-02		
	Pb	<b>1,28E+01</b>	<b>2,65E+00</b>	<b>3,06E-04</b>	6,32E-05
	Cd	<b>1,99E+00</b>	4,12E-01	<b>1,38E-04</b>	2,85E-05
	Cu	1,17E-01	2,43E-02		
	Zn	1,21E-01	2,50E-02		
	Cr	<b>9,60E+00</b>	<b>1,98E+00</b>	<b>1,15E-02</b>	<b>2,38E-03</b>
TEP	As	<b>1,29E+00</b>	2,75E-01	<b>1,58E-03</b>	<b>3,37E-04</b>
	Hg	3,53E-02	7,28E-03		
	Pb	6,56E-01	1,35E-01	1,56E-05	3,23E-06
	Cd	<b>1,19E+00</b>	2,45E-01	8,21E-05	1,70E-05
	Cu	4,95E-02	1,02E-02		
	Zn	2,20E-02	4,53E-03		
	Cr	<b>1,04E+01</b>	<b>2,14E+00</b>	<b>1,25E-02</b>	<b>2,58E-03</b>
RUP	As	<b>1,15E+00</b>	2,46E-01	<b>1,41E-03</b>	<b>2,69E-04</b>
	Hg	1,54E-01	3,17E-02		
	Pb	7,29E-01	1,51E-01	1,73E-05	3,58E-06
	Cd	<b>2,12E+00</b>	4,37E-01	<b>1,46E-04</b>	3,01E-05
	Cu	5,42E-02	1,12E-02		
	Zn	2,22E-02	4,58E-03		
	Cr	<b>1,50E+01</b>	<b>3,11E+00</b>	<b>1,80E-02</b>	<b>3,72E-03</b>
K	As	7,46E-01	1,08E-01	7,82E-05	4,54E-05
	Hg	3,32E-02	4,83E-03		
	Pb	3,42E-01	4,96E-02	6,99E-07	4,06E-07
	Cd	4,93E-01	7,15E-02	2,92E-06	1,70E-06
	Cu	3,01E-02	4,36E-03		
	Zn	1,20E-02	1,74E-03		
	Cr	<b>6,62E+00</b>	9,61E-01	<b>6,82E-04</b>	<b>3,96E-04</b>

Kao i u prethodnom slučaju, doprinos različitih puteva unosa kancerogenom zdravstvenom riziku bio je identičan za djecu i odrasle. Rezultati predstavljeni na Slici 18 (b) pokazuju da je zdravstveni rizik koji predstavljaju kancerogeni teški metali putem gutanja za sva ispitivana područja imao najveći doprinos od 70,55 %,

69,14 %, 68,53 % i 63,37 % za ROC, TEP, RUP i K oblast, respektivno. Njega prati dermalni kontakt sa doprinosom oko 30 % i mali doprinos inhalacije od 1,3 % od 2,6 %.



Slika 18. (a) Doprinos puteva izloženosti nekancerogenom zdravstvenom riziku izražen kroz doprinos koeficijenta opasnosti HQ<sub>i</sub> u oblastima istraživanja; (b) Doprinos puteva izloženosti kancerogenom zdravstvenom riziku izražen kao doprinos kancerogenog rizika CR<sub>i</sub> ukupnom riziku TCR u oblastima istraživanja.

## 20. Sadržaj teških metala u odabranim vrstama voća i povrća

Rezultati deskriptivne statistike sadržaja metala u jestivim dijelovima voća i povrća dati su u Tabelama 26 i 27. Izuzimajući Cu i Zn, sadržaj teških metala (As, Hg, Pb, Cd, Cr) bio je ispod granice detekcije instrumenata. Stoga je razmatran samo sadržaj Cu i Zn u ispitivanim uzorcima.

Najviša srednja vrijednost koncentracije Cu zabilježena je u uzorcima spanaća na lokalitetu RUP ( $2,96 \pm 0,121 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Srednje koncentracije Cu na lokalitetu ROC rangirane su u opadajućem redosljedu: spanać > jabuka > zelena salata > krompir > cvekla > šargarepa > crni luk. Lokalitet TEP pokazuje neznatne razlike po redosljedu opadanja koncentracija Cu u biljnim organima: zelena salata > spanać > krompir > cvekla > crni luk >

šargarepa > jabuka. Veoma slični su i redosljedi usvajanja Cu na lokalitetu RUP: spanać > zelena salata > cvekla > krompir > crni luk > šargarepa > jabuka. Ukoliko se posmatra sadržaj Cu u biljnim organima po lokalitetima uočava se da je najniži u kontrolnim lokalitetima (spanać > zelena salata > krompir > šargarepa > jabuka > cvekla > crni luk), dok se na ostalim lokalitetima ne primjećuje rast koncentracije Cu po modelu u zavisnosti od lokaliteta. Još jedna povezanost koja može da se uoči, jeste da zeleno povrće (spanać i zelena salata) ima sposobnost većeg usvajanja Cu, zatim korjenasto povrće (krompir, cvekla, šargarepa, crni luk) i na kraju plodovi voća (jabuka).

Kada je sadržaj Zn u pitanju, prije svega, uočavaju se više koncentracije u svim biljnim vrstama na lokalitetu ROC u odnosu na ostale lokalitete. Ipak koncentracije Zn u biljnim vrstama na ovom lokalitetu rangiraju se u opadajućem nizu: spanać > cvekla > zelena salata > crni luk > šargarepa > krompir > jabuka. U ovom slučaju, kao i na lokalitetu RUP uočena je najviša srednja koncentracija Zn u spanaću ( $13,21 \pm 3,32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i  $5,31 \pm 1,14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respektivno). Na lokalitetu TEP najviša srednja koncentracija Zn bila je u uzorcima zelene salate ( $5,76 \pm 0,209 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), dok je u kontrolnim uzorcima najviša koncentracija, takođe primijećena u uzorcima zelene salate i iznosila je  $4,17 \pm 1,01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

U slučaju sadržaja Zn u ispitivanim biljkama uočeno je da se može rangirati u opadajućem nizu: zeleno povrće > korjenasto povrće > voće.

Na kraju, može se primijetiti da je srednja vrijednost koncentracija Zn na svim lokalitetima viša od srednje vrijednosti koncentracije Cu za sve biljne vrste.

Tabela 26. Deskriptivna statistika sadržaja Cu ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  svježe mase) u analiziranim biljnim organima na različitim lokalitetima

Element		Cu						
Lokalitet	Parametar	Jabuka	Krompir	Cvekla	Crni luk	Šargarepa	Zelena salata	Spanać
		<i>M. domestica</i>	<i>S. tuberosum</i>	<i>B. vulgaris</i>	<i>A. cepa</i>	<i>D. carota</i>	<i>L. sativa</i>	<i>S. oleracea</i>
ROC	Sr. vrijednost $\pm$ SD	1,38 $\pm$ 0,073	1,27 $\pm$ 0,197	1,04 $\pm$ 0,212	0,489 $\pm$ 0,052	0,623 $\pm$ 0,172	1,37 $\pm$ 0,111	2,06 $\pm$ 0,828
	Maksimum	2,32	1,88	1,22	0,616	0,895	1,47	3,62
	Minimum	0,633	0,941	0,72	0,368	0,429	1,21	1,12
	Medijana	1,29	1,12	1,16	0,486	0,578	1,36	1,73
TEP	Sr. vrijednost $\pm$ SD	0,410 $\pm$ 0,032	1,06 $\pm$ 0,236	1,03 $\pm$ 0,172	0,617 $\pm$ 0,047	0,542 $\pm$ 0,048	1,80 $\pm$ 0,041	1,74 $\pm$ 0,504
	Maksimum	1,49	1,54	2,11	1,59	1,30	2,44	2,26
	Minimum	0,115	0,610	0,49	0,236	0,236	1,24	1,18
	Medijana	0,326	1,02	1,01	0,547	0,480	1,76	1,68
RUP	Sr. vrijednost $\pm$ SD	0,429 $\pm$ 0,023	1,25 $\pm$ 0,221	1,15 $\pm$ 0,237	0,528 $\pm$ 0,039	0,514 $\pm$ 0,082	1,53 $\pm$ 0,169	2,96 $\pm$ 0,121
	Maksimum	0,753	2,15	2,28	0,754	0,600	1,73	3,05
	Minimum	0,152	0,820	0,708	0,363	0,384	1,22	2,88
	Medijana	0,419	1,09	1,04	0,499	0,545	1,57	2,96
K	Sr. vrijednost $\pm$ SD	0,486 $\pm$ 0,157	0,596 $\pm$ 0,061	0,251 $\pm$ 0,019	0,047 $\pm$ 0,04	0,527 $\pm$ 0,065	1,12 $\pm$ 0,089	1,34 $\pm$ 0,199
	Maksimum	0,650	0,691	0,593	0,062	0,739	1,20	1,46
	Minimum	0,181	0,510	0,168	0,037	0,337	1,01	1,11
	Medijana	0,516	0,601	0,227	0,044	0,542	1,13	1,45

Tabela 27. Deskriptivna statistika sadržaja Zn ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  svježe mase) u analiziranim biljnim organima na različitim lokalitetima

Element		Zn						
Lokalitet	Parametar	Jabuka	Krompir	Cvekla	Crni luk	Šargarepa	Zelena salata	Spanać
		<i>M. domestica</i>	<i>S. tuberosum</i>	<i>B. vulgaris</i>	<i>A. cepa</i>	<i>D. carota</i>	<i>L. sativa</i>	<i>S. oleracea</i>
ROC	Sr. vrijednost $\pm$ SD	1,95 $\pm$ 0,087	2,61 $\pm$ 0,247	6,03 $\pm$ 1,03	3,40 $\pm$ 0,39	2,97 $\pm$ 0,562	4,34 $\pm$ 0,992	13,21 $\pm$ 3,32
	Maksimum	4,64	3,31	8,22	4,38	3,93	7,79	15,25
	Minimum	0,323	2,24	3,13	2,47	1,21	2,86	8,11
	Medijana	1,57	2,44	6,78	3,39	2,95	3,96	7,03
TEP	Sr. vrijednost $\pm$ SD	0,484 $\pm$ 0,063	2,14 $\pm$ 0,429	2,90 $\pm$ 0,301	1,87 $\pm$ 0,427	1,66 $\pm$ 0,209	5,76 $\pm$ 1,04	5,21 $\pm$ 1,65
	Maksimum	1,17	3,34	4,55	3,81	3,41	8,21	7,83
	Minimum	0,229	1,47	1,34	1,17	1,12	3,13	4,03
	Medijana	0,381	1,90	2,76	1,69	1,51	5,35	4,28
RUP	Sr. vrijednost $\pm$ SD	0,542 $\pm$ 0,033	2,76 $\pm$ 0,399	3,98 $\pm$ 0,643	1,89 $\pm$ 0,303	1,28 $\pm$ 0,251	4,07 $\pm$ 1,13	5,31 $\pm$ 1,14
	Maksimum	1,16	4,93	7,86	2,61	1,55	5,27	6,12
	Minimum	0,276	1,57	2,22	1,36	0,797	2,57	4,50
	Medijana	0,440	2,64	3,92	1,86	1,30	4,18	5,31
K	Sr. vrijednost $\pm$ SD	0,427 $\pm$ 0,194	0,895 $\pm$ 0,055	1,26 $\pm$ 0,366	0,697 $\pm$ 0,057	1,77 $\pm$ 0,380	4,17 $\pm$ 1,01	4,06 $\pm$ 0,365
	Maksimum	0,743	1,6	1,99	0,953	2,53	5,37	4,34
	Minimum	0,241	0,633	0,543	0,439	1,52	2,95	3,64
	Medijana	0,354	0,856	1,13	0,700	1,63	4,18	4,20



### **20.1. Prikaz nivoa usvajanja teških metala kroz biokoncentracioni faktor (BCF)**

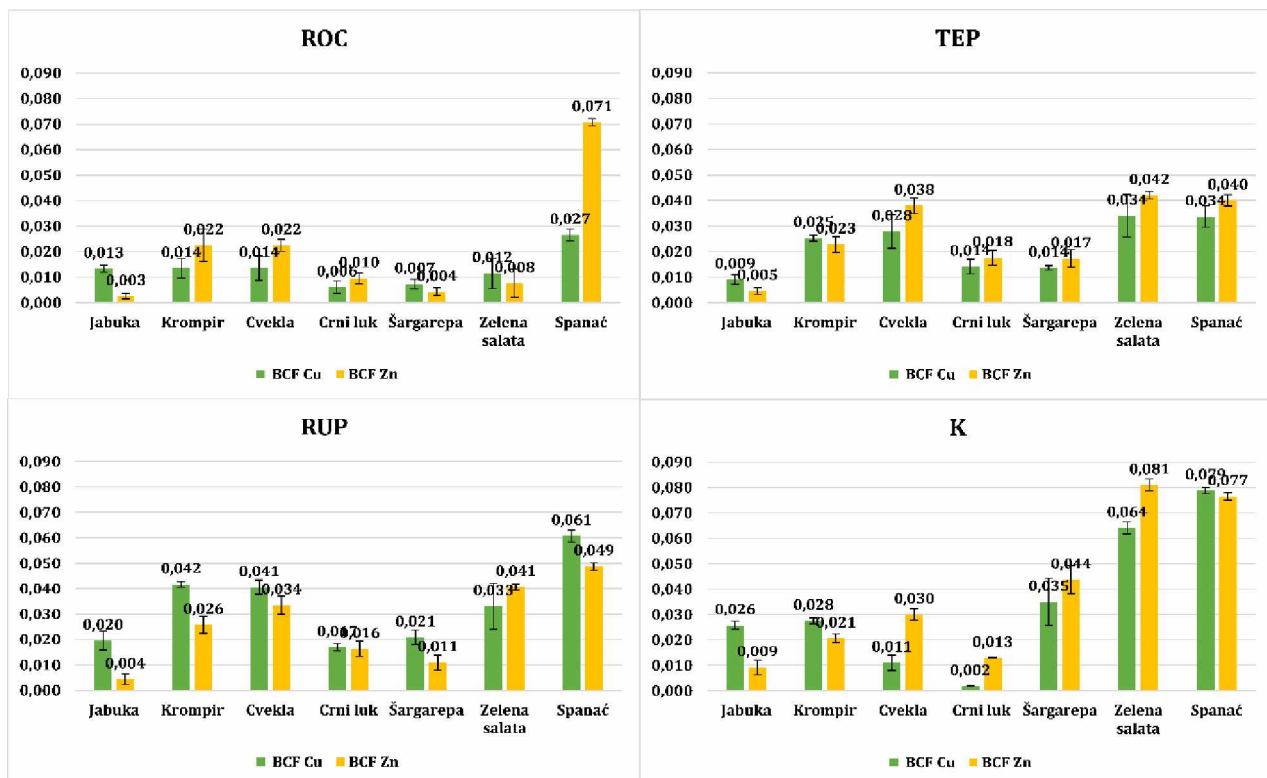
Kako bi se dobio bolji uvid u problem zagađenja zemljišta u opštini Pljevlja, bilo je neophodno izračunati koje koncentracije teških metala, koje se nalaze u zemljištu bivaju usvojene od strane biljaka. Rezultati ovakve analize prikazani su kroz *BCF*, pri čemu se *BCF* odnosi na usvajanje metala od strane ploda jabuke, korijena krompira, cvekle, šargarepe i crnog luka i, na kraju, lista zelene salate i spanaća. Pošto je sadržaj As, Hg, Pb, Cd, Cr bio ispod limita detekcije instrumenata, *BCF* vrijednosti su prikazane samo za Cu i Zn (Slika 19).

Na osnovu prikazanih *BCF* vrijednosti može se konstatovati da je bioakumulacija Cu i Zn u svim biljnim organima niska, s obzirom na to da je srednja vrijednost *BCF* < 1. Međutim, na lokalitetu ROC uočava se najviša bioakumulacija metala u listu spanaća (Cu-0,027±0,002, Zn-0,071±0,001). Na lokalitetu TEP, ponovo se uočava najviše usvajanje metala od strane listova zelene salate i spanaća, dok je najniže usvajanje uočeno u plodu jabuke.

Lokalitet RUP se razlikuje jedino po tome što je usvajanje Cu na ovom lokalitetu više od usvajanja Zn (osim u slučaju zelene salate). Ponovo spanać ima najviši stepen bioakumulacije Cu (0,061±0,002) i Zn (0,049±0,001).

Kontrolni lokalitet ima najviše odstupanje bioakumulacije Zn i Cu u poređenju sa ostalim lokalitetima. Ovdje se uočavaju najviši *BCF* kod uzoraka zelene salate, kako za Cu (0,064±0,002), tako i za Zn (0,081±0,002), spanaća (Cu 0,079±0,001; Zn 0,077±0,001) i šargarepe, gdje je *BCF* za Zn (0,044±0,005) bio viši nego za Cu (0,035±0,009). Na kontrolnom lokalitetu najniži *BCF* uočen je u lukovicama crnog luka.

Sumarno, može se uočiti da zeleno povrće (spanać i zelena salata) imaju najvišu sposobnost usvajanja Cu i Zn, zatim korjenasto povrće (krompir, cvekla, šargarepa i crni luk), dok se najniži *BCF* uočava kod plodova voća (jabuka).



Slika 19. Grafički prikaz BCF (Cu, Zn) TM na ispitivanim lokalitetima za sve ispitivane biljne vrste.

## 21. Procjena zdravstvenog rizika usljed konzumiranja biljnih kultura gajenih na teritoriji opštine Pljevlja

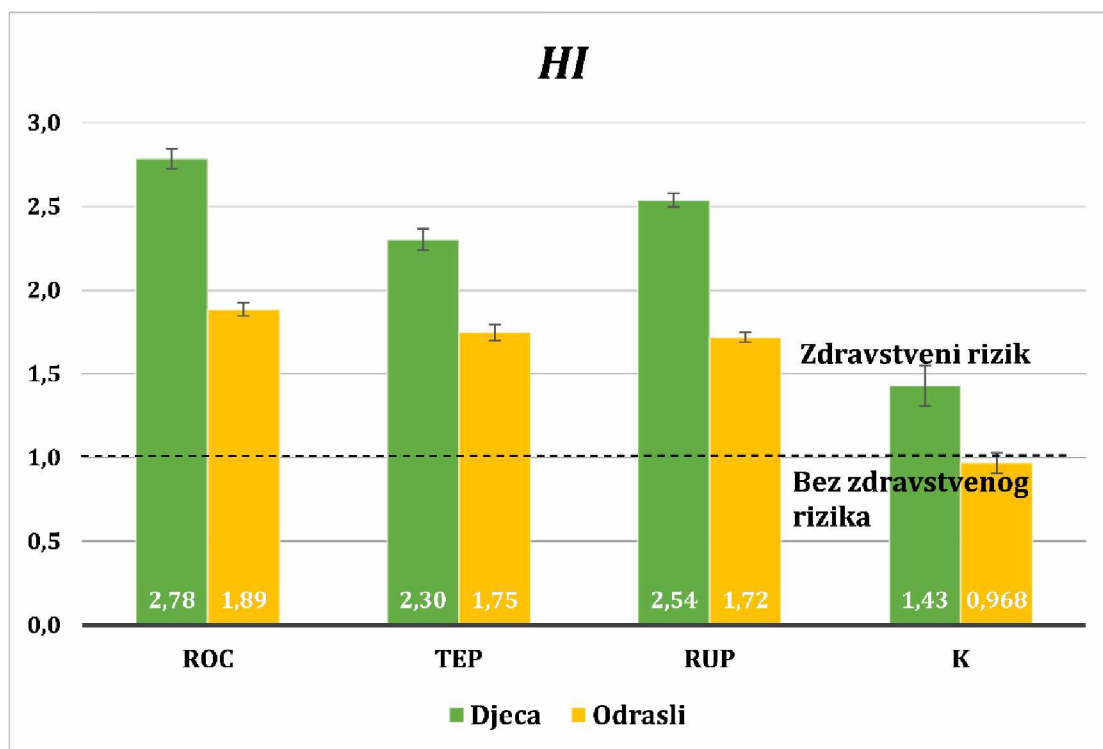
Procjena zdravstvenog rizika unosa biljnih vrsta bazirana je na procjeni nekancerogenog rizika, s obzirom da su Zn i Cu esencijalni elementi i ne klasifikuju se kao potencijalno kancerogeni.

### 21.1. Procjena nekancerogenog zdravstvenog rizika unosa biljnih vrsta

Kako bi se procijenio nekancerogeni rizik uslovljen konzumiranjem voća i povrća u opštini Pljevlja izračunati su procijenjeni dnevni unos (*EDI*), ciljani koeficijent opasnosti (*THQ*), ukupni koeficijent opasnosti (*TTHQ*) i indeks opasnosti (*HI*) koji su dati u Prilogu G i Slici 16. Poređenjem svih biljnih vrsta i lokaliteta na kojima su gajene, uočava se da je *EDI* viši za Zn nego za Cu na svim lokalitetima. Generalno, *EDI* za dječiji uzrast je viši nego za odrasle. Na svim lokalitetima, najviši

unos teških metala uočen je konzumacijom spanaća, cvekle i zelene salate. Međutim, procijenjeni *EDI* za Cu i Zn bili su ispod prihvatljivih *RfD<sub>ing</sub>* (Cu 0,040; Zn 0,300) vrijednosti koje predstavljaju maksimalnu dnevnu dozu pojedinačnog metala (Tabela 19).

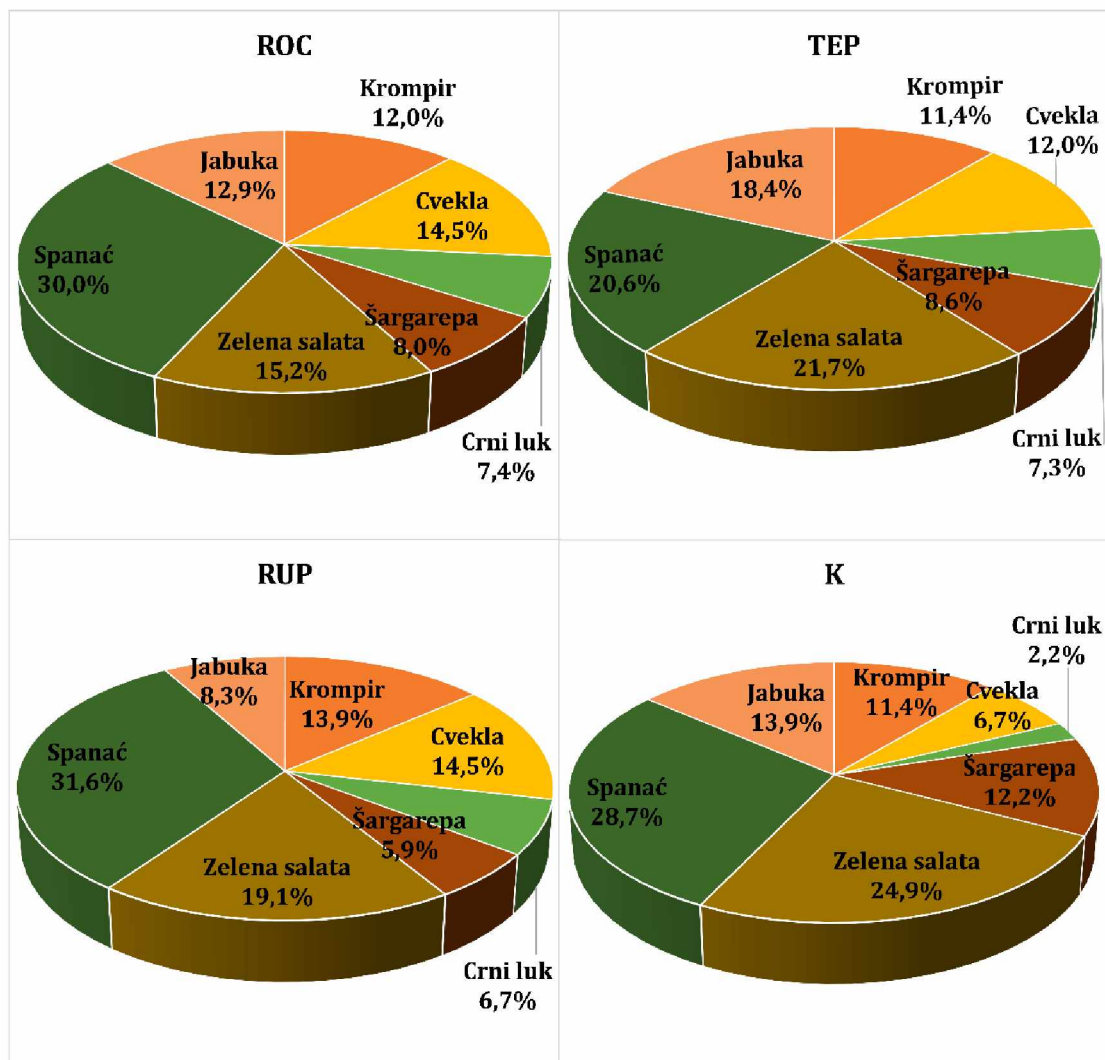
Takođe, primijećeno je da su vrijednosti *THQ* na svim lokalitetima i za sve biljne vrste manje od jedan. Ovakav podatak ukazuje da stanovnici sva četiri ispitivana lokaliteta (tri lokaliteta u blizini izvora zagađenja i kontrolni lokalitet) u opštini Pljevlja nisu suočeni sa zdravstvenim rizikom kroz unos pojedinačnih metala Cu i Zn konzumiranjem voća i povrća. Takođe, nije uočen ni kumulativni/ukupni koeficijent opasnosti (*TTHQ*) kao posljedica kombinovanog nekancerogenog zdravstvenog rizika Cu i Zn, s obzirom da su njegove vrijednosti na svim lokalitetima i kod svih biljnih vrsta manji od jedan. Jedino su *TTHQ* vrijednosti za spanać na lokalitetima ROC i RUP za djecu bile približne maksimalno dozvoljenoj vrijednosti 0,836 i 0,801, respektivno.



Slika 20. Vrijednosti indeksa opasnosti (HI) u istraživanim biljnim vrstama.

Rezultati *HI* vrijednosti (Slika 21) pokazuju da je zdravstveni rizik unosa Zn i Cu putem konzumiranja voća i povrća, na teritoriji opštine Pljevlja, mnogo izraženiji za djecu nego za odrasle. Takođe, može se uočiti da lokaliteti izloženi izvorima zagađenja imaju mnogo više vrijednosti *HI* nego kontrolni lokalitet. Ipak, mora se ukazati na to da konzumiranje ispitivanih vrsta voća i povrća nosi određeni zdravstveni rizik, s obzirom da su *HI* > 1 na sva četiri lokaliteta, sa izuzetkom kontrolnog lokaliteta kada je *HI* za odrasle u pitanju. Najveći nekancerogeni zdravstveni rizik nosi lokalitet ROC (djeca  $2,78 \pm 0,060$ ; odrasli  $1,89 \pm 0,039$ ), zatim RUP gdje je *HI* za djecu iznosio  $2,54 \pm 0,065$ , a  $1,71 \pm 0,028$  za odrasle. Nešto niže vrijednosti *HI* uočene su na lokalitetu TEP i za djecu i za odrasle ( $2,30 \pm 0,065$  i  $1,75 \pm 0,047$ , respektivno).

Na kraju, i voće i povrće gajeno na kontrolnom lokalitetu pokazuje određeni zdravstveni rizik kada je konzumacija u dječijem uzrastu u pitanju, jer je *HI* iznosio  $1,43 \pm 0,121$ . Samo voće i povrće gajeno na kontrolnom lokalitetu ne nosi zdravstveni rizik unosa Cu i Zn kroz konzumaciju gajenih biljnih vrsta od strane odraslih, s obzirom na to da je *HI* iznosio  $0,968 \pm 0,062$ . Međutim, ukoliko se uračuna mjerna nesigurnost, mora se konstatovati da i za odrasle konzumiranje izabranih biljnih vrsta može dovesti do minimalnog nekancerogenog rizika.



Slika 21. Doprinosi pojedinačnih biljnih vrsta ukupnom indeksu opasnosti (HI).

Pošto su za populaciju odraslih vrijednosti  $HI > 1$  za sve lokalitete, izuzev kontrole, bilo je važno ustanoviti koja vrsta najviše doprinosi nekancerogenom zdravstvenom riziku (Slika 20). Uočeno je da spanać i zelena salata najviše doprinose ukupnom indeksu opasnosti sa oko 50 % učešća, dok je doprinos ostalih vrsta (naročito crnog luka) značajno niži. Iz navedenog se takođe primjećuje da neke biljke, kao što je crni luk i cvekla, dosta veći doprinos daju ukupnom zagađenju na lokalitetima izloženim zagađenju, u poređenju sa kontrolnim lokalitetom. Takođe, na lokalitetu TEP uočava se znatno veći doprinos konzumiranja jabuka ukupnom indeksu opasnosti (18,4%).

## 22. Rezultati statističke analize

### 22.1. *Pirsonova korelaciona analiza*

Jedna od najčešće upotrijebljivanih metoda identifikacije veze između teških metala i izvora istih jeste Pirsonov koeficijent korelacije. Rezultati ove statističke metode podijeljeni su u četiri segmenta prema izvorima zagađenja (tri izvora zagađenja i kontrola) i prikazani u Tabeli 28.

U uzorcima lokaliteta ROC uočena je značajna pozitivna korelacija ( $p < 0,01$ ) između Zn i Pb  $r(8)=0,908$ ;  $p=0,002$ , zbog čega se sa velikom vjerovatnoćom može konstatovati da potiču iz istog izvora. Ovi podaci pokazuju da je rudnik olova i cinka glavni izvor zagađenja zemljišta. Takođe, postoji značajna pozitivna korelacija ( $p < 0,05$ ) između Zn i Cu  $r(8)=0,748$ ;  $p=0,033$  kao i Pb i Cu  $r(8)=0,685$ ;  $p=0,031$ .

U uzorcima lokaliteta TEP, značajna pozitivna korelacija Pb uočena je sa Zn  $r(23)=0,748$ ;  $p < 0,001$ , i sa Cu  $r(23)=0,745$ ;  $p < 0,001$ . Cink, takođe, pokazuje jaku pozitivnu korelaciju sa Cu  $r(23)=0,862$ ;  $p < 0,001$ , dok Cr pokazuje snažnu pozitivnu korelaciju sa Cd  $r(23)=0,770$ ;  $p < 0,001$ . Neke pozitivne korelacije pri  $p < 0,05$  uočene su između Cr i Cu  $r(23)=0,519$ ;  $p=0,011$ , Cr i Zn  $r(23)=0,505$ ;  $p=0,014$ . U ovoj ispitivanoj zoni Pb, Zn i Cu imali su značajno niže koncentracije nego u uzorcima ROC.

Na lokalitetu RUP, značajna pozitivna korelacija uočena je između Cr i Pb  $r(12)=0,806$ ;  $p=0,003$ .

Kontrolni lokalitet ne pokazuje korelacije sa nivoom značajnosti  $p < 0,05$ , međutim uočene su pozitivne korelacije između As i Zn  $r(7)=0,869$ ;  $p=0,011$  i između Pb i Cr  $r(7)=0,846$ ;  $p=0,016$ .

Tabela 28. Matrica Pirsonovih korelacionih koeficijenata koncentracija TM u zemljištu u zavisnosti od izvora zagađenja.

ROC							
	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr
As	1						
Hg	0,454	1					
Pb	0,353	-0,204	1				
Cd	0,283	0,501	0,337	1			
Cu	0,198	-0,098	<b>0,685*</b>	0,611	1		
Zn	0,534	-0,132	<b>0,908**</b>	0,249	<b>0,748*</b>	1	
Cr	-0,145	0,464	0,258	0,569	0,143	0,048	1

TEP							
	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr
As	1						
Hg	-0,326	1					
Pb	-0,031	0,384	1				
Cd	0,410	-0,231	0,106	1			
Cu	0,160	0,198	<b>0,745**</b>	0,391	1		
Zn	0,087	0,275	<b>0,748**</b>	0,298	<b>0,862**</b>	1	
Cr	0,327	-0,010	0,238	<b>0,770**</b>	<b>0,519*</b>	<b>0,505*</b>	1

RUP							
	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr
As	1						
Hg	-0,019	1					
Pb	0,153	0,358	1				
Cd	0,180	0,124	<b>0,632*</b>	1			
Cu	-0,135	0,287	0,091	-0,234	1		
Zn	0,149	0,324	0,585	0,462	0,555	1	
Cr	0,373	0,107	<b>0,806**</b>	0,510	0,109	<b>0,705*</b>	1

Kontrola							
	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr
As	1						
Hg	0,504	1					
Pb	0,454	0,386	1				
Cd	-0,120	0,699	0,049	1			
Cu	0,048	-0,244	0,430	-0,228	1		
Zn	<b>0,869*</b>	0,238	0,353	-0,256	0,241	1	
Cr	0,451	0,245	<b>0,846*</b>	-0,176	0,684	0,341	1

\*\*Korelacije sa nivoom značajnosti <0,01

\*Korelacije sa nivoom značajnosti <0,05

## 22.2. Analiza glavnih komponenti (PCA)

Metodom analize glavnih komponenti (u daljem tekstu PCA) identifikovani su potencijalni izvori teških metala. PCA izvedena je primjenom Varimaks rotacije i Kajzerovog kriterijuma (karakteristične ajgen vrijednosti sa značajnošću > 1), pri čemu se podrazumijevaju faktori opterećenja  $\geq 0,40$ , dok se faktori opterećenja koji prelaze 0,75, smaraju značajnim i obilježeni su u Tabeli 29. Ovom analizom izdvojene su dvije komponente, sa ajgen vrijednostima > 1, koje opisuju 72,40 % (ROC), 73,34 % (TEP), 66,11 % (RUP) i 71,41 % (K) kumulativnih varijansi.

Tabela 29. Analiza glavnih komponenti za TM u poljoprivrednom zemljištu sa ispitivanih područja u opštini Pljevlja (vrijednosti sa visokim opterećenjem su podebljane)-

Lokacija	ROC		TEP		RUP		K	
Komponenta	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2
<b>Ajgen vrijednosti</b>	3,30	1,77	3,23	1,91	3,11	1,53	3,09	1,91
<b>Varijansa (%)</b>	47,07	25,33	46,07	27,27	44,29	21,82	44,09	27,32
<b>Kumulativna varijansa (%)</b>	47,07	72,40	46,07	73,34	44,29	66,11	44,09	71,41
<b>Zn</b>	<b>0,972</b>		<b>0,904</b>		0,571	0,654	0,737	
<b>Cu</b>	<b>0,890</b>		<b>0,874</b>			<b>0,901</b>	0,528	-0,594
<b>As</b>	0,621			0,728	0,509		<b>0,794</b>	0,219
<b>Cr</b>		<b>0,878</b>	0,427	0,711	<b>0,862</b>		<b>0,865</b>	-0,237
<b>Pb</b>	0,510	<b>0,798</b>	<b>0,893</b>		<b>0,821</b>		<b>0,832</b>	
<b>Cd</b>	0,607	<b>0,763</b>		0,711	<b>0,821</b>		-0,117	<b>0,837</b>
<b>Hg</b>		<b>0,756</b>	0,552	0,569		0,606	0,422	<b>0,868</b>

Za lokalitet ROC Slika 22 (a) PC1 objašnjava 47,07 % kumulativne varijanse i uočava se visok faktor opterećenja Zn i Cu, čime se implicira da potiču iz istog izvora. Ovakav rezultat je u korelaciji sa rezultatom dobijenim Pirsonovom korelacionom analizom. PC2 objašnjava 25,33 % kumulativne varijanse, pri čemu je visok faktor opterećenja metalima Cr, Pb, Cd i Hg, iako su koncentracije Hg i Cr na ovom lokalitetu bile su ispod referentnih pozadinskih vrijednosti u Zemljinoj kori.

Za ispitivano područje TEP, PC1 i PC2 objašnjavaju 44,07 % i 27,27 % varijanse. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 29 i na Slici 22 (b). PC1 karakteriše

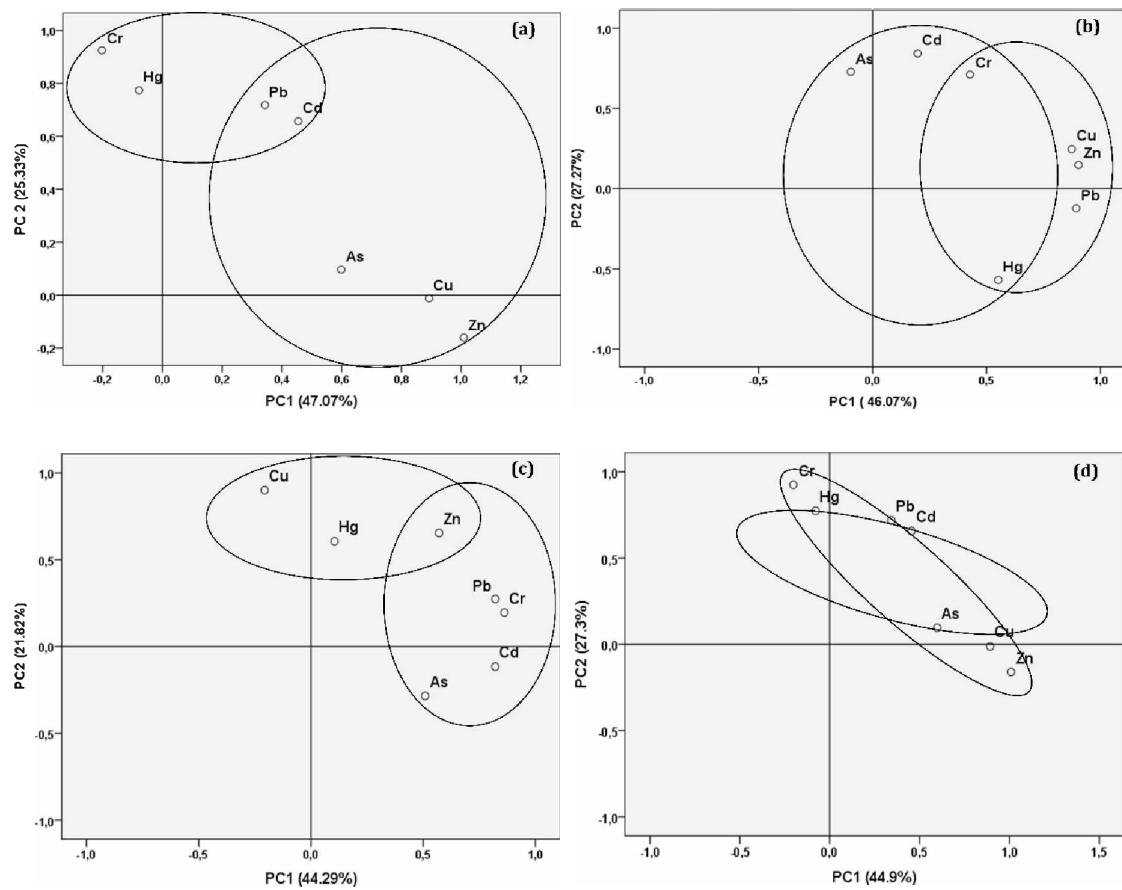


visoko opterećenje Zn, Cu, Pb, dok je PC2 komponenta visoko je opterećena As, Cr i Cd (0,728, 0,711 i 0,711 respektivno).

Rezultati PCA za područje RUP dati su, takođe u Tabeli 29 i na Slici 22 (c). Dvije izdvojene komponente objašnjavaju 66,11 % kumulativne varijanse. PC1 čini 44,29 % varijanse i visoko je opterećena Cr, Pb i Cd, dok PC2 čini 21,82 % varijanse i karakteriše ga visoko opterećenje Cu.

Rezultati PCA analize kontrolnih uzoraka, gdje su koncentracije svih analiziranih metala bile ispod MDK vrijednosti, ali i ispod pozadinskih vrijednosti u Zemljinoj kori (osim Cd) pokazuju dominantne dvije komponente (Tabela 29, Slika 22 (d)), PC1 sa doprinosom varijansi 44,05 % i PC2 sa 27,32 % doprinosa varijansi. PC1 opisuju faktori opterećenja As, Cr i Pb. Sa druge strane, u PC2 dominantni faktori opterećenja su za Cd i Hg.

Prisustvo negativnih vrijednosti faktora opterećenja, u ovom slučaju, ukazuje na to da se glavni izvor ovih metala razlikuje od izvora ostavih metala, pa se smatra da su oni geohemijskog porijekla. Ipak, kako su vrijednosti faktora opterećenja za ove metale niske, ovakva tvrdnja se ne može izvesti sa velikom sigurnošću.



Slika 22. PCA analiza predstavljena dvodimenzionalnim grafikom: (a) RCU; (b) TEP; (c) RUP; (d) K.



Kroz analizu sadržaja teških metala u poljoprivrednom zemljištu (Tabela 20) i poređenje dobijenih vrijednosti sa ustanovljenim standardima kvaliteta zemljišta (Tabela 2) uočeno je da su na lokalitetu ROC tri analizirana elementa (Pb, Cd, Zn) premašila maksimalno dozvoljene vrijednosti ustanovljene crnogorskim Pravilnikom o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i metodama za njihovo ispitivanje. Navedeni parametri prekoračuju i pozadinske vrijednosti metala u Zemljinoj kori ( $C_{ri}$ ) zajedno sa Cu i As. Među analiziranim parametrima srednje vrijednosti koncentracija Pb i Zn su iznad maksimalno dozvoljenih vrijednosti za poljoprivredna zemljišta (18/97, 1997; Kabata-Pendias, 2010; Taylor, 1964), što potencijalno može klasifikovati ovaj lokalitet kao kontaminirano poljoprivredno zemljište teškim metalima. Ovakvi rezultati idu u prilog prethodnim istraživanjima (Wu i sar., 2018) gdje su srednje vrijednosti teških metala ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) u poljoprivrednom zemljištu bile istog reda veličina i iznosile: As-25,0; Hg-0,370; Pb-512,0; Cd-9,07; Cu-239,0; Zn-1761,0 i Cr-88,7.

Na lokalitetu TEP srednja vrijednost koncentracije Pb premašuje MDK i  $C_{ri}$ , dok su koncentracije Cd, Zn i Cu bile neznatno preko vrijednosti  $C_{ri}$ . Ovdje se može konstatovati da su srednje vrijednosti svih analiziranih metala u okviru MDK vrijednosti za poljoprivredna zemljišta. Ovi rezultati se razlikuju u odnosu na prethodno sprovedene studije (Linnik i sar., 2020), gdje se u poljoprivrednom zemljištu u blizini termoelektrane koja koristi ugalj kao izvor energije ukazuje na visoko obogaćenje zemljišta Pb, Zn i Cu. Sa druge strane, srednje vrijednosti koncentracija Pb, Cd, Cu i Zn u zemljištu u okolini TE Nikola Tesla u Obrenovcu (Srbija) bile su veoma slične vrijednostima dobijenim u ovom radu, sa izuzetkom As, čije su vrijednosti bile niže nego u okolini TEP i Hg i Cr sa srednjim vrijednostima koncentracija višim nego u okolini TEP (Dragović i sar., 2013).

Lokalitet RUP je imao visok sadržaj Pb i Cd koji je bio iznad MDK i  $C_{ri}$  vrijednosti, dok su srednje vrijednosti Cu i Zn bile u opsegu MDK vrijednosti, ali više od pozadinskih vrijednosti u zemljinoj kori. Srednje vrijednosti svih analiziranih metala na ovom lokalitetu su bile u okviru dozvoljenih vrijednosti za poljoprivredna zemljišta. Ipak, postoji velika vjerovatnoća da se visoke koncentracije Cd mogu pripisati iskopavanju rude uglja iz površinskog kopa, budući da su visoke

koncentracije ovog elementa u blizini sličnog izvora zagađenja ranije uočene (Cao i sar., 2009).

Na kraju, može se konstatovati da su srednje vrijednosti svih analiziranih metala na lokalitetima ROC, TEP, RUP više od srednjih vrijednosti kontrolnog lokaliteta, čime se može konstatovati da izvori zagađenja imaju uticaj na porast sadržaja teških metala u poljoprivrednom zemljištu. U ovom slučaju, posebno se izdvajaju poljoprivredna zemljišta u blizini starog jalovišta rudnika olova i cinka, pošto su srednje vrijednosti Pb i Zn bile 15 puta više nego vrijednosti navedenih elemenata u kontrolnim uzorcima.

Neznatno više vrijednosti pH na lokalitetu ROC ukazuju da aktivnosti iskopavanja ruda Pb/Zn mogu da utiču na rast pH vrijednosti poljoprivrednog zemljišta, što je već prethodno objavljeno u sličnim uslovima izolovanja navedene rude (Liu i sar., 2020). Nasuprot ovim rezultatima, Wu i sar. (2018) su ustanovili da je pH poljoprivrednog zemljišta, čije su vrijednosti teških metala bile nešto više od vrijednosti do kojih se došlo u ovom istraživanju, znatno niža i iznosi 5,51.

Rezultati dobijeni određivanjem pH vrijednosti posebno su važni za lokalitet TEP s obzirom da se zbog izduvnih gasova koje proizvodi Termoelektrana Pljevlja, potencijalnog stvaranja kiselih kiša, očekuje zakiseljavanje poljoprivrednih zemljišta. Neutralan pH ukazuje da ne postoji veliki uticaj TEP na kiselost zemljišta na navedenoj lokaciji. Do sličnih rezultata došli su Turhan i sar., (2020).

Na kraju, neutralan pH poljoprivrednog zemljišta u saglasnosti je sa niskim koncentracijama analiziranih teških metala u biljnim vrstama, s obzirom da se metali najbolje usvajaju pri niskim pH vrijednostima. Tako se može zaključiti, sa osvrtom na prethodno objavljene studije, da bez obzira na izuzetno visoke koncentracije nekih teških metala u zemljištu, pH vrijednosti ne pogoduju njihovom usvajanju od strane biljaka (McBride, 2002; Zhao i sar., 2012; Zhao i sar., 2009).

Na osnovu rezultata dobijenih određivanjem vrijednosti  $I_{Geo}$ ,  $C_f$ ,  $PLI$ ,  $E_r$ ,  $RI$  poljoprivredna zemljišta u opštini Pljevlja klasifikovana su u sljedeće kategorije (Tabela 30):

1. ROC lokalitet spada u kategoriju visoko zagađenih poljoprivrednih zemljišta. Zagađenje ovog lokaliteta zasniva se na visokim koncentracijama Pb, Cd i Zn. Na osnovu vrijednosti indeksa opterećenja zagađenjem, poljoprivredno zemljište u neposrednoj blizini starog jalovišta rudnika olova i cinka svrstava se u zagađena zemljišta. Kada je u pitanju procjena ekološkog rizika, zemljište je izloženo visokoj kontaminaciji Pb i Cd i na osnovu toga, predstavlja znatan ekološki rizik.

Na lokalitetu ROC vrijednosti pojedinačnih indeksa mogu se posložiti u opadajućem nizu:  $Pb > Cd > Zn > Cu > As > Hg > Cr$ , pri čemu se uočava koji element ima najviši doprinos indeksima koji opisuju zagađenje zemljišta teškim metalima. Ovi rezultati neznatno se razlikuju od prethodno objavljenih rezultata za istu vrstu rudnika (Wu i sar., 2018) gdje je doprinos ukupnom opterećenju zemljišta teškim metalima prikazan u opadajućem nizu:  $Pb > Zn > Cd > Hg > As > Cu > Cr$ . Dobijeni rezultati u skladu su sa drugim literaturnim podacima (Li i sar., 2006), gdje su Pb, Cd, Zn i Cu glavni zagađivači poljoprivrednih zemljišta u oblasti iskopavanja Pb/Zn. Na ovom lokalitetu uočava se značajno viša kontaminacija zemljišta uslovljena visokim koncentracijama Pb, Cd Zn i Cu u odnosu na rezultate koje su objavili Nikolaidis i saradnici (2010) za poljoprivredna zemljišta u okolini napuštenog rudnika Pb/Zn u Grčkoj.

2. Poljoprivredna zemljišta u okolini Termoelektrane Pljevlja na osnovu indeksa procjene kontaminacije  $I_{Geo}$  i  $C_f$  klasifikuju se u kategoriju umjereno zagađenih zemljišta sa znatnom kontaminacijom koja potiče od Cd. Na osnovu vrijednosti  $PLI$  ovo zemljište spada u nezagađena, međutim nalazi se na samoj granici između zagađenog i nezagađenog ( $0,828 \pm 0,284$ ). Kada je procjena ekološkog rizika u pitanju, rezultati  $E_r$  i  $RI$  pokazuju da postoji umjeren ekološki rizik koji vodi porijeklo od sadržaja Cd u poljoprivrednom zemljištu.

Ovi rezultati u skladu su sa prethodno objavljenima (Dragović i sar., 2013), gdje je uočen visok sadržaj Cd u zemljištu. Sa druge strane, neke države, kao što je Turska, ustanovile su znatno niži sadržaj Cd u zemljištu u okolini termoelektrane, dok je zemljište klasifikovano kao umjereno do visoko zagađeno na osnovu visokog sadržaja As (Özkul, 2016).

Tabela 30. Klasifikacija poljoprivrednog zemljišta opštine Pljevlja na osnovu indeksa procjene kontaminacije.

	ROC	TEP	RUP	K
$I_{Geo}$	Visoko do ekstremno zagađenje	Umjereno zagađenje	Umjereno do visoko zagađenje	Nezagađeno
$C_f$	Veoma visoka kontaminacija	Znatna kontaminacija	Veoma visoka kontaminacija	Umjerena kontaminacija
$PLI$	Zagađeno	Nezagađeno	Zagađeno	Nezagađeno
$E_r$	Visoka kontaminacija	Znatna kontaminacija	Visoka kontaminacija	Umjerena kontaminacija
$RI$	Znatan ekološki rizik	Umjeren ekološki rizik	Znatan ekološki rizik	Nizak ekološki rizik

3. Na lokalitetu Rudnika uglja Pljevlja, poljoprivredna zemljišta su označena kao zagađena na osnovu visokih vrijednosti  $I_{Geo}$  i  $C_f$  za Cd i Pb, pri čemu su vrijednosti ovih parametara za Cd bile znatno više nego za Pb (Tabele 22 i 23). Kada je ekološki rizik u pitanju, uočen je znatan ekološki rizik kao posljedica kontaminacije zemljišta Cd. Ovakvi rezultati odstupaju od prethodno objavljenih podataka (Weissmannová i sar., 2019), gdje je lokalitet sličnih karakteristika, na osnovu vrijednosti indeksa procjene kontaminacije svrstan u klasu umjereno zagađenih zemljišta na osnovu visokog sadržaja Pb.

4. Kako bi bilo moguće sa sigurnošću tvrditi da je kontaminacija sva tri prethodno opisana lokaliteta antropogenog porijekla, vršena je procjena kontaminacije poljoprivrednih zemljišta kontrolnog lokaliteta, gdje je uočeno da postoji određeni sadržaj Cd koji može svrstati kontrolni lokalitet u zemljišta umjerene kontaminacije, međutim,  $PLI$  i ukupan indeks ekološkog rizika pokazuju da je riječ o nezagađenom zemljištu sa niskim ekološkim rizikom.

Procjena zdravstvenog rizika izloženosti kontaminiranom zemljištu teškim metalima bazirana je na procjeni nekancerogenog (As, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr) i nekancerogenog (As, Pb, Cd, Cr) zdravstvenog rizika. Takođe, kroz ovaj rad je ustanovljeno koji putevi unosa najviše doprinose rizicima po zdravlje za djecu i za odrasle.

Na sva četiri ispitivana lokaliteta, zabilježeno je prisustvo nekancerogenog zdravstvenog rizika po djecu, dok je odsustvo zdravstvenog rizika uočeno samo na kontrolnom lokalitetu kod odraslih ( $HI < 1$ ). Kancerogeni zdravstveni rizik je uočen na sva četiri lokaliteta, za djecu i odrasle, ali sa različitim kancerogenim potencijalom u zavisnosti od lokaliteta i izvora zagađenja.

Uopšteno bi se moglo zaključiti da su djeca više izložena kancerogenom i nekancerogenom riziku na svim lokalitetima, što se može pripisati samom modelu ponašanja, provođenju više vremena na otvorenom, većem kontaktu sa samim zemljištem (u obzir se uzima visina djece, njihova blizina zemljištu u toku igranja na otvorenom, manje razvijena svijest o redovnom pranju ruku, itd.) (Jiang i sar., 2017).

Kontrolni lokalitet ukazuje na prisustvo nekancerogenog ( $HI=6,62E+00$ ) i kancerogenog zdravstvenog rizika za djecu ( $TCR=6,82E-04$ ), i kancerogenog rizika za odrasle ( $TCR=3,96E-04$ ) koji vodi porijeklo od sadržaja Cr u zemljištu. Rezultati pokazuju da su vrijednosti nekancerogenog rizika za djecu šest puta više od maksimalno dozvoljenih vrijednosti  $HI < 1$  i u saglasnosti sa prethodno objavljenim literaturnim podacima (Li i sar., 2017; Zheng i sar., 2010).

Za razliku od prethodno objavljenih rezultata (Doabi i sar., 2018), kontrolni lokalitet opštine Pljevlja pokazuje znatno veće  $HI$  vrijednosti za sve metale u poljoprivrednom zemljištu, čak do 1000 puta kada su Cu i Zn u pitanju. Ipak, kada je u pitanju kancerogeni rizik na ovom lokalitetu, za djecu je bio istog reda veličina kao u opštini Pljevlja ( $TCR=6,0E-04$ ), dok je za odrasle kancerogeni rizik, usljed izuzetno niskih vrijednosti, bio beznačajan. Baltas i saradnici (2020), sa druge strane, došli su do sličnih rezultata kada je nekancerogeni efekat poljoprivrednog zemljišta u pitanju. Oni su, takođe, prijavili prisustvo nekancerogenog rizika od poljoprivrednog zemljišta, uslovljenog nešto višim  $HI$  za djecu ( $1,21E+00$ ) koji vodi porijeklo od prisustva As i Cr, dok je  $HI$  za odrasle bio ispod jedan. Takođe, kancerogeni rizik za djecu bio je uslovljen višim  $TCR$  vrijednostima, kojima je najveći doprinos imao As, a zatim Cr. Ovakvi rezultati ukazuju na potencijalnu upotrebu đubriva koja mogu biti izvor navedenih teških metala, pored prirodnog sastava zemljišta. Ipak, poljoprivredna zemljišta u okruženju (Topolica, Srbija) nisu ukazivala na prisustvo nekancerogenog zdravstvenog rizika, pa se može smatrati da je antropogeni blago



uticaj prisutan i kod poljoprivrednih zemljišta kontrolnog lokaliteta (Stevanović i sar., 2018).

Rezultati potencijalnog zdravstvenog rizika koji zahtijevanju naveću pažnju su oni sa lokaliteta u neposrednoj blizini ROC. Kada je nekancerogeni zdravstveni rizik u pitanju, najveći doprinos visokim *HI* vrijednostima imali su:  $Pb > Cr > As > Cd$  i njihove vrijednosti su bile više od 1 za djecu, dok su za odrasle vrijednosti više od 1 vile za Pb i Cr ( $2,65E+00$  i  $1,98E+00$ , respektivno). Na ovom lokalitetu, dermalni kontakt najviše doprinosi izlaganju kontaminiranom zemljištu, ali ga, u velikoj mjeri, prati ingestija, dok inhalacija ima nizak doprinos. Prilikom procjene kancerogenog zdravstvenog rizika, uočen je visok kancerogeni rizik po djecu usljed visokih *TCR* vrijednosti za Cr, As, Pb i Cd ( $1,15E-02$ ,  $2,79E-03$ ,  $3,06E-04$  i  $1,38E-04$ , respektivno). Za odrasle vrijednosti *TCR* za Cr i As ukazuju visok kancerogeni rizik, dok su vrijednosti *TCR* za Pb i Cd u rasponu  $1,0E-06$  do  $1,0E-04$ , na osnovu čega se ovaj lokalitet svrstava u lokalitet sa prihvatljivim kancerogenim rizikom prema podjeli koju su definisali Li i saradnici (2017). Uticaj izvora zagađenja (staro nesanirano jalovište rudnika Pb/Zn) na poljoprivredno zemljište ovog lokaliteta je neosporan. Ovakvi rezultati u saglasnosti su sa prethodno objavljenim, sa izuzetkom homogenosti rezultata (Jamal i sar., 2019). Lokalitet koji su ispitali Jamal i saradnici imao je velike razlike u rezultatima u zavisnosti od udaljenosti lokaliteta od izvora zagađenja. U slučaju Pljevalja, lokalitet ROC je pokazao visoku homogenost, jer se jalovište nalazi na rubu kotline, odakle vjetar i padavine mogu da utiču na svako analizirano poljoprivredno zemljište.

Nakon ROC lokalitet sa najvećim zdravstvenim rizikom od izlaganja kontaminiranom zemljištu je RUP. Vrijednosti *HI* i *TCR* za djecu bile su najviše za Cr, Cd i As, gdje je *TCR* za Cr bila 100 puta iznad propisanih limita. Na osnovu toga moguće je konstatovati da je riječ o kontaminiranom zemljištu koje posjeduje visok nekancerogeni i kancerogeni rizik po zdravlje djece. Kod odraslih, *HI* vrijednost za Cr je bila viša od jedan, dok su *TCR* vrijednosti bile u kategoriji visokog rizika za Cr i As, a ostali elementi su svrstani u kategoriju umjerenog rizika. Ovi rezultati pokazuju mnogo lošiju sliku poljoprivrednog zemljišta u odnosu na prethodno objavljeni rad (Li i sar., 2017), koji je demonstrirao znatno niže vrijednosti *HI* za djecu i odrasle i istakao da ljudska populacija ima izuzetno nizak nekancerogeni rizik od izloženosti

poljoprivrednom zemljištu u okruženju termoelektrane. Oni su, takođe, prepoznali ingestiju kao glavni put izlaganja i zaključili da su djeca više izložena riziku od odraslih. U njihovoj studiji kancerogeni rizik je uslovljen visokim *TCR* vrijednostima za Cr, As i Cd, respektivno, baš kao i u slučaju ovog istraživanja, zbog čega se kontaminacija može povezati sa antropogenim djelovanjem, tačnije iskopavanjem rude lignita iz otvorenog kopa, pri čemu se raznose velike količine čestica prašine u okolna poljoprivredna zemljišta. Nasuprot ovome, neke studije poljoprivrednih zemljišta u neposrednoj blizini rudnika uglja ukazale su na odsustvo nekancerogenog rizika poljoprivrednog zemljišta (porijeklom od teških metala) za djecu i ostale, dok je zabilježen ozbiljan kancerogeni zdravstveni rizik za obje populacije uslovljen visokim koncentracijama Pb i Cd i veoma visok rizik za djecu uslovljen visokim sadržajem Cr (Weissmannová i ostali, 2019).

Lokalitet TEP pokazuje prisustvo i nekancerogenog i kancerogenog zdravstvenog rizika kontaminiranog poljoprivrednog zemljišta elementima Cr, As, Cd ( $HI > 1$ ) kod djece. Vrijednosti *HI* mogu se predstaviti u opadajućem nizu: Cr > As > Cd > Pb > Cu > Hg > Zn, dok je vrijednost *HI* za odrasle bila viša od dozvoljene samo u slučaju Cr. Vrijednosti *TCR* bile su u kategoriji visokog rizika za Cr i As za obje populacije. Ostali elementi imali su *TCR* vrijednosti u kategoriji prihvatljivog rizika. Sumarno, ovaj lokalitet pokazuje prisustvo kancerogenog i nekancerogenog zdravstvenog rizika. Lokalitet TEP, u poređenju sa prethodno objavljenim rezultatima, pokazuje mnogo veće zagađenje nego lokalitet sličnih karakteristika opisan u radu Tang i sar. (2013), gdje je *HI* vrijednost za djecu bila u prosjeku 1,50E+00 dok su *TCR* vrijednosti bile u opsegu prihvatljivog zdravstvenog rizika. Na osnovu ovoga, može se konstatovati da bi dugoročno izlaganje ovakvom zemljištu moglo dovesti do štetnih posljedica po zdravlje.

Na kraju, može se zaključiti da je ozbiljan zdravstveni rizik (nekancerogeni i kancerogeni) izloženosti kontaminiranom poljoprivrednom zemljištu prisutan u slučaju ROC i RUP, umjereni zdravstveni rizik izloženosti na lokalitetu TEP, dok je neznatan zdravstveni rizik prisutan na kontrolnom lokalitetu.

Takođe, u slučaju TEP, RUP i K lokaliteta, kada je nekancerogeni zdravstveni rizik u pitanju, ingestija je glavni put unosa, a prate je dermalni kontakt i inhalacija u veoma malom procentu. Samo je na lokalitetu ROC dermalni kontakt uočen kao

glavni put izloženosti kontaminiranom poljoprivrednom zemljištu. Ovo, također, ukazuje na značajni antropogeni uticaj izmjene sastava poljoprivrednog zemljišta.

U slučaju kancerogenog zdravstvenog rizika izloženosti kontaminiranom zemljištu, rezultati su bili homogeni za svaki lokalitet i pokazali put ingestije/gutanja kao najveći doprinos zdravstvenom riziku, praćen dermalnim kontaktom i neznatno inhalacijom.

### **23. Analiza rezultata sadržaja teških metala u odabranim poljoprivrednim kulturama**

Deskriptivna statistika sadržaja teških metala u analiziranom voću i povrću odnosi se samo na sadržaj Cu i Zn, pošto su koncentracije ostalih metala bile ispod limita detekcije instrumenata.

Prije svega, srednje koncentracije Cu na svim lokalitetima i u svim biljnim vrstama bile su ispod tolerantne koncentracije ( $5-20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  svježe mase), i daleko ispod maksimalno dozvoljene koncentracije ( $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  svježe mase) (Kabata-Pendias, 2010; WHO, 2011).

Koncentracije Zn su u svim analiziranim biljnim vrstama bile više nego koncentracije Cu, ali ove vrijednosti su bile znatno ispod tolerantnih vrijednosti za Zn ( $50-100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  svježe mase).

Na lokalitetu ROC najviše koncentracije Cu uočene su u uzorcima spanaća, dok ih prate koncentracije Cu u zelenoj salati, jabukama, krompiru, cvekli, šargarepi i crnom luku, respektivno. Rezultati srednjih vrijednosti za Zn se neznatno razlikuju jer je najviša koncentracija uočena, ponovo, u uzorcima spanaća, a najniža u jabukama.

Na lokalitetu TEP uočeno je da se koncentracije Cu i Zn identično smanjuju počevši od zelene salate ka jabuci sljedećim redoslijedom: zelena salata > spanać > cvekla > krompir > crni luk > šargarepa > jabuka.

Lokalitet RUP ima nešto drugačiji raspored koncentracija Cu i Zn u opadajućem nizu: spanać > zelena salata > krompir, cvekla > crni luk, šargarepa > jabuka.

Kontrolni lokalitet ima nešto različit sadržaj Cu i Zn u biljkama u odnosu na prethodno opisane lokalitete. Najviše koncentracije Cu uočene su u spanaću. Njih prate koncentracije Cu u zelenoj salati, krompiru, šargarepi, jabuci, cvekli i crnom luku, respektivno. Sadržaj Zn najviši je u zelenoj salati, pa spanaću, šargarepi, cvekli, krompiru, crnom luku, a najniži u plodu jabuke.

Ovdje se može uočiti model sadržaja Cu i Zn u biljkama. Koncentracije ovih metala najviše su u listovima zelenog povrća (spanać i zelena salata), zatim u korijenu biljaka (krtola krompira, cvekla, šargarepa i lukovica crnog luka) i najniže u plodovima voća (jabuka).

Takođe, na osnovu koncentracija Cu i Zn može se konstatovati da su oni mikroelementi, biljkama neophodni za normalno obavljanje metaboličkih procesa, i da ne prekoračuju svoje maksimalno dozvoljene/tolerantne vrijednosti, na osnovu čega se ni ne klasifikuju kao toksični teški metali. Prisutne koncentracije Cu u svim biljnim vrstama smatraju se optimalnim koncentracijama neophodnim biljkama za pravilan razvoj (Vukadinović i Lončarević, 1997).

Pored toga, niske koncentracije teških metala (Zn) tipične su za teška tla, poput gline, tako da se niske koncentracije mogu pripisati i karakteristikama tla (Plum i sar., 2010).

Prethodno je Conor (2004) objasnio da je usvajanje većine metala od strane biljaka optimalno pri pH vrijednostima zemljišta od 4,5 – 6. Pri višim pH vrijednostima usvajanje metala je značajno ograničeno.

Pošto su u ispitivanim uzorcima prisutni samo Cu i Zn bitno je napomenuti da i joni Zn mogu da ometaju usvajanje nekih teških metala, i da sa rastom koncentracije Zn u biljkama opada koncentracija Cd, tako da se nizak nivo teških metala u biljkama može pripisati i različitim metaboličkim putevima i odbrambenim mehanizmima biljaka (Hermans i sar., 2011).

Sadržaj Cu i Zn u plodu jabuka kretao se u opsegu 0,486-1,38 mg·kg<sup>-1</sup> i 0,427-1,95 mg·kg<sup>-1</sup>, respektivno. Ove vrijednosti znatno su niže od prethodno objavljenih literaturnih podataka gdje su koncentracije Cu u plodu jabuke iznosile 0,6-15,1 mg·kg<sup>-1</sup>, a za Zn 11,0-134 mg·kg<sup>-1</sup> (Imeri i sar., 2019a; Imeri, i sar., 2019b; Murtić i sar., 2014; Tošić i sar., 2016; Wang i sar., 2015). Najniže koncentracije metala uočene su u radu objavljenom od strane Plum i saradnika, (2010), gdje je koncentracija Zn

bila 0,600 mg·kg<sup>-1</sup>, a pripisana je teškom tlu nalik glini, odakle se teško crpe hranljive materije.

Koncentracije metala u krtoli krompira iznosile su 0,596-1,27 mg·kg<sup>-1</sup> (Cu) i 0,895-2,76 mg·kg<sup>-1</sup> (Zn). Druge studije koje su se bavile sadržajem teških metala u krtoli krompira bilježile su znatno više koncentracije navedenih metala (Cu 0,770-18,0 mg·kg<sup>-1</sup>; Zn 1,50-42,9 mg·kg<sup>-1</sup>). Pored ovih metala, uočene su i neke zabrinjavajuće koncentracije Pb, As, Cd koje su ovdje izostale. Ipak, moguće je konstatovati da je sadržaj metala u krtoli krompira mnogo niži od prethodno objavljenih koncentracija (Khan i sar., 2017; Maksimović i sar., 2012; Mirecki i sar., 2015; Öztürk i sar., 2011).

Cu i Zn su imali najviše koncentracije u korijenu cvekle na lokalitetu ROC i RUP dok su srednje vrijednosti navedenih metala na ostale dvije lokacije bile značajno niže. Raspon koncentracija kretao se od 0,25-1,15 mg·kg<sup>-1</sup> za Cu i 1,15-6,03 mg·kg<sup>-1</sup> za Zn. U poređenju sa rasponom prethodno objavljenih rezultata sadržaja navedenih elemenata (Bedasa, 2016; Douay i sar., 2013; Gałka i sar., 2022), može se zaključiti da je usvajanje teških Cu i Zn iz poljoprivrednog zemljišta u korijen cvekle značajno niže, s obrizom da je raspon koncentracija u pomenutim radovima 1,17-8,9 mg·kg<sup>-1</sup> (Cu) i 6,11-132,4 mg·kg<sup>-1</sup> (Zn).

Crni luk je imao izuzetno niske koncentracije Cu (0,047-0,617 mg·kg<sup>-1</sup>) na svim lokalitetima, dok je sadržaj Zn bio nešto viši (0,697-3,40 mg·kg<sup>-1</sup>). Najniže koncentracije su pronađene u uzorcima kontrolnog lokaliteta. U poređenju sa drugim literaturnim podacima iz sličnih ispitivanja, sadržaj navedenih metala u lukovici crnog luka u ovom istraživanju bio je značajno niži (Cu: 2,20-15,1 mg·kg<sup>-1</sup>; Zn: 11,0-134,0 mg·kg<sup>-1</sup>) (Ahmad i Ansari, 2020; Balabanova i sar., 2015; Bystrická i sar., 2016; Jung i Thornton, 1996).

Na kraju, zeleno povrće je na teritoriji opštine Pljevlja imalo najviše koncentracije Cu i Zn. Sadržaj Cu u listovima zelene salate iznosio je 1,12-1,80 mg·kg<sup>-1</sup>, a Zn 4,07-5,76 mg·kg<sup>-1</sup>, dok je u listovima spanaća Cu 1,34-2,96 mg·kg<sup>-1</sup>, a Zn 4,06-13,21 mg·kg<sup>-1</sup>. Iako su ove koncentracije metala značajno više od istih u drugim vrstama biljaka, u poređenju sa literaturnim podacima (zelena salata: Cu 0,76-15,0 mg·kg<sup>-1</sup>, Zn 4,92-400 mg·kg<sup>-1</sup>; spanać: Cu 1,60-23,6 mg·kg<sup>-1</sup>, Zn 6,70-490,0 mg·kg<sup>-1</sup>) opisani rezultati su značajno niži (Eissa i Negim, 2018; Harmanescu i sar.,

2011; Manea i sar., 2020; Roy i Mcdonald, 2015; Soury i sar., 2018; Wang i sar., 2017). Li i saradnici (2006) izveli su istraživanje u gradu sličnih industrijskih karakteristika kao Pljevlja i uočili da sa udaljenošću poljoprivrednih zemljišta od rudnika Pb i Zn opada koncentracija teških metala u zemljištu, ali i u spanaću gajenom na istom.

Ispitivanjem sadržaja teških metala u biljnim vrstama može se zaključiti da, bez obzira što su srednje koncentracije nekih metala u zemljištu bile iznad maksimalno dozvoljenih vrijednosti (Pb, Cd), prisustvo ovih metala u biljkama nije uočeno. Kao što je prethodno objavljeno (Ye i sar., 2015), procesi usvajanja metala od strane biljaka zavise kako od osobina zemljišta (pH, oblik u kome se metali nalaze u zemljištu), tako i od osobina same biljke (faza rasta, mehanizama za spriječavanje usvajanja štetnih jedinjenja). Postoje neki radovi, čiji rezultati idu u prilog rezultatima dobijenim i ovoj disertaciji, gdje su uočene izuzetno niske koncentracije teških metala u velikom broju biljnih vrsta, bez obzira na visoke koncentracije u zemljištu na kome su gajene (Guerra i sar., 2012).

Biokoncentracija teških metala u slučaju ispitivanih biljnih vrsta u opštini Pljevlja može se klasifikovati kao izuzetno niska, s obzirom na činjenicu da se  $BCF \geq 1$  smatra visokim usvajanjem metala od strane određenog biljnog organa, a da je najviša vrijednost  $BCF=0,081$  (Cu u zelenoj salati, kontrolni lokalitet).

Generalno, pored zaključka da je biokoncentracija Cu i Zn u ispitivanim uzorcima niska, može se uočiti i da je usvajanje navedenih metala na kontrolnom lokalitetu bilo više u odnosu na lokalitete izložene izvorima zagađenja. Ovo može ukazati na prisustvo odbrambenih mehanizama biljaka u borbi protiv usvajanja visokih koncentracija teških metala (Mnasri i sar., 2015). Takođe, nizak nivo usvajanja teških metala može biti povezan sa pH vrijednostima zemljišta, gdje se uočava da je na lokalitetima izloženim izvorima zagađenja zemljište neutralno do slabo bazno, dok je na kontrolnom lokalitetu slabo kiselo do neutralno. Niže pH vrijednosti mogu uticati na bolju dostupnost Cu i Zn i njihovo efikasnije usvajanje iz zemljišnog rastvora (Boim i sar., 2016; Fairbrother i sar., 2007). U ovom radu, pored niskog  $BCF$  za jabuku, uočen je izuzetno nizak bioakumulacioni faktor za crni luk. Prethodne studije, izvedene od strane Bystricke i saradnika (2016) i Balabanove i saradnika (2015) ukazuju takođe na nizak  $BCF$  za Cu i Zn u lukovici crnog luka

različitih sorti i sugerišu da crni luk nije akumulator teških metala. Sa druge strane, najviše koncentracije Cu i Zn u listu zelene salate i spanaća u saglasnosti su sa literaturnim podacima koji pokazuju da lisnato povrće akumulira više koncentracije teških metala, pošto korijen i list biljaka zadržavaju veći sadržaj teških metala nego stablo i plod (Yargholi i sar., 2008). Ipak, teški metali kao što su Cu i Zn, iako imaju najviši bioakumulacioni faktor, ne mogu uzrokovati bilo kakvo značajno štetno dejstvo među potrošačima ukoliko su prisutni u dozvoljenim granicama (Bukhari i sar., 2013).

Procjena zdravstvenog rizika unosa odabranih vrsta voća i povrća bazirana je na procjeni nekancerogenog zdravstvenog rizika, s obzirom na to da su detektovane samo koncentracije Cu i Zn, koji ne doprinose kancerogenom zdravstvenom riziku.

Na osnovu rezultata procijenjenog dnevnog unosa (*EDI*), ciljanog koeficijenta opasnosti (*THQ*) i ukupnog koeficijenta opasnosti (*TTHQ*) pojedinačnih biljnih vrsta na sva četiri lokaliteta, moguće je konstatovati da ne postoji značajan nekancerogeni rizik unosa ispitivanih biljnih vrsta kako za djecu, tako i za odrasle. Jedino se uočava da su djeca više izložena u poređenju sa odraslima, i da su vrijednosti navedenih parametara više za Zn nego za Cu, ali su i dalje ispod limita koji bi predstavljali potencijalnu opasnost. Takođe se može zaključiti da unos pojedinih vrsta povrća (spanać, zelena salata) može dovesti do izlaganja većem nekancerogenom riziku nego voća, kao što je već ranije uočeno (Shaheen i sar., 2016)

Ipak, kada se posmatra indeks opasnosti (*HI*), koji je suma pojedinačnih ukupnih koeficijenata opasnosti za sve biljne vrste, dolazi se do nešto drugačijih rezultata. Na osnovu *HI* vrijednosti može se zaključiti da postoji određeni nekancerogeni rizik konzumiranja ispitivanih vrsta voća i povrća. Taj rizik je veći od limita ( $HI=1$ ) na svim lokalitetima pogođenim različitim izvorima zagađenja, pri čemu je najveći rizik na lokalitetu rudnika Pb/Zn, zatim rudnika uglja i na kraju termoelektrane. Ovdje se takođe uočava da je indeks opasnosti veći za djecu nego za odrasle. Kada je kontrolni lokalitet u pitanju opasnost od unosa kontaminiranih biljnih vrsta postoji samo u dječijem uzrastu, dok je odsutna kod odraslih, iako je *HI* na samoj granici dozvoljene vrijednosti.

Pošto su vrijednosti  $HI > 1$  za sve lokalitete izuzev kontrole (odrasli), bilo je važno ustanoviti koja vrsta najviše doprinosi nekancerogenom zdravstvenom riziku. Uočeno je da spanać i zelena salata najviše doprinose ukupnom indeksu opasnost, dok je doprinos ostalih vrsta (naročito crnog luka) značajno niži. Iz navedenog se takođe primjećuje da neke biljke, kao što je crni luk i cvekla, dosta veći doprinos daju ukupnom zagađenju na lokalitetima izloženim zagađenju, u poređenju sa kontrolnim lokalitetom. Ovo ukazuje na moguće, slabije mehanizme odbrane navedenih vrsta od visokog sadržaja metala u zemljištu. Takođe, na lokalitetu TEP uočava se znatno veći doprinos konzumiranja jabuka ukupnom indeksu opasnosti, što može biti posljedica aerozagađenja i depozicije metala iz vazduha na plod jabuke. Ipak, vrijednosti  $HI$  za jabuke bile su znatno niže u odnosu na prethodno objavljene rezultate (Medvedeva i sar., 2021), gdje je  $HI$  za različite uzraste (1-65 godina) samo za konzumiranje jabuka bio u opsegu 10-70, što je značajno iznad maksimalno dozvoljene vrijednosti i predstavlja izuzetan nekancerogeni rizik, koji može dovesti do različitih zdravstvenih poremećaja (narušavanje imunog, vaskularnog, urinarnog i nervnog sistema, interferencija sa normalnim funkcionisanjem jetre i bubrega).

Na osnovu Pirsonovog koeficijenta korelacije ustanovljeno je koji elementi potiču iz kog izvora zagađenja. Prisutna je visoka pozitivna korelacija na lokalitetu RUP ( $p < 0,01$ ) između Pb i Zn, ali i između Pb i Cu ( $p < 0,05$ ), na osnovu čega se može smatrati da potiču iz istog izvora. Ovi podaci pokazuju da je rudnik olova i cinka glavni izvor zagađenja zemljišta. Bakar je često prateći element ruda Pb i Zn, što je u saglasnosti sa prethodno dobijenim rezultatima (Zhou i sar., 2015), gdje je između Pb i Zn  $r=0,680$ ,  $p < 0,001$ , a između Pb i Cu  $r=0,260$ ,  $p < 0,001$ . PCA analiza potrdila je povezanost ustanovljenu korelacionom analizom. PCA za ovaj lokalitet definiše dvije glavne komponente, od kojih PC1 objašnjava 47,07 % kumulativne varijanse i povezuje Zn i Cu. Ovi metali se kroz prethodno objavljene radove (Liu i sar., 2020) opisuju kao markeri rudarenja Pb/Zn. PC 2 objašnjava 25,33 % kumulativne varijanse i povezuje nekoliko metala (Cr, Pb, Cd i Hg). Niža koncentracija nekih teških metala u odnosu na njihove pozadinske vrijednosti trebalo bi da ukaže na litogeno porijeklo tih metala. Ovakav pristup posebno je problematičan u pogledu



sadržaja Hg i Cr u zemljištu, jer intenzivne poljoprivredne aktivnosti u opštini Pljevlja podrazumijevaju određenu upotrebu pesticida i đubriva, koji takođe mogu biti značajan izvor Hg i Cr (Yang i sar., 2018). Dakle, sadržaj Hg i Cr u zemljištu može prije biti posljedica poljoprivrednih aktivnosti nego litogenog karaktera. Ova dilema nameće neophodnost utvrđivanja lokalnih pozadinskih vrijednosti za metale u zemljištu, s obzirom na to da u uzorcima sa kontrolnog lokaliteta Cr i Hg ne pripadaju jednoj komponenti, već su u odvojenim komponentama sa visokim faktorom opterećenja.

Sa druge strane, koncentracije Pb i Cd bile su iznad pozadinskih vrijednosti na lokalitetu ROC, ali i višestruko iznad vrijednosti kontrolnih uzoraka, što ukazuje na antropogeni uticaj i izvor ovakvih rezultata mogu biti i poljoprivredne i rudarske aktivnosti (Liu i sar., 2018) sa akcentom na rudarske aktivnosti u ovom slučaju. Pb i Cd se nalaze u PC1 i PC2, što ponovo ukazuje da njihovi izvori mogu biti rudarske aktivnosti ali i poljoprivreda, iako su više dominantni u PC2.

Na lokalitetu TEP uočene su pozitivne korelacije Pb sa Cu i Zn i između Zn i Cu  $p < 0,01$ . Ipak, srednje vrijednosti Cu, Pb i Zn na ovom lokalitetu bile znatno niže u odnosu na ROC, pa se ova pozitivna korelacija može pripisati posljedicama poljoprivrednih aktivnosti. Pored toga, između Cr i Cd se uočava značajna korelacija  $p < 0,01$ . Prethodne studije (Li i Sun, 2016; Singh i sar., 2010) su pokazale da Cr i Cd mogu da vode porijeklo iz pepela proizvedenog tokom rada termoelektrane i da migriraju u poljoprivredno zemljište.

PCA analiza je u korelaciji sa Pirsonovim korelacionim koeficijentom za ovaj lokalitet. PC1 je imala visoko opterećenje Zn, Cu i Pb koji su markeri zagađenja zemljišta djelovanjem poljoprivrednih aktivnosti kako je i ranije objavljeno (Yang i sar., 2018). Sa druge strane PC2 je dominantno opterećena As, Cr i Cd. koji najvjerojatnije potiču iz termoelektrane (Rodriguez-Iruretagoiena i sar., 2015). Na ovaj način se isključuje prirodni sastav zemljišta kao objašnjenje, jer su aktivnosti TEP dominantne na ovom području.

Na lokalitetu RUP, značajna pozitivna korelacija uočena je između Cr i Pb ( $p < 0,01$ ), što ukazuje na potencijalni zajednički izvor ova dva elementa. U pitanju je rudnik sa otvorenim kopom i postoje prethodno izvedene studije koje ukazuju prisustvo ovih elemenata u rudi uglja (Cui i sar., 2019) i mogućnost potencijalne

distribucije čestica do okolnih poljoprivrednih zemljišta. U prilog ovim rezultatima ide i PCA koja izdvaja dvije komponente. PC1 opterećena je elementima Cr, Pb i Cd koji su potvrđeno rezultat eksploatacije uglja (Reza i sar., 2015), dok Cu može da potiče iz poljoprivrednih aktivnosti.

U kontrolnim uzorcima zemljišta, uočene su pozitivne korelacije na nivou značajnosti  $p < 0,05$  između As i Zn, kao i između Pb i Cr. Literaturni podaci korelacije Pb i Cr pokazuje da ova dva elementa može da poveže jedna karakteristika zemljišta, a to je snažno prirodno vezivanje navedenih metala u zemljištima koja u svom sastavu imaju visok sadržaj gline (Dragović i sar., 2008). Sa druge strane, zajednički izvor As i Zn može da postoji i prethodno je opisan mineralnim sastavom zemljišta (Navas i Machín, 2002). Za ovaj lokalitet dvodimenzionalna PCA pokazuje da PC1 dominantno čine As, Cr i Pb, dok PC2 čine Cd i Hg. Povezanost između As, Cr i Pb je već prethodno opisana od strane Kelepertzisa (2014), koji ih povezuje sa poljoprivrednim aktivnostima, tačnije upotrebom fosfatnih đubriva. PC2 je opterećen Cd i Hg. Navedeni metali se često mogu naći u poljoprivrednom zemljištu kao posljedica sagorijevanja fosilnih goriva, tako da se njihovo prisustvo može pripisati blizini lokalnog drumskog saobraćaja poljoprivrednim zemljištima (Wu i sar., 2018). Pošto je Pirsonova korelacija pokazala drugačije rezultate u poređenju sa PCA, u obzir bi trebalo uzeti rezultate PCA, zbog veće statističke moći, ali i činjenice da su korelacije na kontrolnom lokalitetu date pri  $p < 0,05$ , dok su ostali lokaliteti imali mnogo jaču korelaciju pri  $p < 0,01$ . Takođe je bitno napomenuti da su srednje vrijednosti sadržaja teških metala na kontrolnom poljoprivrednom zemljištu bile ispod propisanih limita za poljoprivredno zemljište, na osnovu čega se može zaključiti da ni saobraćaj ni poljoprivredne aktivnosti nemaju veliki uticaj na zagađenje zemljišta teškim metalima.



Na osnovu sadržaja ispitivanih teških metala (As, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Cr) u uzorcima poljoprivrednog zemljišta (43 uzorka) u okolini tri izvora zagađenja opštine Pljevlja (staro jalovište rudnika olova i cinka, termoelektrana, rudnik uglja) i kontrolnom lokalitetu (7 uzoraka) i uzorcima odabranih najčešće gajenih biljnih vrsta (185 uzoraka u blizini izvora zagađenja i 40 uzoraka na kontrolnom lokalitetu) u ovoj opštini u periodu od 2020-2022. godine, izvedeni su slijedeći zaključci:

- Poljoprivredno zemljište na lokalitetu Gradac u blizini starog jalovišta rudnika olova i cinka ima najviši sadržaj teških metala, pri čemu su koncentracije Pb, Cd i Zn prekoračile maksimalno dozvoljene vrijednosti. Ovaj lokalitet prati lokalitet u blizini površinskog kopa rudnika uglja, sa visokim koncentracijama Pb i Cd, dok lokalitet u blizini termoelektrane i odlagališta šljake i pepela Maljevac prekoračuje maksimalno dozvoljene limite za sadržaj Pb. Kontrolni lokalitet, gdje su srednje vrijednosti svih ispitivanih metala bile u okviru dozvoljenih vrijednosti ukazuje da izvori zagađenja imaju veliki uticaj na zagađenje poljoprivrednog zemljišta.
- Pirsonovom korelacijom ustanovljeni su potencijalni zajednički izvori pojedinih teških metala sa značajnom pozitivnom korelacijom ( $p < 0,01$  i  $p < 0,05$ ). Tako je zaključeno da su Zn, Pb i Cu u poljoprivrednom zemljištu u blizini rudnika Pb/Zn iz istog izvora, što ukazuje da su rudarske aktivnosti izvor ovih metala. U poljoprivrednom zemljištu u blizini termoelektrane snažna pozitivna korelacija između Pb, Cu i Zn pripisuje se aktivnostima termoelektrane, dok se pozitivna korelacija Cr i Cd može povezati sa dva izvora a to su poljoprivredne aktivnosti ili depozicija čestica pepela proizvedenog sagorijevanjem uglja tokom rada termoelektrane, sa akcentom na depoziciju pepela. Lokalitet rudnika i uglja takođe karakteriše snažna pozitivna korelacija između Cr, Pb i Cd što ukazuje na posljedice rudarenja uglja na ovom lokalitetu. U kontrolnim uzorcima zemljišta, pozitivna korelacija uočena je između Pb i Cr što se može pripisati karakteristikama poljoprivrednog zemljišta, ili prisustvu visokog sadržaja gline, dok se pozitivna korelacija između Zn i As vezuje za mineralni sastav zemljišta.

- Rezultati analize glavnih komponenti (PCA) u saglasnosti su sa Pirsonovom korelacijom za poljoprivredna zemljišta svih lokaliteta osim kontrolnog. Tako je dvodimenzionalna PCA pokazala prisustvo dvije dominantne komponente, koje opisuju preko 70 % varijansi na svakom lokalitetu. Njome su jasno definisani izvori zagađenja na lokalitetu u blizini rudnika Pb/Zn, gdje je uočeno zajedničko porijeklo Pb, Cu i Zn sa jedne i Cd i Cr sa druge strane, pa se pretpostavlja da Pb, Cu i Zn potiču od rudarskih aktivnosti, dok Cr i Cd vezuju poljoprivredne aktivnosti (primjena đubriva). Pb se nalazi u obje komponente, ali je doprinos rudarskih aktivnosti mnogo veći od poljoprivrednih. Poljoprivredno zemljište u okruženju TE Pljevlja PCA razdvaja na dvije komponente od kojih je prva (Pb, Cu, Zn) porijeklom od poljoprivrednih aktivnosti, dok je druga komponenta (Cd, Cr) marker zagađenosti usljed aktivnosti termoelektrane Pljevlja. Na lokalitetu rudnika uglja uočene su dvije komponente od kojih jedna ukazuje na uticaj rudarskih aktivnosti na ovom području (Cr, Pb, Cd) dok druga upućuje na opterećenje zemljišta poljoprivrednim aktivnostima (Cu). U kontrolnom lokalitetu visoko opterećenje prve komponente As, Cr i Pb ukazuje na poljoprivredne aktivnosti i upotrebu đubriva kao dominantan zagađivač, dok drugu komponentu dominantno opisuju Cd i Hg, čije prisustvo može biti pod uticajem saobraćaja, s obzirom na blizinu drumskog lokalitetima uzorkovanog poljoprivrednog zemljišta.
- Procjenom faktora ekološkog rizika kontaminiranog poljoprivrednog zemljišta ( $I_{Geo}$ ,  $C_f$ ,  $PLI$ ,  $E_r$ ,  $RI$ ) uočeno je da su poljoprivredna zemljišta u blizini oba rudnika visoko do ekstremno zagađena teškim metalima i da se zbog toga klasifikuju u poljoprivredna zemljišta sa značajnim ekološkim rizikom. Poljoprivredna zemljišta u okolini termoelektrane posjeduju znatnu kontaminaciju teškim metalima i svrstavaju se u kategoriju sa umjerenim ekološkim rizikom, dok kontrolni lokalitet spada u grupu nezagađenih do umjereno zagađenih zemljišta teškim metalima sa niskim ekološkim rizikom. Doprinos teških metala ekološkom riziku prikazan je u opadajućem nizu:  $Cd > Pb > Hg > As > Cr > Zn > Cu$ .

- Nekancerogeni i kancerogeni zdravstveni rizik izlaganja kontaminiranom poljoprivrednom zemljištu prisutni su na svim lokalitetima u različitom nivou, pri čemu je, generalno, zdravstveni rizik izlaganja djece mnogo viši od rizika izlaganja odraslih, što se pripisuje obrascima ponašanja. Nekancerogeni rizik za djecu najizraženiji je na lokalitetu u blizini starog jalovišta rudnika Pb/Zn i posljedica prisustva Pb, Cr, As i Cd, dok je rizik po odrasle na ovom lokalitetu uslovljen prisustvom Pb i Cr. Sljedeći lokalitet sa najvećim rizikom je lokalitet u blizini rudnika uglja, gdje je za djecu visok rizik uslovljen sadržajem Cr, Cd i As, a za odrasle Cr. Poljoprivredno zemljište u okruženju termoelektrane imalo je nešto niži nekancerogeni rizik po djecu i odrasle zbog sadržaja istih elemenata kao okruženje rudnika uglja, dok je kontrolni lokalitet nekancerogeni rizik ispoljio samo u dječijem uzrastu zbog izlaganja Cr. S obzirom da je određen ukupni sadržaj Cr, a ne sadržaj  $Cr^{3+}$  i  $Cr^{6+}$ , ovaj rizik je samo potencijalni, nije definitivan i neophodno je naredna istraživanja formulirati u tom smjeru.
- Sa druge strane, kancerogeni rizik za djecu i odrasle lokaliteta starog jalovišta rudnika Pb/Zn imao je izuzetno visoke vrijednosti, njega prate vrijednosti rudnika uglja, pa termoelektrane, dok su najniže vrijednosti zabilježene na kontrolnom lokalitetu. Ovdje je važno napomenuti da su na lokalitetu rudnika Pb/Zn kancerogeni rizik za djecu uslovlili svi analizirani elementi koji mogu dovesti do kancerogenog rizika (As, Pb, Cd, Cr). Najveći doprinos nekancerogenom i kancerogenom riziku ima put ingestije, njega prati dermalni kontakt, dok inhalacija najmanje doprinosi rizicima izlaganja kontaminiranom zemljištu, sa izuzetkom lokaliteta u okruženju rudnika Pb/Zn gdje je dermalni kontakt prepoznat kao najznačajniji nosilac rizika od izlaganja kontaminiranom poljoprivrednom zemljištu.
- U odabranim organima biljnih vrsta (plod jabuke, krtola krompira, korijen cvekle, šargarepe, lukovica crnog luka, list zelene salate i spanaća) uočeno je odsustvo As, Hg, Pb, Cd i Cr, a sadržaj Cu i Zn je bio daleko ispod maksimalno dozvoljenih limita. Uočeno je da su najviše koncentracije Cu i Zn u uzorcima spanaća i zelene salate, njih prate nešto niže koncentracije u krompiru, cvekli i šargarepi, dok su najniže koncentracije navedenih

elemenata bile u uzocima crnog luka i jabuke. Uticaj izvora zagađenja uočen je kod sadržaja Cu i Zn u biljkama, jer su najniže koncentracije navedenih metala bile u kontrolnim uzorcima. Nizak sadržaj teških metala u biljkama može se pripisati neutralnim pH vrijednostima zemljišta, odakle je usvajanje metala od strane biljaka znatno otežano.

- Bioakumulacioni faktor (*BCF*) za sve odabrane biljne uzorke bio je izuzetno nizak, pa se izvodi zaključak da, bez obzira na visoke koncentracije teških metala na pojedinim lokalitetima, ispitivane vrste se ne mogu smatrati akumulatorima teških metala. *BCF* vrijednosti bile su najviše kod zelenog povrća, zatim korjenastog povrća, a najniže u lukovici crnog luka i plodu jabuke. Takođe, na osnovu nešto viših vrijednosti *BCF* u kontrolnom lokalitetu može se zaključiti da biljke posjeduju aktivne, dobro razvijene mehanizme kojima se odupiru visokom sadržaju teških metala u poljoprivrednom zemljištu izloženom izvorima zagađenja.
- Tokom procjene zdravstvenog rizika unosa potencijalno kontaminiranih biljnih vrsta, akcenat je stavljen na nekancerogeni efekat, pošto Cu i Zn nemaju poznate i objavljene kancerogene efekte. Na osnovu pojedinačnih parametara procjene zdravstvenog rizika unosa odabranih biljnih vrsta (*EDI*, *THQ* i *TTHQ*) uočeno je da je svaka biljna vrsta na sva četiri lokaliteta pojedinačno bezbijedna za konzumaciju i da na osnovu procijenjenog dnevnog unosa ne predstavlja nekancerogeni rizik ni za djecu ni za odrasle. Ipak, vrijednosti indeksa opasnosti, koji podrazumijeva ukupan rizik unosa svih ispitivanih vrsta, pokazale su prisustvo nekancerogenog rizika na svim lokalitetima za djecu, dok je bio na granici za odrasle na kontrolnom lokalitetu. Najveći doprinos ukupnom indeksu opasnosti daje zeleno povrće (spanać i zelena salata), dok crni luk i jabuka imaju najmanji doprinos.
- Dobijeni rezultati u ovoj disertaciji mogu biti dobra polazna tačka za praćenje stanja životne sredine, kao i uticaja promjena uslovljenih kontinuiranom izloženošću zagađujućim materijama na zdravlje, kako stanovnika Crne Gore, tako i zemalja u okruženju, pošto je proces industrijalizacije na Zapadnom Balkanu doveo do sličnih obrazaca zagađenja, a samim tim i sličnih potencijalnih zdravstvenih rizika.

Na osnovu svih prethodno navedenih zaključaka, izvedenih iz ekperimentalnog rada ove doktorske disertacije i prethodno objavljenih literaturnih podataka, može se konstatovati da su potvrđene polazne hipoteze H1, H2 da je sadržaj teških metala u poljoprivrednom zemljištu posljedica djelovanja izvora zagađenja, sa visokim ekološkim rizikom i da izloženost poljoprivrednom zemljištu ima nekancerogeni i kancerogeni rizik po zdravlje stanovništva opštine Pljevlja.

Sa druge strane hipoteza H3 da su koncentracije metala u biljkama povezane sa sadržajem metala u zemljištu, ali i sa prirodom vrste i dijela biljke koji je analiziran, ne može se u potpunosti potvrditi s obzirom da je u biljkama uočeno prisustvo samo Cu i Zn, koji spadaju u mikronutrijente biljaka i čije koncentracije u biljkama na kontaminiranom poljoprivrednom zemljištu nisu bile značajno više u odnosu na kontrolni lokalitet. Ovom disertacijom može se samo potvrditi da priroda biljnih vrsta utiče na usvajanje metala, s obzirom da su koncentracije Cu i Zn bile najviše u lišću spanaća i zelene salate.

Hipoteza H4 da unos analiziranih biljnih vrsta može ugroziti zdravlje stanovništva opštine Pljevlja opovrgnuta je rezultatima ove disertacije kada je pojedinačni unos biljnih vrsta u pitanju, ali kada je ukupan rizik unosa svih ispitivanih biljnih vrsta u pitanju, uočeno je da postoji izvjesni nekancerogeni rizik, koji se, prema literaturnim podacima, posmatra kao nizak dok god su srednje vrijednosti koncentracija metala u biljkama u okviru maksimalno dozvoljenih vrijednosti, što je u ovom slučaju potvrđeno.



**LITERATURA**

- 18/97. (1997). Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i metodama za njihovo ispitivanje. *Službeni list Crne Gore*.
- 48/16. (2016). Uredba o maksimalno dozvoljenim količinama kontaminenata u hrani. *Službeni list Crne Gore*.
- Adriano, D. C. (2001). Bioavailability of Trace Metals. U *Trace Elements in Terrestrial Environments* (str. 61–89). [https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5_3)
- Ahmad, I., & Ansari, T. M. (2020). An assessment of toxic heavy metals in soil and plants (*Allium cepa* and *Daucus carota*) by GFAAS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(5), 1–20. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1730341>
- Al osman, M., Yang, F., & Massey, I. Y. (2019). Exposure routes and health effects of heavy metals on children. *BioMetalsetals*, 32(4), 563–573. <https://doi.org/10.1007/s10534-019-00193-5>
- Alagić, S. Č. (2014). Strategije biljaka u borbi protiv fitotoksičnih koncentracija metala kao ključni preduslov uspješne fitoremedijacije : Ćelijski mehanizmi , deo I. *Zaštita Materijala*, 55(3), 313–322.
- Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- Amer, M. M., Sabry, B. A., Marrez, D. A., Hathout, A. S., & Fouzy, A. S. M. (2019). Exposure assessment of heavy metal residues in some Egyptian fruits. *Toxicology Reports*, 6(May), 538–543. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.06.007>
- Antić-Mladenović, S., Radanović, D., Balijagić, J., Jovančević, M., & Ličina, V. (2009). Heavy metals content in the selected soils and fruits in Montenegro and estimation of their dialy intake through fruits consumption. *Contemporary Agriculture*, 63(051), 44–51.
- Antonious, G. F., & Snyder, J. C. (2007). Accumulation of heavy metals in plants and potential phytoremediation of lead by potato, *Solanum tuberosum* L. *Journal of Environmental Science and Health - Part A*, 42(6), 811–816. <https://doi.org/10.1080/10934520701304757>

- Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., & Mittal, N. (2008). Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry*, *111*(4), 811–815. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.049>
- Assunção, A. G. L., Martins, P. D. A. C., Folter, S. D. E., Vooijs, R., Schat, H., & Aarts, M. G. M. (2001). Elevated expression of metal transporter genes in three accessions of the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant Cell and Environment*, *24*, 217–226.
- Balabanova, B., Stafilov, T., & Bačeva, K. (2015). Application of principal component analysis in the assessment of essential and toxic metals in vegetable and soil from polluted and referent areas. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, *21*(3), 536–544.
- Baltas, H., Sirin, M., Gökbayrak, E., & Ozcelik, A. E. (2020). A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey. *Chemosphere*, *241*, 125015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125015>
- Barghigiani, C., & Ristori, T. (1994). Mercury levels in agricultural products of Mt. Amiata (Tuscany, Italy). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *26*(3), 329–334. <https://doi.org/10.1007/BF00203559>
- Bedasa, T. B. (2016). Assessment of Some Major and Heavy Metal Contents in Green Pepper (*Capsicum annum*) and Beetroot (*Beta vulgaris*) Grown in the Vicinity of the Industrial Area of Ejersa , Ethiopia. *Journal of Natural Sciences Research*, *6*(21), 22–29.
- Belić, M., Nešić, L., & Ćirić, V. (2014). Praktikum iz pedologije. *Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad*, 1–90.
- Boim, A. G. F., Melo, L. C. A., Moreno, F. N., & Alleoni, L. R. F. (2016). Bioconcentration factors and the risk concentrations of potentially toxic elements in garden soils. *Journal of Environmental Management*, *170*, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.006>
- Bukhari, I. H., Ramzan, M., Riaz, M., Bokhari, T. H., Rehman, G., & Munir, S. (2013). Determination of trace heavy metals in different varieties of vegetables and fruits available in local market of Shorkot Pakistan. *International Journal of*

- Current Pharmaceutical Research*, 5(2), 101–105.
- Burić, D., Ducić, V., & Mihajlović, J. (2014). The climate of Montenegro: Modifiers and types - part two. *Glasnik Srpskog geografskog društva*, 94(1), 73–90. <https://doi.org/10.2298/gsgd1401073b>
- Burrows, D. (2019). Chromium: Metabolism and Toxicity. U *Chromium: Metabolism and Toxicity*. <https://doi.org/10.1201/9780429261015>
- Butler, C. A., & Timperley, M. H. (1996). Fertilised farmland as a source of cadmium in oysters. *Science of the Total Environment*, 181(1), 31–44. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)80246-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)80246-4)
- Bystrická, J., Árvay, J., Musilová, J., Vollmannová, A., Tóth, T., & Lenková, M. (2016). The investigation of sensitivity of different types of onion to heavy metal intake from contaminated soil. *International Journal of Environmental Research*, 10(3), 427–440.
- Cao, H., Luan, Z., Wang, J., & Zhang, X. (2009). Potential ecological risk of cadmium, lead and arsenic in agricultural black soil in Jilin Province, China. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 23(1), 57–64. <https://doi.org/10.1007/s00477-007-0195-1>
- Chabukdhara, M., Munjal, A., Nema, A. K., Gupta, S. K., & Kaushal, R. K. (2016). Heavy metal contamination in vegetables grown around peri-urban and urban-industrial clusters in Ghaziabad, India. *Human and Ecological Risk Assessment*, 22(3), 736–752. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1105723>
- Chen, J., & Yang, Z. M. (2012). Mercury toxicity, molecular response and tolerance in higher plants. *BioMetals*, 25(5), 847–857. <https://doi.org/10.1007/s10534-012-9560-8>
- Chibuike, G. U., & Obiora, S. C. (2014). Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods. *Applied and Environmental Soil Science*, 2014, 12. <https://doi.org/10.1155/2014/752708>
- Clifford, T., Howatson, G., West, D. J., & Stevenson, E. J. (2015). The potential benefits of red beetroot supplementation in health and disease. *Nutrients*, 7(4), 2801–2822. <https://doi.org/10.3390/nu7042801>
- Connolly, E. L., Campbell, N. H., Grotz, N., Prichard, C. L., & Guerinot, M. Lou. (2003).

- Overexpression of the FRO2 Ferric Chelate Reductase Confers Tolerance to Growth on Low Iron and Uncovers Posttranscriptional Control. *Plant Physiology*, 133(3), 1102–1110. <https://doi.org/10.1104/pp.103.025122>
- Conor, R. (2004). *THE NUTRITIONAL TRACE METALS*.
- Plan kvaliteta vazduha za opštinu Pljevlja, Ministarstvo održivog razvoja i turizma 1 (2013).
- Cui, W., Meng, Q., Feng, Q., Zhou, L., Cui, Y., & Li, W. (2019). Occurrence and release of cadmium, chromium, and lead from stone coal combustion. *International Journal of Coal Science and Technology*, 6(4), 586–594. <https://doi.org/10.1007/s40789-019-00281-4>
- Ćurčić, B. P. M., Decu, V., & Juberthie, C. (2008). Cave-dwelling invertebrates in Montenegro. *Advances in Arachnology and Developmental Biology*, 12, 35–55.
- Da Silva Dias, J. C. (2014). Nutritional and Health Benefits of Carrots and Their Seed Extracts. *Food and Nutrition Sciences*, 05(22), 2147–2156. <https://doi.org/10.4236/fns.2014.522227>
- Diatloff, E., Forde, B. G., & Roberts, S. K. (2006). Expression and transport characterisation of the wheat low-affinity cation transporter (LCT1) in the methylotrophic yeast *Pichia pastoris*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 344(3), 807–813. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2006.03.212>
- Doabi, S. A., Karami, M., Afyuni, M., & Yeganeh, M. (2018). Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province, Iran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163(July), 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.057>
- Doderović, M., Burić, D., Mijanović, I., & Premović, M. (2021). Analysis of river water and air pollution—Pljevlja as a “hot spot” of Montenegro. *Sustainability (Switzerland)*, 13(9), 1–15. <https://doi.org/10.3390/su13095229>
- Douay, F., Pelfrêne, A., Planque, J., Fourrier, H., Richard, A., Roussel, H., & Girondelot, B. (2013). Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter. Part 1: Metal concentrations in soils, agricultural crops, and homegrown vegetables. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(5),

- 3665–3680. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2818-3>
- Dragović, S., Čujić, M., Slavković-Beškoski, L., Gajić, B., Bajat, B., Kilibarda, M., & Onjia, A. (2013). Trace element distribution in surface soils from a coal burning power production area: A case study from the largest power plant site in Serbia. *Catena*, *104*, 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2012.12.004>
- Dragović, S., Mihailović, N., & Gajić, B. (2008). Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*, *72*(3), 491–495. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.063>
- Dubey, S., Shri, M., Gupta, A., Rani, V., & Chakrabarty, D. (2018). Toxicity and detoxification of heavy metals during plant growth and metabolism. *Environmental Chemistry Letters*, *16*(4), 1169–1192. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0741-8>
- Duborija, A., Kalinić, D., Draganić, V., Spasojević, Ž., Filipović, V., & Todorović, K. (2019). Elaborat o procjeni uticaja bazne stanice mobilne telefonije “ Bogiševac ” u Pljevljima na životnu sredinu. U *Institut za razvoj i istraživanja u oblasti zaštite na radu*.
- Dziubanek, G., Baranowska, R., Ćwieląg-Drabek, M., Spychała, A., Piekut, A., Rusin, M., & Hajok, I. (2017). Cadmium in edible plants from Silesia, Poland, and its implications for health risk in populations. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *142*(January), 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.048>
- Dziubanek, G., Piekut, A., Rusin, M., Baranowska, R., & Hajok, I. (2015). Contamination of food crops grown on soils with elevated heavy metals content. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *118*, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.032>
- Edelstein, M., & Ben-Hur, M. (2017). Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae*, 431–444. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.039>
- Eissa, M. A., & Negim, O. E. (2018). Heavy metals uptake and translocation by lettuce and spinach grown on a metal-contaminated soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, *18*(4), 1097–1107. <https://doi.org/10.4067/S0718->

95162018005003101

- Emameverdian, A., Ding, Y., Mokhberdorran, F., & Xie, Y. (2015). Heavy Metal Stress and Some Mechanisms of Plant Defense Response. *The Scientific World Journal*, 25(4), 27–54. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4441-7>
- EPA. (1998). Guidelines for Ecological Risk Assessment. U *EPA/630/R-95/002F* (Izdanje April). <https://doi.org/10.1002/etc.5620111202>
- EPA. (2000). Risk Characterisation Handbook. U *EPA 100-B-00-002* (Izdanje December).
- EPA. (2007). Framework for Metals Risk Assessment. U *EPA 120/R-07/001* (Izdanje March).
- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., & Wood, W. (2007). Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68(2), 145–227. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.03.015>
- Fakhri, Y., Mousavi Khaneghah, A., Conti, G. O., Ferrante, M., Khezri, A., Darvishi, A., Ahmadi, M., Hasanzadeh, V., Rahimizadeh, A., Keramati, H., Moradi, B., & Amanidaz, N. (2018). Probabilistic risk assessment (Monte Carlo simulation method) of Pb and Cd in the onion bulb (*Allium cepa*) and soil of Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(31), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3081-0>
- Finglas, P. M., Wright, A. J. A., Wolfe, C. A., Hart, D. J., Wright, D. M., & Dainty, J. R. (2003). Is there more to folates than neural-tube defects? *Proceedings of the Nutrition Society*, 62(3), 591–598. <https://doi.org/10.1079/pns2003271>
- Finnegan, P. M., & Chen, W. (2012). Arsenic toxicity: The effects on plant metabolism. *Frontiers in Physiology*, 3(182), 1–18. <https://doi.org/10.3389/fphys.2012.00182>
- Gałka, B., Kaliska, B., Pytlarz, D., & Kabała, C. (2022). Trace Elements in Garden Soils, Vegetables and Apples Near a Large Cu Tailings Pond in SW Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 31(3), 2601–2610. <https://doi.org/10.15244/pjoes/144297>
- Gallego, S. M., Pena, L. B., Barcia, R. A., Azpilicueta, C. E., Iannone, M. F., Rosales, E. P., Zawoznik, M. S., Groppa, M. D., & Benavides, M. P. (2012). Unravelling cadmium

- toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms. *Environmental and Experimental Botany*, 83, 33–46. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2012.04.006>
- Gautam, P. K., Gautam, R. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). *Heavy metals in the environment: Fate, transport, toxicity and remediation technologies*. February, 1–30.
- Georgiev, V. G., Weber, J., Kneschke, E. M., Denev, P. N., Bley, T., & Pavlov, A. I. (2010). Antioxidant activity and phenolic content of betalain extracts from intact plants and hairy root cultures of the red beetroot *Beta vulgaris* cv. Detroit Dark Red. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65(2), 105–111. <https://doi.org/10.1007/s11130-010-0156-6>
- Giacomino, A., Malandrino, M., Colombo, M. L., Miaglia, S., Maimone, P., Blancato, S., Conca, E., & Abollino, O. (2016). Metal Content in Dandelion (*Taraxacum officinale*) Leaves: Influence of Vehicular Traffic and Safety upon Consumption as Food. *Journal of Chemistry*, 2016, 9. <https://doi.org/10.1155/2016/9842987>
- Gómez, D., Dos Santos, M., Fujiwara, F., Polla, G., Marrero, J., Dawidowski, L., & Smichowski, P. (2007). Fractionation of metals and metalloids by chemical bonding from particles accumulated by electrostatic precipitation in an Argentine thermal power plant. *Microchemical Journal*, 85(2), 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.06.018>
- Grant, K., Goldizen, F. C., Sly, P. D., Brune, M. N., Neira, M., van den Berg, M., & Norman, R. E. (2013). Health consequences of exposure to e-waste: A systematic review. *The Lancet Global Health*, 1(6), e350–e361. [https://doi.org/10.1016/S2214-109X\(13\)70101-3](https://doi.org/10.1016/S2214-109X(13)70101-3)
- Green Home. (2013). *Analiza uticaja Termoelektrane Pljevlja na stanovnike Pljevalja sa predikcijom uticaja drugog bloka TE Pljevlja na zdravlje*.
- Greger, M. (1999). Metal Availability and Bioconcentration in Plants. U *Heavy Metal Stress in Plants* (str. 1–27). [https://doi.org/10.1007/978-3-662-07745-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-07745-0_1)
- Guerra, F., Trevizam, A. R., Muraoka, T., Marcante, N. C., & Canniatti-Brazaca, S. G. (2012). Heavy metals in vegetables and potential risk for human health. *Scientia Agricola*, 69(1), 54–60. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162012000100008>



- Gupta, D. K., Chatterjee, S., & Walther, C. (2020). Lead in Plants and the Environment. *U Radionuclides and Heavy Metals in the Environment* (Sv. 5, Izdanje 4).
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- Hall, J. L. (2002). Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany*, 53(366), 1–11. <https://doi.org/10.1093/jxb/53.366.1>
- Harmanescu, M., Alda, L. M., Bordean, D. M., Gogoasa, I., & Gergen, I. (2011). Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area; a case study: Banat County, Romania. *Chemistry Central Journal*, 5(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-64>
- Hayat, S., Khalique, G., Irfan, M., Wani, A. S., Tripathi, B. N., & Ahmad, A. (2012). Physiological changes induced by chromium stress in plants: An overview. *Protoplasma*, 249(3), 599–611. <https://doi.org/10.1007/s00709-011-0331-0>
- Hermans, C., Chen, J., Coppens, F., Inzé, D., & Verbruggen, N. (2011). Low magnesium status in plants enhances tolerance to cadmium exposure. *New Phytologist*, 192(2), 428–436. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2011.03814.x>
- Hu, W., Chen, Y., Huang, B., & Niedermann, S. (2014). Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Vegetables from a Typical Greenhouse Vegetable Production System in China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 20(5), 1264–1280. <https://doi.org/10.1080/10807039.2013.831267>
- Imai, S., Tsuge, N., Tomotake, M., Nagatome, Y., Sawada, H., Nagata, T., & Kumagai, H. (2002). An onion enzyme that makes the eyes water. *Nature*, 419(6908), 685. <https://doi.org/10.1038/419685a>
- Imeri, R., Kullaj, E., Duhani, E., & Millaku, L. (2019). Concentrations of heavy metals of in apple fruits around the industrial area of Mitrovica, Kosovo. *Iraqi Journal of Agricultural Sciences*, 50(1), 256–266.
- Imeri, R., Kullaj, E., & Millaku, L. (2019). Distribution of heavy metals in apple tissues grown in the soils of industrial area. *Journal of Ecological Engineering*, 20(3),

- 57–66. <https://doi.org/10.12911/22998993/99733>
- Intawongse, M., & Dean, J. R. (2006). Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additives and Contaminants*, 23(1), 36–48. <https://doi.org/10.1080/02652030500387554>
- Islam, E. ul, Yang, X. e., He, Z. li, & Mahmood, Q. (2007). Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *Journal of Zhejiang University. Science. B.*, 8(1), 1–13. <https://doi.org/10.1631/jzus.2007.B0001>
- ISO 10390. (2021). *Soil, treated biowaste and sludge – Determination of pH*. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10390:ed-3:v1:en>
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Jamal, A., Delavar, M. A., Naderi, A., Nourieh, N., Medi, B., & Mahvi, A. H. (2019). Distribution and health risk assessment of heavy metals in soil surrounding a lead and zinc smelting plant in Zanjan, Iran. *Human and Ecological Risk Assessment*, 25(4), 1018–1033. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1460191>
- Jiang, Y., Chao, S., Liu, J., Yang, Y., Chen, Y., Zhang, A., & Cao, H. (2017). Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 168, 1658–1668. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.088>
- Jung, M. C., & Thornton, I. (1996). Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 11(1–2), 53–59. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00075-5](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00075-5)
- Kabata-Pendias, A. (2010). Trace elements in soils and plants: Fourth edition. U *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. <https://doi.org/10.1201/b10158>
- Kachenko, A. G., & Singh, B. (2006). Heavy metals contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated cities in Australia. *Water, Air, and Soil*

*Pollution*, 169, 101–123.

- Kadir, M. M., Janjua, N. Z., Kristensen, S., Fatmi, Z., & Sathiakumar, N. (2008). Status of children's blood lead levels in Pakistan: Implications for research and policy. *Public Health*, 122, 708–715. <https://doi.org/10.1016/j.puhe.2007.08.012>
- Kale, R., Sawate, A., Kshrisagar, R., & Patil, BMMane, R. (2018). Studies on evaluation of physical and chemical composition of beetroot (*Beta vulgaris* L.). *Researchgate.Net*, 6(2), 2977–2979.
- Kelepertzis, E. (2014). Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma*, 221–222, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.01.007>
- Kerger, B. D., Finley, B. L., Corbett, G. E., Dodge, D. G., & Paustenbach, D. J. (1997). Ingestion of chromium(VI) in drinking water by human volunteers: Absorption, distribution, and excretion of single and repeated doses. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 50(1), 67–95. <https://doi.org/10.1080/009841097160618>
- Khan, M. A., Majeed, R., Fatima, S. U., Khan, M. A., & Shaukat, S. S. (2020). Occurrence, distribution and health effects of heavy metals in commercially available vegetables in Karachi. *International Journal of Biology and Biotechnology*, 17(2), 319–328.
- Khan, Z. I., Ahmad, K., Yasmeen, S., Akram, N. A., Ashraf, M., & Mehmood, N. (2017). Potential health risk assessment of potato (*Solanum tuberosum* L.) grown on metal contaminated soils in the central zone of Punjab, Pakistan. *Chemosphere*, 166, 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.064>
- Kim, M. J., Moon, Y., Tou, J. C., Mou, B., & Waterland, N. L. (2016). Nutritional value, bioactive compounds and health benefits of lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, 49, 19–34. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.03.004>
- Kim, S., Lim, H., & Lee, I. (2010). Enhanced heavy metal phytoextraction by *Echinochloa crus-galli* using root exudates. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 109(1), 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2009.06.018>
- Kračun-Kolarević, M., Kolarević, S., Jovanović, J., Đorđević, J., Ilić, M., Sunjog, K.,

- Kostić-Vuković, J., Divac Rankov, A., Ilić, B., Pešić, V., Vuković-Gačić, B., & Paunović, M. (2020). Impact of pollution on rivers in Montenegro: Ecotoxicological perspective. *Handbook of Environmental Chemistry*, 93, 111–133. [https://doi.org/10.1007/698\\_2019\\_425](https://doi.org/10.1007/698_2019_425)
- Kumar, S. (2004). Occupational Exposure Associated with Reproductive Dysfunction. *Journal of Occupational Health*, 46(1), 1–19. <https://doi.org/10.1539/joh.46.1>
- Kuwahara, K., Suzuki, R., Ito, Y., Mikami, T., & Onodera, Y. (2014). An analysis of genetic differentiation and geographical variation of spinach germplasm using SSR markers. *Plant Genetic Resources: Characterisation and Utilisation*, 12(2), 185–190. <https://doi.org/10.1017/S1479262113000464>
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380–394. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1592108>
- Li, H., Ji, H., Shi, C., Gao, Y., Zhang, Y., Xu, X., Ding, H., Tang, L., & Xing, Y. (2017). Distribution of heavy metals and metalloids in bulk and particle size fractions of soils from coal-mine brownfield and implications on human health. *Chemosphere*, 172(April), 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.021>
- Li, J., & Sun, C. (2016). Evaluation of the migration of thallium, cadmium, vanadium, and chromium from a thermal power plant. *Environmental Earth Sciences*, 75(5), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5159-z>
- Li, J., Xie, Z. M., Xu, J. M., & Sun, Y. F. (2006). Risk assessment for safety of soils and vegetables around a lead/zinc mine. *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 37–44. <https://doi.org/10.1007/s10653-005-9009-x>
- Liang, G., Gong, W., Li, B., Zuo, J., Pan, L., & Liu, X. (2019). Analysis of heavy metals in foodstuffs and an assessment of the health risks to the general public via consumption in Beijing, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(6), 1–10. <https://doi.org/10.3390/ijerph16060909>
- Lin, Y. F., & Aarts, M. G. M. (2012). The molecular mechanism of zinc and cadmium

- stress response in plants. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 69(19), 3187–3206. <https://doi.org/10.1007/s00018-012-1089-z>
- Linnik, V. G., Minkina, T. M., Bauer, T. V., Saveliev, A. A., & Mandzhieva, S. S. (2020). Geochemical assessment and spatial analysis of heavy metals pollution around coal-fired power station. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(12), 4087–4100. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00361-z>
- Liu, K., Li, C., Tang, S., Shang, G., Yu, F., & Li, Y. (2020). Heavy metal concentration, potential ecological risk assessment and enzyme activity in soils affected by a lead-zinc tailing spill in Guangxi, China. *Chemosphere*, 251, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126415>
- Liu, S., Tian, S., Li, K., Wang, L., & Liang, T. (2018). Heavy metal bioaccessibility and health risks in the contaminated soil of an abandoned, small-scale lead and zinc mine. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15), 15044–15056. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1660-8>
- Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J., Wang, F., & Brookes, P. C. (2013). Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: A multi-medium analysis. *Science of the Total Environment*, 463–464, 530–540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.064>
- López, M. L., Peralta-Videa, J. R., Parsons, J. G., Duarte-Gardea, M., & Gardea-Torresdey, J. L. (2008). Concentration and biotransformation of arsenic by *Prosopis* sp. grown in soil treated with chelating agents and phytohormones. *Environmental Chemistry*, 5(5), 320–331. <https://doi.org/10.1071/EN08044>
- Lukić, M. M. (2012). *Uticaj opravišača na biološke osobine i kvalitet ploda jabuke (Malus domestica Borkh.)*.
- M N V Prasad. (2004). Heavy Metal Stress in Plants From Biomolecules to Ecosystems. U *Springer* (str. 1–14).
- Mahbub, K. R., Krishnan, K., Naidu, R., Andrews, S., & Megharaj, M. (2017). Mercury toxicity to terrestrial biota. *Ecological Indicators*, 74, 451–462. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.12.004>
- Maksimović, I., Putnik-Delić, M., Ilin, Ž., & Miroslavljević, M. (2012). Essential (Cu and Zn) and trace (Pb and Cd) heavy metal loads in onion and potato. *Agroznanje*,

- 13(1), 113–122. <https://doi.org/10.7251/agren1201113m>
- Manea, D. N., Ienciu, A. A., Ștef, R., Șmuleac, I. L., Gergen, I. I., & Nica, D. V. (2020). Health risk assessment of dietary heavy metals intake from fruits and vegetables grown in selected old mining areas—A case study: The Banat area of Southern Carpathians. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(14), 1–19. <https://doi.org/10.3390/ijerph17145172>
- Manzoor, J., Sharma, M., & Wani, K. A. (2018). Heavy metals in vegetables and their impact on the nutrient quality of vegetables: A review. *Journal of Plant Nutrition*, 41(13), 1744–1763. <https://doi.org/10.1080/01904167.2018.1462382>
- Marić, M. J. (2014). *Mogućnost korišćenja nekih divljih i kultivisanih biljaka za remedijaciju zemljišta.*
- Martin, S., & Wendy Griswold. (2009). Human Health Effects of Heavy Metals. *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, 15, 505–510.
- McBride, M. B. (2002). Cadmium uptake by crops estimated from soil Cd and pH. *Soil Science*, 167(1), 62–67.
- Medvedeva, Y., Kucher, A., Lipsa, J., & Hełdak, M. (2021). Human health risk assessment on the consumption of apples growing in urbanized areas: Case of kharkiv, ukraine. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1–14. <https://doi.org/10.3390/ijerph18041504>
- Milošić, D. (2020). *Utjecaj čestica nanosrebra na rast i pojavu oksidacijskog stresa u korjenčićima luka (Allium cepa L.).*
- Mirecki, N., Agič, R., Šunić, L., Milenković, L., & Ilić, Z. S. (2015). Transfer factor as indicator of heavy metals content in plants. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(11c), 4212. <https://www.researchgate.net/publication/285589331>
- Mišurović, A., Miljanić, Z., Petrović, D., Radulović, M., Jovović, A., Čelebić, A., & Jablan, N. (2013). Bazne studije za detaljni prostorni plan Termoelektrane u Pljevljima (DPP) i stratešku procjenu uticaja na životnu sredinu (SPU) za DPP: Analiza stanja životne sredine opštine Pljevlja sa aspekta uticaja postojećih i planiranih tehnološkim procesa termoel. U *Smart Environment Solutions: Sv. June*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2014.12>

- Mnasri, M., Ghabriche, R., Fourati, E., Zaier, H., Sabally, K., Barrington, S., Lutts, S., Abdelly, C., & Ghnaya, T. (2015). Cd and Ni transport and accumulation in the halophyte *Sesuvium portulacastrum*: Implication of organic acids in these processes. *Frontiers in Plant Science*, 6, 1–9. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00156>
- MONSTAT. (2011). Popis stanovništva, domaćinstava i stanova u Crnoj Gori 2011. godine. *Zavod za statistiku*, 83. [https://www.monstat.org/userfiles/file/popis2011/saopstenje/saopstenje\(1\).pdf](https://www.monstat.org/userfiles/file/popis2011/saopstenje/saopstenje(1).pdf)
- Montenegroinženjering. (2007). Prostorni plan Crne Gore do 2020. godine-Predlog. *Ministarstvo za ekonomski razvoj*, 1–195.
- Morelock, T. E., & Correll, J. C. (2003). Spinach. U *Handbook of Plant Breeding* (Izdanje 2001, str. 189–218).
- Moreno-Jiménez, E., Esteban, E., & Peñalosa, J. M. (2012). The fate of arsenic in soil-plant systems. U *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Sv. 215). [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1463-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1463-6_1)
- Mou, B. (2008). Vegetables - Lettuce. U *Handbook of Plant Breeding* (Sv. 1, str. 75–116).
- Mou, B., & Ryder, E. J. (2004). Relationship between the nutritional value and the head structure of lettuce. *Acta Horticulturae*, 637, 361–367. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2004.637.45>
- Muller, G. (1969). Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108–118.
- Muller, G. (1981). Die Schwermetallbelastung der sediment des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemiker Zeitung*, 105, 157–164.
- Murtić, S., Brković, D., Đurić, M., & Vujinović, I. (2014). Heavy metal dynamics in the soil-leaf-fruit system under intensive apple cultivation. *Acta agriculturae Serbica*, 19(38), 123–132. <https://doi.org/10.5937/aaser1438123m>
- Murtić, S., Čivić, H., Hadžiahmetović, E., Behmen, F., & Kojić, A. (2014). Accumulation of heavy metals in fruits of apple cultivar " Idared " grown on different localities. *Works of the Faculty of Agricultural and Food Sciences*, 59(64/2), 39–46.

- Navas, A., & Machín, J. (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): Controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 17(8), 961–973. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00006-9)
- Nedelescu, M., Bălălaşu, D., Baconi, D., Jula, M., Morar, D., Gligor, A., & Bălălaşu, C. (2015). Preliminary assessment of heavy metals content of vegetables grown in industrial areas in Romania. *Farmacia*, 63(2), 296–300.
- Nikezić, M. (2020). *Sadržaj policikličnih aromatičnih ugljovodonika i metala u hrani – procjena rizika u opštini Pljevlja*.
- Nikolaidis, C., Zafiriadis, I., Mathioudakis, V., & Constantinidis, T. (2010). Heavy metal pollution associated with an abandoned lead-zinc mine in the Kirki Region, NE Greece. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 85(3), 307–312. <https://doi.org/10.1007/s00128-010-0079-9>
- Nujkić, M. M. (2016). *Biomonitoring teških metala u oblastima zagađenim rudarsko-metalurškim aktivnostima korišćenjem voćnih vrsta: divlja kupina, vinova loza, vinogradarska breskva i jabuka*.
- Obradović, A., Radivojević, D., Vajgand, D., & Rekanović, E. (2013). Priručnik za integralnu proizvodnju i zaštitu jabuke. U *Institut za primenu nauke u poljoprivredi, Beograd*.
- Oosthuizen, J. (2012). *Environmental health – emerging issues and practice*.
- Oves, M., Khan, M. S., Zaidi, A., & Ahmad, E. (2012). Soil Contamination, Nutritive Value, and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals: An Overview. *Toxicity of Heavy Metals to Legumes and Bioremediation*, 1–27. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0730-0>
- Özkul, C. (2016). Heavy metal contamination in soils around the Tunçbilek Thermal Power Plant (Kütahya, Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(5), 12. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5295-2>
- Öztürk, E., Atsan, E., Polat, T., & Kara, K. (2011). Variation in heavy metal concentrations of potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars. *Journal of Animal and Plant Sciences*, 21(2), 235–239.
- Page, V., & Feller, U. (2015). Heavy Metals in Crop Plants: Transport and



- Redistribution Processes on the Whole Plant Level. *Agronomy*, 5(3), 447–463.  
<https://doi.org/10.3390/agronomy5030447>
- Pajević, S., Arsenov, D., Nikolić, N., Borišev, M., Orčić, D., Župunski, M., & Mimica-Dukić, N. (2018). Heavy metal accumulation in vegetable species and health risk assessment in Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(8), 1–14.  
<https://doi.org/10.1007/s10661-018-6743-y>
- Palmer, C. M., & Guerinot, M. Lou. (2009). Facing the challenges of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants. *Nature Chemical Biology*, 5(5), 333–340.  
<https://doi.org/10.1038/nchembio.166>
- Palmgren, M. G. (2001). Plant plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPases: powerhouses of nutrient uptake. *Annual review of plant physiology and molecular biology*, 52, 817–845.
- Pandey, P., & Division, E. (2011). Effect of Heavy metals on Morphological and Biochemical characteristics of *Albizia procera* ( Roxb .) Benth . Seedlings. *International Journal of Environmental Sciences*, 1(5), 1009–1018.
- Pareek, S., Sagar, N. A., Sharma, S., & Kumar, V. (2017). Onion (*Allium cepa* L.). *Fruit and Vegetable Phytochemicals: Chemistry and Human Health: Second Edition*, 2(January 2018), 1145–1161. <https://doi.org/10.1002/9781119158042.ch58>
- Paustenbach, D. J., Panko, J. M., Fredrick, M. M., Finley, B. L., & Proctor, D. M. (1997). Urinary Chromium as a Biological Marker of Environmental Exposure: What Are the Limitations? *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26, 23–34.  
<https://doi.org/10.1006/rtp.1997.1135>
- Peralta-Videa, J. R., Lopez, M. L., Narayan, M., Saupe, G., & Gardea-Torresdey, J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 41(8–9), 1665–1677. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2009.03.005>
- Plum, L. M., Rink, L., & Hajo, H. (2010). The essential toxin: Impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(4), 1342–1365. <https://doi.org/10.3390/ijerph7041342>
- Press, C. (2006). *China's Health Statistical Yearbook*.
- Pruvot, C., Douay, F., Hervé, F., & Waterlot, C. (2006). Heavy metals in soil, crops and

- grass as a source of human exposure in the former mining areas. *Journal of Soils and Sediments*, 6(4), 215–220. <https://doi.org/10.1065/jss2006.10.186>
- Puljić, V. M. (2014). Zagađenje vazduha i zdravlje u Crnoj Gori Činjenice , brojke i preporuke. *Health and Environment Alliance, Decembar*, 1–4.
- Reddy, B. J., Mandal, R., Chakroborty, M., Hijam, L., & Dutta, P. (2018). A Review on Potato (*Solanum tuberosum* L.) and its Genetic Diversity. *International Journal of Genetics*, 10(2), 360–364. <https://doi.org/10.9735/0975-2862.10.2.360-364>
- Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I., & Akash, M. S. H. (2018). Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of Cellular Biochemistry*, 119(1), 157–184. <https://doi.org/10.1002/jcb.26234>
- Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., & O'connor, P. (2014). Chemistry of Europe's agricultural soils–Part B: General background information and further analysis of the GEMAS data set. U *Geologisches Jahrbuch (Reihe B)* (Sv. 103).
- Reyniers, S., Ooms, N., Gomand, S. V., & Delcour, J. A. (2020). What makes starch from potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers unique: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(5), 2588–2612. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12596>
- Reza, S. K., Baruah, U., Singh, S. K., & Das, T. H. (2015). Geostatistical and multivariate analysis of soil heavy metal contamination near coal mining area, Northeastern India. *Environmental Earth Sciences*, 73(9), 5425–5433. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3797-1>
- Rodriguez-Iruretagoiena, A., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Gredilla, A., Ramos, C. G., Oliveira, M. L. S., Arana, G., de Diego, A., Madariaga, J. M., & Silva, L. F. O. (2015). Fate of hazardous elements in agricultural soils surrounding a coal power plant complex from Santa Catarina (Brazil). *Science of the Total Environment*, 508, 374–382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.015>
- Roy, M., & Mcdonald, L. M. (2015). Metal Uptake in Plants and Health Risk Assessments in Metal-Contaminated Smelter Soils. *Land Degradation and Development*, 26(8), 785–792. <https://doi.org/10.1002/ldr.2237>
- Saha, J. C., Dikshit, A. K., Bandyopadhyay, M., & Saha, K. C. (1999). A Review of Arsenic

- Poisoning and its Effects on Human Health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(3), 281–313.  
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/10643389991259227>
- Salido, A. L., Hasty, K. L., Lim, J., & Butcher, D. J. (2003). Phytoremediation of Arsenic and Lead in Contaminated Soil Using Chinese Brake Ferns (*Pteris vittata*) and Indian Mustard (*Brassica juncea*) Phytoremediation of Arsenic and Lead in Contaminated Soil Using Chinese Brake Ferns ( *Pteris vittata* ) and Indian. *International Journal of Phytoremediation*, 5(2), 89–103.
- Šćepanović, L., Milošević, B., Đukanović, G., Bataković, M., Božović, A., & Tadić, I. (2019). Informacija o stanju životne sredine u Crnoj Gori za 2018. godinu. U *Agencija za zaštitu životne sredine Crne Gore*.
- Šebek, G. (2019). Influence of air pollution to amount of total organic acids in wild fruits plants in Pljevlja region. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 29(March), 81–85.
- Shaheen, N., Irfan, N. M., Khan, I. N., Islam, S., Islam, M. S., & Ahmed, M. K. (2016). Presence of heavy metals in fruits and vegetables: Health risk implications in Bangladesh. *Chemosphere*, 152, 431–438.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.060>
- Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Schreck, E., Xiong, T., & Niazi, N. K. (2017). Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 36–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.063>
- Silberstein, T., Saphier, O., Paz-Tal, O., Trimarchi, J. R., Gonzalez, L., & Keefe, D. L. (2006). Lead concentrates in ovarian follicle compromises pregnancy. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 20(3), 205–207.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2006.05.001>
- Singh, A., Sharma, R. K., Agrawal, M., & Marshall, F. M. (2010). Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food and Chemical Toxicology*, 48(2), 611–619. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.11.041>
- Singh, R., Singh, D. P., Kumar, N., Bhargava, S. K., & Barman, S. C. (2010).

- Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area. *Journal of Environmental Biology*, 31(4), 421–430.
- Singh, O. V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja, R., & Jain, R. K. (2003). Phytoremediation: An overview of metallic ion decontamination from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61(5–6), 405–412. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1244-4>
- Šír, M., Strakova, J., & Petrlik, J. (2016). *Impact of heavy metals from Balkan power plants on inhabitants and the environment*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.31294.43848>
- Smith, O. (1969). Potatoes: Production, storing, processing. *American Potato Journal*, 46(5), 184.
- Souri, M. K., Alipanahi, N., Hatamian, M., Ahmadi, M., & Tesfamariam, T. (2018). Elemental profile of heavy metals in garden cress, coriander, lettuce and spinach, commonly cultivated in Kahrizak, South of Tehran-Iran. *Open Agriculture*, 3(1), 32–37. <https://doi.org/10.1515/opag-2018-0004>
- Stevanović, V., Gulan, L., Milenković, B., Valjarević, A., Zeremski, T., & Penjišević, I. (2018). Environmental risk assessment of radioactivity and heavy metals in soil of Toplica region, South Serbia. *Environmental Geochemistry and Health*, 40(5), 2101–2118. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0085-0>
- Sun, T., Simon, P. W., & Tanumihardjo, S. A. (2009). Antioxidant phytochemicals and antioxidant capacity of biofortified carrots (*Daucus carota* L.) of various colors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(10), 4142–4147. <https://doi.org/10.1021/jf9001044>
- Tang, Q., Liu, G., Zhou, C., Zhang, H., & Sun, R. (2013). Distribution of environmentally sensitive elements in residential soils near a coal-fired power plant: Potential risks to ecology and children's health. *Chemosphere*, 93(10), 2473–2479. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.015>
- Taylor, P. (1964). *Sample sentences for Disclosures Manuscripts without the appropriate disclosures in the text will not be accepted!*
- Taylor S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1273–1285.

- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. U *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (Sv. 101). <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>
- Tošić, S., Alagić, S., Dimitrijević, M., Pavlović, A., & Nujkić, M. (2016). Plant parts of the apple tree (*Malus* spp.) as possible indicators of heavy metal pollution. *Ambio*, 45(4), 501–512. <https://doi.org/10.1007/s13280-015-0742-9>
- Tran, T. A., & Popova, L. P. (2013). Functions and toxicity of cadmium in plants: Recent advances and future prospects. *Turkish Journal of Botany*, 37(1), 1–13. <https://doi.org/10.3906/bot-1112-16>
- Turhan, Garad, A. M. K., Hançerlioğulları, A., Kurnaz, A., Gören, E., Duran, C., Karataşlı, M., Altıkulaç, A., Savacı, G., & Aydın, A. (2020). Ecological assessment of heavy metals in soil around a coal-fired thermal power plant in Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 79(6), 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-8864-1>
- UNDP. (2004). *Stuck in the Past- Energy , Environment and Poverty in Serbia and Montenegro*.
- US EPA. (1989). *Risk assessment guidance for superfund volume I human health evaluation manual (Part A)*. Office of Emergency and Remedial Response. U.S. Environmental Protection Agency Washington, 20450. EPA/540/1-89/002.
- US EPA. (1996). *Acid digestion of sediments, sludges and soils*. Revision 2, Washington DC. [https://doi.org/https://doi.org/10.18907/jjsre.18.7\\_723\\_2](https://doi.org/https://doi.org/10.18907/jjsre.18.7_723_2)
- US EPA. (2002). *Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites*. Office of Solid Waste and Emergency Response. OSWER 9355.4-24.
- US EPA. (2009). *DOD Vapor Intrusion Handbook*. The Tri-Service Environmental Risk Assessment Workgroup. Exposure Factor Handbook (EFH).
- US EPA. (2011). *Exposure factors handbook: 2011 edition*. National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Washington, 20460. EPA/600/R-09/052F.
- US EPA. (2015). *Recommended Use of BW3/4 as the Default Method in Derivation of the Oral Reference Dose*. Office of the Science Advisor Risk Assessment Forum U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460.

- <http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/recommendeduse-ofbw34.pdf>
- Vasin, J., Ninkov, J., Zeremski, T., Sekulić, P., Milić, S., Milošević, N., & Marinković, J. (2011). Projekat: Program praćenja kvaliteta poljoprivrednog i nepoljoprivrednog zemljišta na teritoriji grada Novog Sada tokom 2011. godine. *Novi Sad, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Laboratorija za zemljište i agroekologiju.*
- Verkleij, J. A. C., Golan-Goldhirsh, A., Antosiewicz, D. M., Schwitzguébel, J. P., & Schröder, P. (2009). Dualities in plant tolerance to pollutants and their uptake and translocation to the upper plant parts. *Environmental and Experimental Botany*, 67(1), 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.05.009>
- Violeta Ž. Mickovski Stefanović. (2012). *Uticao genotipa i lokaliteta na dinamiku akumulacije teških metala u vegetativnim organima pšenice.*
- Vujošević, M. (2013). *Uticao Termoelektrane Pljevlja na zdravlje stanovništva Pljevalja.*
- Vukadinović, V., & Lončarević, Z. (1997). *Ishrana bilja.*
- Wang, Q., Liu, J., & Cheng, S. (2015). Heavy metals in apple orchard soils and fruits and their health risks in Liaodong Peninsula, Northeast China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4178-7>
- Wang, Y., Wang, R., Fan, L., Chen, T., Bai, Y., Yu, Q., & Liu, Y. (2017). Assessment of multiple exposure to chemical elements and health risks among residents near Huodehong lead-zinc mining area in Yunnan, Southwest China. *Chemosphere*, 174, 613–627. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.055>
- Weissmannová, H. D., Mihočová, S., Chovanec, P., & Pavlovský, J. (2019). Potential ecological risk and human health risk assessment of heavy metal pollution in industrial affected soils by coal mining and metallurgy in Ostrava, Czech Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(22), 19. <https://doi.org/10.3390/ijerph16224495>
- WHO, (2011). JOINT FAO / WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME CODEX COCONTAMINANTS IN FOODS Fifth Session The Hague , The Netherlands , 21 - 25 March 2011 WORKING DOCUMENT FOR INFORMATION AND USE IN

DISCUSSIONS RELATED TO CONTAMINANTS AND TOXINS IN THE GSCTFF  
Dioxin COMMITTEE ON. *Codex Stan 193-1995, March.*

- Wu, J., Long, J., Liu, L., Li, J., Liao, H., Zhang, M., Zhao, C., & Wu, Q. (2018). Risk assessment and source identification of toxic metals in the agricultural soil around a Pb/Zn mining and smelting area in Southwest China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(9), 1–19. <https://doi.org/10.3390/ijerph15091838>
- Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., & Bi, J. (2018). A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 642, 690–700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.068>
- Yargholi, B., Azimi, A. A., Baghvand, A., Liaghat, A. M., & Fardi, G. A. (2008). Investigation of cadmium absorption and accumulation in different parts of some vegetables. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 3(3), 357–364.
- Ye, X., Xiao, W., Zhang, Y., Zhao, S., Wang, G., Zhang, Q., & Wang, Q. (2015). Assessment of heavy metal pollution in vegetables and relationships with soil heavy metal distribution in Zhejiang province, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(6), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4604-5>
- Zhang, D., & Hamauzu, Y. (2004). Phenolic compounds and their antioxidant properties in different tissues of carrots (*Daucus carota* L.). *International Journal of Food, Agriculture & Environment*, 2, 332–339. <http://www.isfae.org/scientificjournal/2004/issue1/pdf/food/f16.pdf>
- Zhao, H., Xia, B., Fan, C., Zhao, P., & Shen, S. (2012). Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China. *Science of the Total Environment*, 417–418, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.047>
- Zhao, K., Zhang, W., Zhou, L., Liu, X., Xu, J., & Huang, P. (2009). Modeling transfer of heavy metals in soil-rice system and their risk assessment in paddy fields. *Environmental Earth Sciences*, 59(3), 519–527. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0049-x>

- Zheng, N., Liu, J., Wang, Q., & Liang, Z. (2010). Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district, Northeast of China. *Science of the Total Environment*, 408(4), 726–733. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.075>
- Zhou, M., Liao, B., Shu, W., Yang, B., & Lan, C. (2015). Pollution Assessment and Potential Sources of Heavy Metals in Agricultural Soils around Four Pb/Zn Mines of Shaoguan City, China. *Soil and Sediment Contamination*, 24(1), 76–89. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.914152>
- Zwolak, A., Sarzyńska, M., Szpyrka, E., & Stawarczyk, K. (2019). Sources of Soil Pollution by Heavy Metals and Their Accumulation in Vegetables: a Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 230(7), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y>



## **Biografija**

Nevena Cupara je rođena 12.4.1993. godine u Pljevljima. Osnovnu školu „Salko Aljković“ završila je 2008. godine. Gimnaziju „Tanasije Pejatović“ završila je 2012. godine takođe u Pljevljima, nakon čega upisuje Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, smjer biohemija. Godine 2016. odlazi u Grac gdje u okviru Ljetnje škole hemije boravi šest nedelja



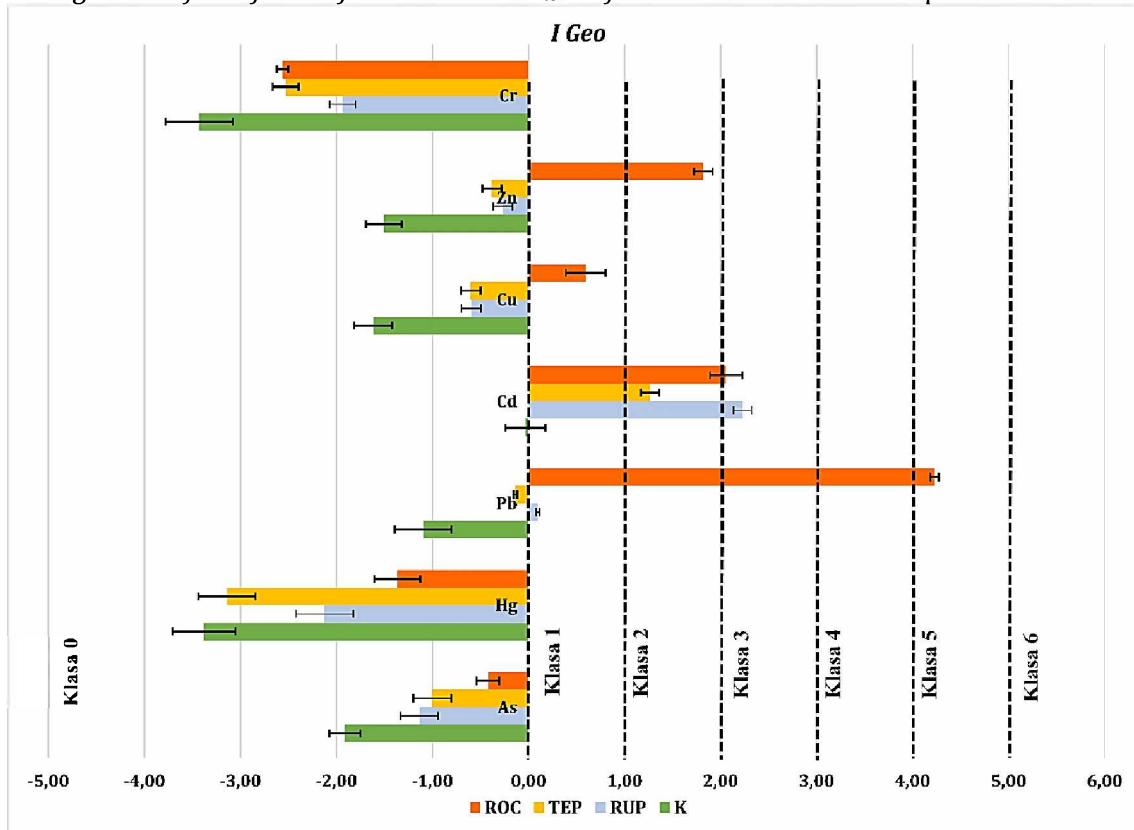
na Departmanu za biotehnologiju Tehničkog univerziteta. Te iste godine upisuje master studije na istom departmanu i odlazi na studentsku razmjenu u Aveiro (Portugal), gdje radi ekperimentalni dio master rada, koji je odbranila 2018. godine.

Kao doktorand na projektu „Procjena zdravstvenog rizika u opštini Pljevlja na osnovu podataka dobijenih iz humanog biomonitoringa“ bila je angažovana u periodu od 2019. – 2022. godine u okviru koga je odradila eksperimentalni dio doktorske teze.

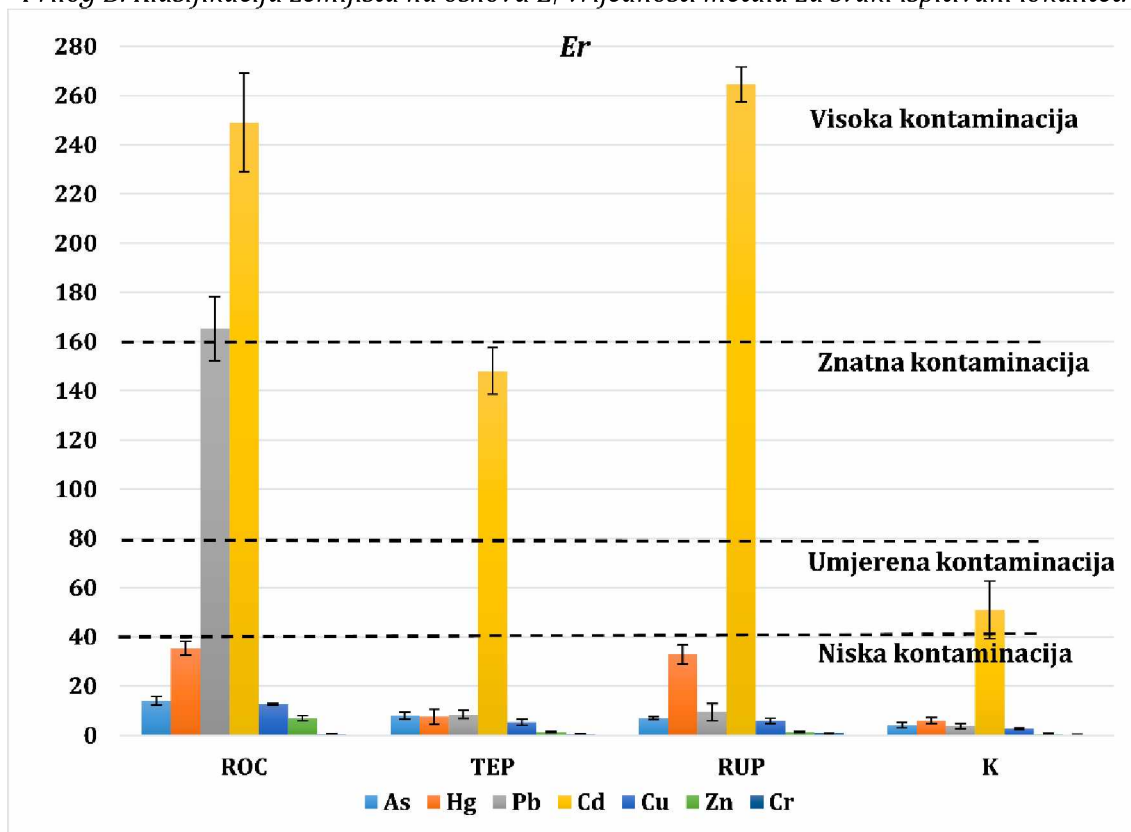
Trenutno je angažovana kao analitičar u laboratoriji za gasnu hromatografiju na odjeljenju za Instrumentalnu dijagnostiku Instituta za javno zdravlje Crne Gore.



Prilog A. Klasifikacija zemljišta na osnovu  $I_{Geo}$  vrijednosti metala za svaki ispitivani lokalitet.



Prilog B. Klasifikacija zemljišta na osnovu  $E_r$  vrijednosti metala za svaki ispitivani lokalitet.



Prilog C. Procijenjene prosječne dnevne doze ( $ADD_s$ ) ( $mg \cdot kg^{-1} \cdot dan^{-1}$ ) teških metala gutanjem ( $ADD_{ing}$ ), udisanjem/inhalacijom ( $ADD_{inh}$ ), dermalnim kontaktom sa poljoprivrednim zemljištem ( $ADD_{derm}$ ) za odrasle i djecu za izračunavanje nekancerogenog rizika.

Lokalitet	Element	Djeca			Odrasli		
		$ADD_{ing}$	$ADD_{inh}$	$ADD_{der}$	$ADD_{ing}$	$ADD_{inh}$	$ADD_{der}$
ROC	As	1,42E-04	3,98E-09	1,20E-05	2,94E-05	4,32E-09	3,52E-06
	Hg	2,77E-06	7,73E-11	7,74E-09	5,70E-07	8,39E-11	2,28E-09
	Pb	5,17E-03	1,45E-07	1,45E-05	1,07E-03	1,57E-07	4,26E-06
	Cd	1,95E-05	5,45E-10	1,64E-09	4,02E-06	5,91E-10	1,60E-08
	Cu	8,87E-04	2,48E-08	7,45E-08	1,83E-04	2,69E-08	7,30E-07
	Zn	5,18E-03	1,45E-07	1,45E-05	1,07E-03	1,57E-07	4,26E-06
	Cr	1,84E-04	5,15E-09	5,16E-07	3,80E-05	5,59E-09	1,52E-07
TEP	As	8,06E-05	2,25E-09	6,77E-06	1,66E-05	2,44E-09	1,99E-06
	Hg	5,90E-07	1,65E-11	1,65E-09	1,22E-07	1,79E-11	4,85E-10
	Pb	2,64E-04	7,39E-09	7,40E-07	5,45E-05	8,02E-09	2,18E-07
	Cd	1,16E-05	3,24E-10	3,25E-08	2,39E-06	3,52E-10	9,54E-09
	Cu	3,73E-04	1,04E-08	1,05E-06	7,70E-05	1,13E-08	3,07E-07
	Zn	9,38E-04	2,62E-08	2,63E-06	1,93E-04	2,85E-08	7,72E-07
	Cr	1,99E-04	5,56E-09	5,57E-07	4,10E-05	6,04E-09	1,64E-07
RUP	As	7,18E-05	2,01E-09	6,03E-06	1,48E-05	2,18E-09	1,77E-06
	Hg	2,57E-06	7,17E-11	7,19E-09	5,29E-07	7,79E-11	2,11E-09
	Pb	2,94E-04	8,21E-09	8,23E-07	6,06E-05	8,91E-09	2,42E-07
	Cd	2,07E-05	5,78E-10	5,80E-08	4,27E-06	6,28E-10	1,70E-08
	Cu	4,09E-04	1,14E-08	1,15E-06	8,44E-05	1,24E-08	3,37E-07
	Zn	9,49E-04	2,65E-08	2,66E-06	1,96E-04	2,88E-08	7,81E-07
	Cr	2,89E-04	8,06E-09	8,08E-07	5,95E-05	8,75E-09	2,37E-07
K	As	4,17E-05	1,16E-09	3,50E-06	8,59E-06	1,26E-09	1,03E-06
	Hg	4,61E-07	1,29E-11	1,29E-09	9,50E-08	1,40E-11	3,79E-10
	Pb	1,14E-04	3,19E-09	3,20E-07	2,35E-05	3,46E-09	9,39E-08
	Cd	3,99E-06	1,11E-10	1,12E-08	8,23E-07	1,21E-10	3,28E-09
	Cu	1,88E-04	5,25E-09	5,26E-07	3,88E-05	5,70E-09	1,55E-07
	Zn	4,24E-04	1,18E-08	1,19E-06	8,74E-05	1,28E-08	3,49E-07
	Cr	8,84E-05	2,47E-09	2,48E-07	1,82E-05	2,68E-09	7,28E-08

Prilog D. Rezultati koeficijenta opasnosti (HQ) TM uslovljene gutanjem ( $HQ_{ing}$ ), udisanjem/inhalacijom ( $HQ_{inh}$ ), dermalnim kontaktom sa poljoprivrednim zemljištem ( $HQ_{der}$ ) za odrasle i djecu za izračunavanje nekancerogenog rizika.

Lokalitet	Element	Djeca			Odrasli		
		$HQ_{ing}$	$HQ_{inh}$	$HQ_{der}$	$HQ_{ing}$	$HQ_{inh}$	$HQ_{der}$
ROC	As	5,74E-01	5,74E-01	1,40E+00	8,34E-02	8,34E-02	2,03E-01
	Hg	1,12E-03	3,91E-02	1,59E-01	1,62E-04	5,67E-03	2,31E-02
	Pb	1,79E+00	1,78E+00	1,19E+01	2,60E-01	2,58E-01	1,73E+00
	Cd	2,36E-02	2,36E-02	2,36E+00	3,43E-03	3,43E-03	3,43E-01
	Cu	2,68E-02	2,56E-02	8,95E-02	3,90E-03	3,71E-03	1,30E-02
	Zn	2,09E-02	2,09E-02	1,04E-01	3,03E-03	3,03E-03	1,52E-02
	Cr	7,43E-02	7,79E+00	3,72E+00	1,08E-02	1,13E+00	5,39E-01
TEP	As	3,25E-01	3,25E-01	7,93E-01	4,72E-02	4,72E-02	1,15E-01
	Hg	2,38E-04	8,33E-03	3,40E-02	3,45E-05	1,21E-03	4,94E-03
	Pb	9,14E-02	9,09E-02	6,09E-01	1,33E-02	1,32E-02	8,85E-02
	Cd	1,40E-02	1,40E-02	1,40E+00	2,04E-03	2,04E-03	2,04E-01
	Cu	1,13E-02	1,08E-02	3,77E-02	1,64E-03	1,56E-03	5,47E-03
	Zn	3,79E-03	3,79E-03	1,89E-02	5,50E-04	5,50E-04	2,75E-03
	Cr	8,03E-02	8,42E+00	4,02E+00	1,17E-02	1,22E+00	5,83E-01
RUP	As	2,90E-01	2,90E-01	7,07E-01	4,21E-02	4,21E-02	1,03E-01
	Hg	1,04E-03	3,63E-02	1,48E-01	1,50E-04	5,26E-03	2,15E-02
	Pb	1,02E-01	1,01E-01	6,77E-01	1,48E-02	1,47E-02	9,83E-02
	Cd	2,51E-02	2,51E-02	2,51E+00	3,64E-03	3,64E-03	3,64E-01
	Cu	1,24E-02	1,18E-02	4,13E-02	1,80E-03	1,71E-03	5,99E-03
	Zn	3,83E-03	3,83E-03	1,91E-02	5,56E-04	5,56E-04	2,78E-03
	Cr	1,16E-01	1,22E+01	5,82E+00	1,69E-02	1,77E+00	8,45E-01
K	As	1,68E-01	1,68E-01	4,10E-01	2,44E-02	2,44E-02	5,95E-02
	Hg	1,86E-04	6,51E-03	2,66E-02	2,70E-05	9,45E-04	3,86E-03
	Pb	3,95E-02	3,92E-02	2,63E-01	5,73E-03	5,70E-03	3,82E-02
	Cd	4,83E-03	4,83E-03	4,83E-01	7,01E-04	7,01E-04	7,01E-02
	Cu	5,69E-03	5,42E-03	1,90E-02	8,26E-04	7,86E-04	2,75E-03
	Zn	1,71E-03	1,71E-03	8,54E-03	2,48E-04	2,48E-04	1,24E-03
	Cr	4,24E-02	4,45E+00	2,12E+00	6,16E-03	6,46E-01	3,08E-01

Prilog E. Procijenjene prosječne dnevne doze ( $ADD_s$ ) ( $mg \cdot kg^{-1} \cdot dan^{-1}$ ) TM usljed gutanja ( $ADD_{ing}$ ), inhalacije ( $ADD_{inh}$ ), dermalnog kontakta sa poljoprivrednim zemljištem ( $ADD_{derm}$ ) za odrasle i djecu za izračunavanje kancerogenog rizika.

Lokalitet	Element	Djeca			Odrasli		
		$ADD_{ing}$	$ADD_{inh}$	$ADD_{der}$	$ADD_{ing}$	$ADD_{inh}$	$ADD_{der}$
ROC	As	1,42E-04	3,98E-09	1,20E-05	2,94E-05	4,32E-09	3,52E-06
	Pb	5,17E-03	1,45E-07	1,45E-05	1,07E-03	1,57E-07	4,26E-06
	Cd	1,95E-05	5,45E-10	5,46E-08	4,02E-06	5,91E-10	1,60E-08
	Cr	1,84E-04	5,15E-09	5,16E-07	3,80E-05	5,59E-09	1,52E-07
TEP	As	8,06E-05	2,25E-09	6,77E-06	1,66E-05	2,44E-09	1,99E-06
	Pb	2,64E-04	7,39E-09	7,40E-07	5,45E-05	8,02E-09	2,18E-07
	Cd	1,16E-05	3,24E-10	3,25E-08	2,39E-06	3,52E-10	9,54E-09
	Cr	1,99E-04	5,56E-09	5,57E-07	4,10E-05	6,04E-09	1,64E-07
RUP	As	7,18E-05	2,01E-09	6,03E-06	1,48E-05	2,18E-09	5,32E-08
	Pb	2,94E-04	8,21E-09	8,23E-10	6,06E-05	8,91E-09	2,42E-10
	Cd	2,07E-05	5,78E-10	1,66E-13	4,27E-06	6,28E-10	1,70E-11
	Cr	2,89E-04	8,06E-09	8,08E-10	5,95E-05	8,75E-09	2,37E-10
K	As	4,17E-05	1,16E-09	3,50E-06	8,59E-06	1,26E-09	1,03E-06
	Pb	1,14E-04	3,19E-09	3,20E-07	2,35E-05	3,46E-09	9,39E-08
	Cd	3,99E-06	1,11E-10	1,12E-08	8,23E-07	1,21E-10	3,28E-09
	Cr	8,84E-05	2,47E-09	2,48E-07	1,82E-05	2,68E-09	7,28E-08

Prilog F. Procijenjeni kancerogeni rizik ( $CR_i$ ) TM kao posljedica gutanja ( $CR_{ing}$ ), inhalacije ( $CR_{inh}$ ) i dermalnog kontakta sa poljoprivrednim zemljištem ( $CR_{der}$ ) za odrasle i djecu za izračunavanje kancerogenog rizika.

Lokalitet	Element	Djeca			Odrasli		
		$CR_{ing}$	$CR_{inh}$	$CR_{der}$	$CR_{ing}$	$CR_{inh}$	$CR_{der}$
ROC	As	2,22E-05	2,23E-04	2,22E-05	4,93E-05	4,97E-04	4,93E-05
	Pb	4,56E-06	2,25E-05	4,56E-06	9,10E-06	4,50E-05	9,10E-06
	Cd	7,68E-07	1,27E-05	7,68E-07	1,53E-06	2,54E-05	1,53E-06
	Cr	9,57E-06	8,03E-04	3,82E-04	1,91E-05	1,60E-03	7,63E-04
TEP	As	1,25E-05	1,26E-04	1,25E-05	7,28E-06	7,33E-05	7,28E-06
	Pb	2,33E-07	1,15E-06	2,33E-07	1,35E-07	6,69E-07	1,35E-07
	Cd	4,56E-07	7,56E-06	4,56E-07	2,65E-07	4,40E-06	2,65E-07
	Cr	1,03E-05	8,65E-04	4,12E-04	6,01E-06	5,04E-04	2,40E-04
RUP	As	1,11E-05	1,12E-04	1,11E-05	6,49E-06	6,54E-05	6,49E-06
	Pb	2,59E-07	1,28E-06	2,59E-07	1,50E-07	7,44E-07	1,50E-07
	Cd	8,14E-07	1,35E-05	8,14E-07	4,74E-07	7,86E-06	4,74E-07
	Cr	1,50E-05	1,26E-03	5,99E-04	8,71E-06	7,30E-04	3,48E-04
K	As	6,48E-06	6,53E-05	6,48E-06	3,76E-06	3,79E-05	3,76E-06
	Pb	1,01E-07	4,97E-07	1,01E-07	5,85E-08	2,89E-07	5,85E-08
	Cd	1,57E-07	2,61E-06	1,57E-07	9,13E-08	1,51E-06	9,13E-08
	Cr	5,47E-06	4,58E-04	2,18E-04	3,18E-06	2,66E-04	1,27E-04



Prilog G. EDI, THQ i TTHQ teških metala uzrokovane konzumacijom biljnih vrsta na teritoriji opštine Pjethylja

Lokalitet	Element	Parametar	Djeca										Odrasli					
			Jabuka	Krompir	Cvekla	Crni luk	Šargarepa	Zelena salata	Spanać	Jabuka	Krompir	Cvekla	Crni luk	Šargarepa	Zelena salata	Spanać		
ROC	Cu	EDI	0,013	0,010	0,009	0,004	0,005	0,012	0,019	0,009	0,007	0,006	0,003	0,004	0,008	0,013		
		THQ	0,302	0,261	0,228	0,107	0,136	0,298	0,449	0,205	0,177	0,154	0,072	0,092	0,202	0,304		
		EDI	0,018	0,022	0,053	0,030	0,026	0,040	0,121	0,012	0,015	0,036	0,020	0,018	0,027	0,082		
	Zn	THQ	0,057	0,073	0,175	0,099	0,086	0,126	0,387	0,038	0,049	0,119	0,067	0,059	0,085	0,262		
		EDI	0,359	0,348	0,420	0,215	0,232	0,425	0,836	0,243	0,236	0,284	0,150	0,157	0,287	0,566		
		TTHQ	0,004	0,009	0,009	0,005	0,005	0,016	0,016	0,003	0,006	0,006	0,004	0,003	0,011	0,011		
TEP	Cu	THQ	0,090	0,232	0,224	0,135	0,118	0,393	0,380	0,061	0,157	0,152	0,091	0,080	0,266	0,257		
		EDI	0,004	0,019	0,025	0,016	0,015	0,052	0,047	0,003	0,013	0,017	0,011	0,010	0,035	0,032		
		THQ	0,106	0,062	0,085	0,054	0,049	0,168	0,151	0,071	0,042	0,057	0,037	0,033	0,113	0,103		
	Zn	THQ	0,195	0,307	0,322	0,197	0,174	0,561	0,531	0,132	0,208	0,218	0,133	0,118	0,379	0,360		
		EDI	0,004	0,011	0,010	0,005	0,004	0,014	0,027	0,003	0,007	0,007	0,003	0,003	0,009	0,018		
		THQ	0,094	0,273	0,252	0,115	0,112	0,347	0,647	0,063	0,185	0,171	0,078	0,076	0,235	0,438		
RUP	Cu	EDI	0,005	0,024	0,035	0,016	0,011	0,037	0,048	0,003	0,016	0,023	0,011	0,008	0,025	0,033		
		THQ	0,118	0,080	0,116	0,055	0,037	0,137	0,154	0,080	0,054	0,078	0,037	0,025	0,093	0,105		
		TTHQ	0,212	0,369	0,383	0,177	0,156	0,484	0,801	0,143	0,250	0,260	0,120	0,105	0,328	0,542		
	Zn	EDI	0,004	0,005	0,023	0,000	0,005	0,010	0,012	0,003	0,004	0,002	0,000	0,003	0,007	0,008		
		THQ	0,106	0,130	0,055	0,010	0,115	0,238	0,292	0,072	0,088	0,037	0,007	0,078	0,161	0,198		
		EDI	0,004	0,008	0,011	0,006	0,016	0,038	0,037	0,003	0,005	0,008	0,004	0,011	0,026	0,025		
K	Zn	THQ	0,093	0,026	0,037	0,020	0,052	0,119	0,118	0,063	0,018	0,025	0,014	0,035	0,080	0,080		
		EDI	0,199	0,156	0,091	0,031	0,167	0,357	0,410	0,135	0,106	0,062	0,021	0,113	0,241	0,278		
		TTHQ	0,004	0,005	0,023	0,000	0,005	0,010	0,012	0,003	0,004	0,002	0,000	0,003	0,007	0,008		

**Izjava o autorstvu**

Potpisani-a Nevena Ojparica

Broj indeksa/upisa 11/19

**IZJAVLJUJEM**

da je doktorska disertacija pod naslovom

Procjena zdravstvenog rizika unosa teških  
metala voćem i povrćem - Studija slučaja:  
Pljevlja, Crna Gora

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija ni u cjelini ni u djelovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih ustanova visokog obrazovanja, da su rezultati korektno navedeni, i
- da nijesam povrijedio/la autorska i druga prava intelektualne svojine koja pripadaju trećim licima.

U Podgorici, 6.10.2023.

Nevena Ojparica  
Potpis doktoranda

**Izjava o istovjetnosti štampane i  
elektronske verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora Nevena Cupara

Broj indeksa/upisa 1119

Studijski program Biologija

Naslov rada Procjena ekološkog rizika unosa TM rošću i povrćem u industri-

Mentor Satana Keivokapić, Leana Mirobić Pjevlja, Čena Gora

Potpisani/a mentor Edna Štanić -  
Leana Mirobić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovjetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore.

Istovremeno izjavljujem da dozvoljavam objavljivanje mojih ličnih podataka u vezi sa dobijanjem akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mjesto rođenja, naziv disertacije i datum odbrane rada.

U Podgorici, 6.10.2023.

J. Cupara  
Potpis doktoranda

### Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku da u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore pohrani moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

“Procjena zdravstvenog rizika unosa teških metala voćem i povrćem u industrijskom području – studija slučaja: Pljevlja, Crna Gora”.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

U Podgorici, 6.10. '23.

Potpis doktoranda

