

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Andrijana N. Miletić

**FAKTORIZACIJA POZITIVNE MATRICE  
KONCENTRACIJA TOKSIČNIH ELEMENATA  
U ZEMLJIŠTU I MAPIRANJE RIZIKA OD  
SPECIFIČNIH IZVORA ZAGAĐENJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Andrijana N. Miletić

**POSITIVE MATRIX FACTORIZATION OF  
TOXIC ELEMENT CONCENTRATIONS IN SOIL  
AND GEOSPATIAL MAPPING OF SOURCE-  
SPECIFIC RISKS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

**Mentor:**

---

dr Antonije Onjia, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**Članovi komisije:**

---

dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Željko Kamberović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Dragana Živojinović, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Ivana Sredović Ignjatović, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

---

dr Milica Lučić, naučni saradnik  
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

**Datum odbrane doktorske disertacije:** \_\_\_\_\_

## Zahvalnica

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru dr Antoniju Onjiji, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Hvala Vam za sve što ste učinili za mene, za svaki savet koji ste mi dali, što ste me bodrili i pratili na svakom koraku prilikom izrade ove disertacije. Hvala Vam što ste nesebično delili svoje znanje i iskustvo i uvek bili tu kada mi je bilo potrebno. Da nije bilo Vas ne bih upisala doktorske studije, a samim tim ne bi bilo ni ove disertacije. Beskrajno sam Vam zahvalna za sve!

Zahvaljujem dr Aleksandri Perić-Grujić, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i dr Željku Kamberoviću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na korisnim savetima i podršci tokom izrade ove doktorske disertacije.

Želela bih da zahvalim dr Dragani Živojinović, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i dr Ivani Sredović Ignjatović, vanrednom profesoru Poljoprivrednog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na pruženoj pomoći i stručnim sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Milici Lučić, naučnom saradniku Inovacionog centra, Tehnološko-metalurškog fakulteta koja je bila uz mene tokom realizacije ove doktorske disertacije. Hvala Vam što ste uvek bili spremni da mi pomognete, da me ohrabrite i date vetar u leđa onda kada je to bilo potrebno. Deo istraživanja vezan za probabilističku procenu specifičnih izvora zagađenja bio je pod mentorstvom dr Milice Lučić, a u okviru projektnog zadatka pod nazivom „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja“ (evidencioni broj projekta III43009).

Ova disertacija je urađena na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Zahvaljujem svim kolegama sa Katedre na podršci.

Zahvaljujem laboratoriji Anahem d.o.o. na pomoći pri realizaciji eksperimentalnog rada u okviru ove disertacije.

Zahvaljujem kolegama i prijateljima Jeleni Stojaković, Jeleni Vesković, Željku Ćiroviću, Mileni Radomirović i Tamari Tadić na pomoći i podršci koju su mi pružili.

Posebnu zahvalnost dugujem mojim kolegamicama, a sada već prijateljima Elizabeti, Tijani, Jeleni i Bojani koje su bile uz mene od početka mog akademskog školovanja. Hvala vam za svu podršku, razumevanje i ljubav koju mi dajete. Vi ste bile tu da me podignete svaki put kad posustanem i neizmerno sam vam zahvalna na tome.

Neizmernu zahvalnost dugujem mom vereniku Adrianu Trajanu Okolišanu koji je zajedno sa mnom prošao sve dobre i loše trenutke tokom mog akademskog školovanja. Hvala ti što uvek imaš razumevanja za mene, što si mi najveća podrška, što me voliš i što me činiš boljom osobom. Ti si me bodrio, davao snage da nastavim dalje i onda kada sam mislila da ne mogu, činio sve da mi pomogneš i zbog toga ću ti uvek biti zahvalna. Ova disertacija ne bi bila realizovana bez tvoje beskrajne ljubavi prema meni i zato su svi moji uspesi i tvoji!

Veliku zahvalnost dugujem baki Anici i deki Živoradu uz koje sam odrasla i čija ljubav mi je pomogla da postanem bolja osoba.

Neizmerno se zahvaljujem svojoj porodici, mami Mileni, tati Nenadu, sestri Anđelki i braći Aleksi i Andreju na beskrajnoj ljubavi, razumevanju i podršci koju su mi pružili tokom mog školovanja i odrastanja. Hvala vam što verujete u mene!

Najviše sam zahvalna Gospodu Bogu koji mi je dao sve što imam i bez čije pomoći ništa ne bih postigla.

# FAKTORIZACIJA POZITIVNE MATRICE KONCENTRACIJA TOKSIČNIH ELEMENTATA U ZEMLJIŠTU I MAPIRANJE RIZIKA OD SPECIFIČNIH IZVORA ZAGAĐENJA

## SAŽETAK

Zbog štetnih svojstava toksičnih elemenata i njihovog sve većeg prisustva u životnoj sredini, ključno je pratiti njihov sadržaj u zemljištu. Pored toga, neophodna je odgovarajuća obrada podataka da bi se utvrdio rizik koji oni izazivaju. Da bi se na adekvatan način upravljalo zagađenjem, potrebno je identifikovati izvore toksičnih elemenata, što je često složen zadatak zbog povezanosti zagađenja sa okruženjem zemljišta. Multivarijantne statističke metode poput korelacione analize, klusterske analize i samoorganizujućih mapa se široko koriste za identifikaciju izvora zagađenja toksičnim elementima i razumevanje njihovog međusobnog odnosa. Međutim, najefikasniji i najčešće korišćeni metod za određivanje izvora zagađenja jeste faktorizacija pozitivne matrice. Na osnovu ove metode moguće je nedvosmisleno izvršiti raspodelu izvora, odvojiti ih na osnovu porekla (prirodnog ili antropogenog) i definisati njihov doprinos u ukupnom zagađenju. Takođe, osim toga neohodno je sagledati prostornu distribuciju toksičnih elemenata, kako horizontalnu tako i vertikalnu, da bi se razumelo na koji način toksični elementi migriraju kroz zemljište. Geografski informacioni sistem (GIS) je najčešće korišćena metoda za prostorno profilisanje kontaminacije zemljišta toksičnim elementima. Osim toga ova metoda se koristi za mapiranje različitih indeksa zagađenja i pomaže u otkrivanju najzagađenijih mesta na uzorkovanom području. Kvalitet i stanje zemljišta utvrđuje se primenom različitih indeksa ekološkog rizika od kojih najširu upotrebu pronalaze faktor obogaćenja (EF), indeks geoakumulacije ( $I_{geo}$ ), faktor kontaminacije (CF), indeks opterećenja zagađenjem (PLI) i indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI). Primenom ovih indeksa moguće je utvrditi stepen zagađenosti zemljišta, kao i da li postoji potreba za potencijalnim sanacijama. Osim ekološkog rizika, veliki značaj se pridaje proceni zdravstvenog rizika, zbog postojanja mogućnosti razvijanja bolesti kod ljudi koji borave na zagađenom zemljištu. Indeks opasnosti (HI) i ukupni kancerogeni rizik (TCR) su dva glavna indeksa koja se koriste za procenu nekancerogenog i kancerogenog rizika. Osim determinističkog pristupa koji može dovesti do potcenjivanja ili precenjivanja, razvijen je model probabilističke procene koji je poznat pod nazivom Monte Karlo simulacija.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije uključuje povezivanje različitih metoda procene rizika od toksičnih elemenata sa alatima za identifikovanje izvora zagađenja u svrhu određivanja kvaliteta ispitivanog poljoprivrednog zemljišta Braničevskog okruga i industrijskog zemljišta na prostoru reciklažnog centra za olovne baterije (Trgosirovina d.o.o. Sombor). To obuhvata ispitivanje akumulacije toksičnih elemenata u zemljištu, njihovu horizontalnu i vertikalnu distribuciju, određivanje konkretnih zagađujućih materija ali i mapiranje rizika izazvanih prisustvom toksičnih elemenata u zemljištu. Na taj način je izvršeno poređenje zagađenja zemljišta prisutno na širem poljoprivrednom prostoru (Braničevski okrug) i zagađenje zemljišta u industrijskoj oblasti (Sombor). Poljoprivreda i industrija spadaju u jedne od najvećih zagađivača zemljišta, te su upravo ovi lokaliteti odabrani sa ciljem da se utvrdi u kojoj meri je došlo do kontaminacije ova dva tipa zemljišta toksičnim elementima. Osim poljoprivredne proizvodnje teritorija Braničevskog okruga izložena je i drugim potencijalnim izvorima zagađujućih materija poput rudarstva, proizvodnje energije, saobraćaja, industrije prerade metala, kao i prehrambene industrije. Fabrike za reciklažu olovnih baterija najviše doprinose ispuštanju olova u životnu sredinu. Iako sam proces recikliranja ima za cilj uštedu energije, rad sa olovnim baterijama dovodi do ispuštanja ne samo olova, već i drugih toksičnih elemenata u vodu i zemljište.

Prvi deo istraživanja bio je fokusiran na metodologiju procene ekološkog i zdravstvenog rizika. Sumirani su postupci izračunavanja pet indeksa zagađenja (EF,  $I_{geo}$ , CF, PLI i RI) i ustanovljeno je da je glavna razlika među istraživačima način na koji se klasifikuje zagađenje. Što se tiče zdravstvenog rizika najčešće se vrši procena u odnosu na sadržaj Cd, Cr, Cu, Ni, Pb Zn i As. Svakako da dominira određivanje dve vrste rizika (nekancerogeni i kancerogeni), ali su ustanovljena velika

neslaganja u pogledu načina izračunavanja, obeležavanju, vrednostima parametara i u tipovima distribucija. Nakon detaljne analize dat je tabelarni prikaz svih neophodnih vrednosti za proračun rizika i napravljeno je uputstvo kroz ovu metodologiju.

Drugi deo istraživanja obuhvatio je proučavanje ispitivanog poljoprivrednog zemljišta Braničevskog okruga kroz analizu teksturne klase i sadržaja deset toksičnih elemenata (As, B, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn). Cilj je bio utvrđivanje prostorne distribucije koncentracija toksičnih elemenata, identifikacija izvora zagađenja ali i mapiranje rezultata procene ekološkog i zdravstvenog rizika. Srednje vrednosti većine koncentracija toksičnih elemenata su bile ispod odgovarajućih nacionalnih graničnih vrednosti, osim za Mo i Ni. Srednja vrednost koncentracije As, B, Cd, Cu, Mn, Mo i Pb je bila veća u odnosu na referentne vrednosti za nekontaminirano zemljište. Glavne teksturne klase zemljišta bile su praškasta ilovača (40,5%) i praškasto glinovita ilovača (34,5%). Većina uzoraka zemljišta sadržala je povišene koncentracije Cu, Mn, Mo, Ni, Pb i Zn u odnosu na poljoprivredna zemljišta širom sveta. Primenom PMF modela identifikovana su četiri izvora zagađenja: sagorevanje uglja, kombinovani antropogeni uticaji, poljoprivreda i industrija. Prema srednjim vrednostima, indeks opterećenja zagađenja (PLI) i potencijalni ekološki rizik (RI) su pokazali da je zemljište na istraživanom području bilo izloženo umerenom zagađenju i umerenom ekološkom riziku za većinu ispitivanih uzoraka, dok su faktor obogaćivanja (EF), indeks geoakumulacije ( $I_{geo}$ ), i faktor kontaminacije (CF) ukazali na veoma visoku obogaćenost i kontaminaciju Mo. Rezultati zdravstvenog rizika su pokazali da ne postoji povećan nekancerogeni i kancerogeni rizik za obe ispitivane populacije (odrasli i deca), dok su se prostornim mapiranjem izdvojila dva žarišna mesta na jugu i zapadu okruga sa povećanim vrednostima HI i TCR indeksa.

Treći deo istraživanja obuhvatio je analizu zemljišta na prostoru nekadašnjeg reciklažnog centra olovnih baterija „Trgosirovina“ d. o. o. u Somboru. Izvršena je sveobuhvatna analiza deset toksičnih elemenata (As, Cd, Cr, Hg, Pb, Al, Zn, Cu, Ni i Sb), a cilj je bio utvrđivanje vertikalne i horizontalne distribucije, identifikacija izvora zagađenja, određivanje potencijalnih zdravstvenih problema i mapiranje uočenih rezultata. Zaključeno je da su kako u površinskom sloju, tako i u dubljim slojevima zemljišta prisutne povećane koncentracije As, Cd, Hg, Pb, Zn, Cu i Sb. Identifikacija izvora toksičnih elemenata u zemljištu je sprovedena korišćenjem PMF modela i drugih multivarijantnih statističkih tehnika, pri čemu su identifikovana četiri različita izvora: (1) Cd, Hg, Pb i Sb su poreklom iz procesa reciklaže, (2) akumulacija Zn i Cu je povezana sa mešavinom antropogenih izvora koji su povezani sa aktivnostima fabrike, (3) As, Cr i Ni uglavnom potiču iz prirodnih izvora i (4) Al i pH su povezani sa površinskim oticanjem i nanošenjem peska i novog sloja zemljišta. Rezultati determinističke procene zdravstvenog rizika ukazali su na zanemarljiv nekancerogeni rizik za odrasle, dok je 26% uzoraka zemljišta premašilo graničnu vrednost 1 za decu. Što se tiče kancerogenog rizika, preko 90% uzoraka kod odraslih i dece bilo je u prihvatljivim granicama rizika. Model zdravstvenog rizika specifičan za izvor zagađenja pokazao je da su aktivnosti reciklaže najviše doprinele nekancerogenim i kancerogenim rizicima, a geoprostorna distribucija je otkrila glavnu žarišnu tačku u zoni odlaganja. Verovatnoća razvijanja nekancerogenih bolesti je znatno niža od dozvoljene granice, a rezultati probabilističkog kancerogenog rizika su pokazali da su vrednosti TCR za decu i odrasle u prihvatljivom opsegu. Uticaj faktora 1 (Pb, Cd, Hg, Sb) i faktora 3 (As, Cr, Ni) bio je najveći i na nekancerogeni i na kancerogeni rizik.

**Ključne reči:** zemljište, toksični elementi, ekološki rizik, zdravstveni rizik, Monte Karlo simulacija, multivarijanta statistika, prostorna distribucija

**Naučna oblast:** Hemijske nauke

**Uža naučna oblast:** Analitička hemija

# POSITIVE MATRIX FACTORIZATION OF TOXIC ELEMENT CONCENTRATIONS IN SOIL AND GEOSPATIAL MAPPING OF SOURCE-SPECIFIC RISKS

## ABSTRACT

Due to the harmful properties of toxic elements and their increasing presence in the environment, it is crucial to monitor their content in the soil. In addition, adequate data analyses are necessary to determine the risk they pose. Adequate pollution management is necessary to identify toxic sources, which is often a complex task due to the connection of pollution with the soil environment. Multivariate statistical methods such as correlation analysis, cluster analysis, and self-organizing maps are widely used to identify sources of toxic element pollution and understand their interrelationship. However, the most effective and commonly used method for determining the source of pollution is positive matrix factorization. Based on this method, it is possible to unambiguously distribute the sources, separate them based on their origin (natural or anthropogenic), and define their contribution to total pollution. Also, apart from that, it is necessary to look at the spatial distribution of toxic elements, both horizontal and vertical, to understand how toxic elements migrate through the soil. Geographic Information System (GIS) is the most commonly used method for spatial profiling of soil contamination with toxic elements. In addition, this method is used to map different pollution indices and helps to detect the most polluted sites in the sampled area. The quality and state of the soil are determined by various ecological risk indices, where the most widely used are the enrichment factor (EF), geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ), contamination factor (CF), pollution load index (PLI) and potential ecological risk index (RI). These indices allow us to determine the degree of soil pollution and whether there is a need for potential remediation. In addition to the environmental risk, great attention is given to the health risk assessment, due to the possibility of disease development in people living on contaminated land. Hazard indices (HI) and total carcinogenic risk (TCR) are the two main indices used to assess non-carcinogenic and carcinogenic risk. Apart from the deterministic approach which can lead to under- or over-estimation, a probabilistic model known as Monte Carlo simulation has been developed.

The aim of this thesis was to connect various risk assessment methods for toxic elements and tools used to identify pollution sources. The goal was to evaluate the quality of agricultural land in the Braničevo district and industrial land of the former recycling center of lead batteries in the city of Sombor. This includes examining the accumulation of toxic elements in the soil, their horizontal and vertical distribution, determining specific pollutants, but also mapping the risks caused by the presence of toxic elements in the soil. In this way, a comparison of soil pollution present in the wider agricultural area (Braničevski district) and soil pollution in the industrial area (Sombor) was made. Agriculture and industry play significant roles in soil pollution, and these sites were chosen to determine the extent to which these two types of soil were contaminated with toxic elements. Apart from agricultural production, the territory of Braničevo district is also exposed to other potential sources such as mining, energy production, transport, metal processing industry, as well as food industry. On the other hand, factories for the recycling of lead batteries contribute the most to the release of lead into the environment. Although the recycling process itself aims to save energy, working with lead batteries leads to the release of not only lead but also other toxic elements into water and soil.

The first part of the research was focused on the methodology of environmental and health risk assessment. The calculation procedures of the five pollution indices (EF,  $I_{geo}$ , CF, PLI, and RI) were summarized and it was found that the main difference between researchers is the classification of pollution. As for the health risk, the assessment is usually made about the content of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, and As., the determination of two types of risk (non-carcinogenic and cancerous) dominates, but large discrepancies were found regarding the method of calculation, labeling, and parameter values, as well as in the case of distribution types. After a detailed analysis, a tabular representation

of all necessary values for risk calculation was given and a kind of guide through this methodology was created.

The second part of the research included the examination of agricultural land in the Braničevo district through the analysis of textural classes and the content of ten toxic elements (As, B, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn). The goal was to determine the spatial distribution of concentrations of toxic elements, identify sources of pollution, and map the results of environmental and health risk assessment. The mean values of most concentrations of toxic elements were below the corresponding national limit values, except for Mo and Ni. The mean concentration of As, B, Cd, Cu, Mn, Mo, and Pb was higher than the reference values for uncontaminated soil. The main textural soil classes were clay loam (40.5%) and silty clay loam (34.5%). Most of the soil samples showed elevated concentrations of Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, and Zn compared to agricultural soils worldwide. Using the PMF model, four sources of pollution were identified: coal burning, combined anthropogenic impacts, agriculture, and industry. According to the mean values, the pollution load index (PLI) and potential ecological risk (RI) indicated that the soil in the research area was exposed to moderate pollution and moderate ecological risk for most of the examined samples, while the enrichment factor (EF), geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ), and the contamination factor (CF) revealed a very high Mo enrichment and contamination. Health risk results showed that there is no increased non-carcinogenic and carcinogenic risk for children and adults, while spatial mapping identified two hot spots in the south and west of the district with increased HI and TCR index values.

The third part of the research included soil analysis in the area of the former lead battery recycling center "Trgosirovina" d. o. o. in Sombor. A comprehensive analysis of ten toxic elements (As, Cd, Cr, Hg, Pb, Al, Zn, Cu, Ni, and Sb) was performed, and the aim was to determine the vertical and horizontal distribution, identify the sources of pollution, determine potential health problems and map the observed results. It was concluded that increased concentrations of As, Cd, Hg, Pb, Zn, Cu, and Sb are present both in the surface layer and in the deeper layers of the soil. The identification of the sources of toxic elements in the soil was carried out using the PMF model and other multivariate statistical techniques, where four different sources were identified: (1) Cd, Hg, Pb, and Sb originated from the recycling process, (2) the accumulation of Zn and Cu was related with a mixture of anthropogenic sources associated with factory activities, (3) As, Cr and Ni mainly from natural sources and (4) Al and pH associated with surface runoff and deposition of sand and new soil. The results of the deterministic health risk assessment indicated a negligible non-carcinogenic risk for adults, while 26% of the soil samples exceeded the limit value of 1 for children. Regarding carcinogenic risk, over 90% of samples for adult and children were within acceptable risk limits. A pollution source-specific health risk model showed that recycling activities contributed the most to non-carcinogenic and carcinogenic risks, and the geospatial distribution revealed a major hotspot in the disposal zone. The probability of developing non-carcinogenic diseases is significantly lower than the permissible limit, and the results of the probabilistic carcinogenic risk showed that the TCR values for children and adults are in the acceptable range. Factor 1 (Pb, Cd, Hg, Sb) and Factor 3 (As, Cr, Ni) had the greatest influence on both non-carcinogenic and carcinogenic risks.

**Keywords:** soil, toxic elements, ecological risk, health risk, Monte Carlo simulation, multivariate statistics, spatial distribution

**Scientific field:** Chemistry

**Scientific subfield:** Analytical chemistry



## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. NAUČNI CILJ ISTRAŽIVANJA .....	3
3. TEORIJSKI DEO .....	5
3.1. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA ZEMLJIŠTA.....	5
3.1.1. Osnovne karakteristike i struktura zemljišta.....	5
3.1.2. Upotreba i vrste zemljišta .....	7
3.2. ELEMENTARNI SASTAV ZEMLJIŠTA.....	7
3.2.1. Zastupljenost elemenata u zemljištu .....	7
3.2.2. Toksični elementi u zemljištu .....	8
3.2.2.1. Izvori toksičnih elemenata u zemljištu.....	8
3.2.2.2. Uticaj toksičnih elemenata na zdravlje ljudi .....	9
3.3. ODREĐIVANJE UTICAJA TOKSIČNIH ELEMENATA NA STEPEN KONTAMINACIJE ZEMLJIŠTA .....	10
3.3.1. Metodologija procene ekološkog rizika.....	10
3.3.2. Indeksi zagađenja.....	11
3.4. ODREĐIVANJE UTICAJA TOKSIČNIH ELEMENATA NA ZDRAVLJE LJUDI .....	15
3.4.1. Metodologija procene zdravstvenog rizika .....	15
3.4.2. Deterministički model procene zdravstvenog rizika.....	17
3.4.2.1. Prosečna dnevna doza (ADD) .....	17
3.4.2.2. Nekancerogeni rizik (NCR).....	18
3.4.2.3. Kancerogeni rizik (CR).....	18
3.4.2.4. Faktori ekspozicije.....	19
3.4.3. Model procene zdravstvenog rizika specifičan za izvor zagađenja .....	26
3.4.4. Monte Karlo simulacija (MCS).....	28
3.4.4.1. Osnovni principi modela.....	28
3.4.4.2. Analiza tipova distribucije .....	29
3.4.5. Trendovi u oblasti procene ekološkog i zdravstvenog rizika.....	31
3.5. FAKTORIZACIJA POZITIVNE MATRICE KONCENTRACIJA TOKSIČNIH ELEMENATA.....	33
3.5.1. Osnovni principi.....	33
3.5.2. Primena u identifikaciji izvora zagađenja .....	36
3.6. MAPIRANJE RIZIKA OD SPECIFIČNIH IZVORA ZAGAĐENJA .....	37
3.6.1. Geografski informacioni sistem (GIS).....	37
3.6.2. Primena geoprostornog mapiranja u obradi rezultata analize zemljišta .....	38
4. MATERIJALI I METODE.....	39
4.1. LOKALITETI ISTRAŽIVANJA .....	39

4.1.1.	Karakteristike ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	39
4.1.2.	Karakteristike ispitivanog industrijskog zemljišta .....	39
4.2.	UZORKOVANJE ZEMLJIŠTA .....	40
4.2.1.	Uzorkovanje ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	40
4.2.2.	Uzorkovanje ispitivanog industrijskog zemljišta .....	41
4.3.	FIZIČKO-HEMIJSKA ANALIZA UZORAKA .....	41
4.3.1.	Određivanje granulometrijskog sastava zemljišta.....	41
4.3.2.	Određivanje pH i sadržaja organskog ugljenika u zemljištu.....	42
4.3.3.	Priprema uzoraka zemljišta .....	42
4.3.4.	Instrumentalno merenje.....	43
4.4.	MULTIVARIJANTNE STATISTIČKE METODE .....	44
4.4.1.	Korelaciona analiza.....	44
4.4.2.	Klasterska analiza (HCA) .....	45
4.4.3.	Analiza glavnih komponenti (PCA).....	46
4.4.4.	Samoorganizujuće mape (SOM).....	47
5.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	48
5.1.	FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE ZEMLJIŠTA .....	48
5.1.1.	Teksturni trougao zemljišta.....	48
5.1.2.	Distribucija toksičnih elemenata u zemljištu .....	49
5.1.2.1.	Distribucija toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu .....	49
5.1.2.2.	Distribucija toksičnih elemenata u ispitivanom industrijskom zemljištu .....	50
5.1.3.	Uporedna analiza koncentracija toksičnih elemenata ispitivanog zemljišta sa rezultatima iz drugih regiona sveta.....	52
5.1.3.1.	Poređenje ispitivanog poljoprivrednog zemljišta sa poljoprivrednim zemljištima iz drugih regiona sveta .....	52
5.1.3.2.	Poređenje ispitivanog industrijskog zemljišta sa industrijskim zemljištima iz drugih regiona sveta .....	54
5.1.4.	Prostorna distribucija toksičnih elemenata .....	56
5.2.	MULTIVARIJANTNA ANALIZA TOKSIČNIH ELEMENATA U ZEMLJIŠTU .....	57
5.2.1.	Korelaciona analiza.....	57
5.2.1.1.	Pirsonova korelaciona analiza ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	57
5.2.1.2.	Pirsonova korelaciona analiza ispitivanog industrijskog zemljišta .....	58
5.2.2.	Klasterska analiza .....	59
5.2.2.1.	Klasterska analiza ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	59
5.2.2.2.	Klasterska analiza ispitivanog industrijskog zemljišta .....	61
5.2.3.	Analiza glavnih komponenti ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	61
5.2.4.	Samoorganizujuće mape ispitivanog industrijskog zemljišta .....	62

5.3.	ODREĐIVANJE IZVORA ZAGAĐENJA PRIMENOM PMF MODELA.....	63
5.3.1.	Faktorizacija pozitivne matrice koncentracija toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu .....	63
5.3.2.	Faktorizacija pozitivne matrice koncentracija toksičnih elemenata u ispitivanom industrijskom zemljištu .....	65
5.4.	RIZIK OD TOKSIČNIH ELEMENATA U ZEMLJIŠTU .....	67
5.4.1.	Ekološki status ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	67
5.4.1.1.	Faktor obogaćenja.....	67
5.4.1.2.	Indeks geoakumulacije .....	68
5.4.1.3.	Faktor kontaminacije .....	68
5.4.1.4.	Indeks opterećenja zagađenjem .....	69
5.4.2.	Procena zdravstvenog rizika ispitivanog industrijskog zemljišta .....	69
5.4.2.1.	Deterministički model procene zdravstvenog rizika .....	69
5.4.2.2.	Probabilistički model procene zdravstvenog rizika.....	70
5.5.	MAPIRANJE RIZIKA I KONCENTRACIJA TOKSIČNIH ELEMENATA.....	72
5.5.1.	Mapiranje ekološkog rizika ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	72
5.5.2.	Mapiranje zdravstvenog rizika ispitivanog poljoprivrednog zemljišta.....	73
5.5.3.	Mapiranje zdravstvenog rizika ispitivanog industrijskog zemljišta od specifičnih izvora zagađenja.....	76
5.5.4.	Mapiranje koncentracija toksičnih elemenata u industrijskom zemljištu .....	77
6.	ZAKLJUČAK.....	79
7.	LITERATURA .....	83
	PRILOG .....	100
	BIOGRAFIJA AUTORA.....	112
	Izjava o autorstvu .....	113
	Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada .....	114
	Izjava o korišćenju .....	115

## SPISAK SIMBOLA I SKRAĆENICA

<b>AAS</b>	(eng. <i>Atomic absorption spectrometry</i> ) Atomska apsorpciona spektrometrija
<b>ABS</b>	(eng. <i>Dermal absorption factor</i> ) — Faktor dermalne apsorpcije
<b>ADD</b>	(eng. <i>Average daily dose</i> ) — Prosečna dnevna doza
<b>AF</b>	(eng. <i>Adherence factor</i> ) — Faktor adherencije
<b>AT</b>	(eng. <i>Average time</i> ) — Prosečno vreme
<b>BW</b>	(eng. <i>Body weight</i> ) — Telesna težina
<b>CF</b>	(eng. <i>Conversion factor/Contamination factor</i> ) — Faktor konverzije/Faktor kontaminacije
<b>CR</b>	(eng. <i>Carcinogenic risk</i> ) — Kancerogeni rizik
<b>CSF</b>	(eng. <i>Cancer slope factor</i> ) — Faktor nagiba za kancerogenost
<b>DMA</b>	(eng. <i>Direct mercury analyzer</i> ) — Direktni analizator žive
<b>ED</b>	(eng. <i>Exposure duration</i> ) — Trajanje izlaganja
<b>EF</b>	(eng. <i>Exposure frequency/Enrichment factor</i> ) — Učestalost izlaganja/Faktor obogaćenja
<b>ERA</b>	(eng. <i>Ecological risk assessment</i> ) — Procena ekološkog rizika
<b>GIS</b>	(eng. <i>Geographic information system</i> ) — Geografski informacioni sistem
<b>Gv</b>	(eng. <i>Target value</i> ) — Granična vrednost
<b>HCA</b>	(eng. <i>Hierarchical cluster analysis</i> ) — Hijerarhijska klaster analiza
<b>HI</b>	(eng. <i>Hazard index</i> ) — Indeks opasnosti
<b>HQ</b>	(eng. <i>Hazard quotient</i> ) — Količnik opasnosti
<b>HRA</b>	(eng. <i>Health risk assessment</i> ) — Procena zdravstvenog rizika
<b>ICP-MS</b>	(eng. <i>Inductively coupled plasma – mass spectrometry</i> ) — Indukovano spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom
<b>ICP-OES</b>	(eng. <i>Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry</i> ) — Indukovano spregnuta plazma sa optički emisionom spektrometrijom
<b>I<sub>geo</sub></b>	(eng. <i>Geoaccumulation index</i> ) — Indeks geoakumulacije
<b>IngR</b>	(eng. <i>Ingestion rate</i> ) — Stopa ingestije
<b>InhR</b>	(eng. <i>Inhalation rate</i> ) — Stopa inhalacije
<b>LOD</b>	(eng. <i>Limit of detection</i> ) — Granica detekcije
<b>LOQ</b>	(eng. <i>Limit of quantification</i> ) — Granica kvantifikacije
<b>LT</b>	(eng. <i>Lifetime</i> ) — Životni vek
<b>MCS</b>	(eng. <i>Monte Carlo simulation</i> ) — Monte Karlo simulacija
<b>NCR</b>	(eng. <i>Non-carcinogenic risk</i> ) — Nekancerogeni rizik
<b>PCA</b>	(eng. <i>Principal component analysis</i> ) — Analiza glavnih komponenti
<b>PEF</b>	(eng. <i>Particulate emission factor</i> ) — Faktor emisije čestica
<b>PLI</b>	(eng. <i>Pollution load index</i> ) — Indeks opterećenja zagađenjem
<b>PMF</b>	(eng. <i>Positive matrix factorisation</i> ) — Faktorizacija pozitivne matrice
<b>RfD</b>	(eng. <i>Reference dose</i> ) — Referentna doza
<b>RI</b>	(eng. <i>Potential ecological risk index</i> ) — Indeks potencijalnog ekološkog rizika
<b>RSD</b>	(eng. <i>Relative standard deviation</i> ) — Relativna standardna devijacija
<b>Rv</b>	(eng. <i>Intervention value</i> ) — Remedijaciona vrednost
<b>SA</b>	(eng. <i>Skin surface area</i> ) — Površina kože
<b>SOM</b>	(eng. <i>Self-organising map</i> ) — Samoorganizujuća mapa
<b>SRM</b>	(eng. <i>Certified reference material</i> ) — Sertifikovani referentni materijal
<b>TCR</b>	(eng. <i>Total carcinogenic risk</i> ) — Ukupni kancerogeni rizik
<b>UCC</b>	(eng. <i>Upper continental crust</i> ) — Gornja kontinentalna kora
<b>USEPA</b>	(eng. <i>United States Environmental protection agency</i> ) — Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država

## SPISAK SLIKA

<b>Slika 1.</b> Najvažnije komponente zemljišta .....	5
<b>Slika 2.</b> Teksturni trougao zemljišta .....	6
<b>Slika 3.</b> Zastupljenost elemenata u zemljištu.....	8
<b>Slika 4.</b> Prirodni i antropogeni izvori zagađenja zemljišta .....	9
<b>Slika 5.</b> Načini izlaganja toksičnim elementima iz zemljišta .....	10
<b>Slika 6.</b> Šematski prikaz postupka procene ekološkog rizika.....	11
<b>Slika 7.</b> Šematski prikaz postupka procene zdravstvenog rizika.....	16
<b>Slika 8.</b> Gausova funkcija gustine verovatnoće.....	28
<b>Slika 9.</b> Šematski prikaz probabilističke procene rizika (Monte Karlo simulacija) .....	29
<b>Slika 10.</b> Trendovi u objavljivanju i citiranju naučnih radova koji koriste procenu ekološkog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu .....	31
<b>Slika 11.</b> Trendovi u objavljivanju i citiranju naučnih radova koji koriste procenu zdravstvenog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu .....	32
<b>Slika 12.</b> Trendovi u objavljivanju i citiranju naučnih radova koji koriste MCS za procenu probabilističkog zdravstvenog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu.....	32
<b>Slika 13.</b> Šematski prikaz faktorskih profila i doprinosa u PMF modelu.....	35
<b>Slika 14.</b> Šematski prikaz „otiska prsta“ svakog faktora u PMF modelu.....	35
<b>Slika 15.</b> Grafički prikaz primene PMF modela u identifikaciji izvora zagađenja .....	36
<b>Slika 16.</b> Prikaz prostorne distribucije koncentracija toksičnih elemenata .....	38
<b>Slika 17.</b> Oblast istraživanja i lokacije uzorkovanja u Braničevskom okrugu .....	40
<b>Slika 18.</b> Oblast istraživanja i lokacije uzorkovanja u gradu Somboru.....	41
<b>Slika 19.</b> Prikaz mikrotalasne pećnice za pripremu uzoraka zemljišta.....	42
<b>Slika 20.</b> Prikaz instrumentacije (AAS, ICP-OES i ICP-MS) za analizu toksičnih elemenata u zemljištu.....	44
<b>Slika 21.</b> Šematski prikaz korelacione analize koncentracija toksičnih elemenata .....	45
<b>Slika 22.</b> Šematski prikaz dendograma klusterske analize koncentracija toksičnih elemenata .....	46
<b>Slika 23.</b> Šematski prikaz rezultata analize glavnih komponenata.....	46
<b>Slika 24.</b> Grafički prikaz samoorganizujućih mapa koncentracija toksičnih elemenata .....	47
<b>Slika 25.</b> Teksturni trougao uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	48
<b>Slika 26.</b> Distribucija toksičnih elemenata i pH u ispitivanom industrijskom zemljištu.....	52
<b>Slika 27.</b> Vertikalna distribucija sadržaja toksičnih elemenata u slojevima ispitivanog industrijskog zemljišta .....	56
<b>Slika 28.</b> Pirsonova korelaciona mreža između svih analiziranih parametara ispitivanog industrijskog zemljišta .....	59
<b>Slika 29.</b> Dendogram uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	60
<b>Slika 30.</b> Dendogram analiziranih parametara ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	60
<b>Slika 31.</b> Kružni dendogram uzoraka i parametara ispitivanog industrijskog zemljišta .....	61
<b>Slika 32.</b> Analiza glavnih komponenti rezultata analize ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	62
<b>Slika 33.</b> Samoorganizujuće mape toksičnih elemenata u tri sloja ispitivanog industrijskog zemljišta .....	63
<b>Slika 34.</b> Grafički prikaz doprinosa četiri faktora identifikovana u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu.....	64
<b>Slika 35.</b> Identifikacija izvora zagađenja u tri sloja ispitivanog industrijskog zemljišta .....	65
<b>Slika 36.</b> Distribucija verovatnoće nekancerogenog rizika za odrasle i decu na ispitivanom industrijskom zemljištu.....	71

<b>Slika 37.</b> Distribucija verovatnoće kancerogenog rizika za odrasle i decu na ispitivanom industrijskom zemljištu .....	72
<b>Slika 38.</b> Prostorna distribucija indeksa potencijalnog ekološkog rizika uzoraka zemljišta ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	73
<b>Slika 39.</b> Prostorna distribucija nekancerogenog i kancerogenog rizika ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	75
<b>Slika 40.</b> Prostorna distribucija nekancerogenog rizika ispitivanog industrijskog zemljišta .....	76
<b>Slika 41.</b> Prostorna distribucija kancerogenog rizika ispitivanog industrijskog zemljišta .....	77
<b>Slika 42.</b> Horizontalna distribucija koncentracija toksičnih elemenata (mg/kg) u slojevima ispitivanog industrijskog zemljišta.....	78

## SPISAK TABELA

<b>Tabela 1.</b> Klasifikacija zagađenja prema faktoru obogaćenja.....	12
<b>Tabela 2.</b> Klasifikacija zagađenja prema indeksu geoakumulacije.....	13
<b>Tabela 3.</b> Klasifikacija zagađenja prema faktoru kontaminacije .....	13
<b>Tabela 4.</b> Klasifikacija zagađenja prema indeksu opterećenja zagađenjem .....	14
<b>Tabela 5.</b> Faktor toksičnog odgovora za svaki pojedinačni element .....	15
<b>Tabela 6.</b> Klasifikacija zagađenja prema RI .....	15
<b>Tabela 7.</b> Vrednosti referentnih doza toksičnih elemenata ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ).....	23
<b>Tabela 8.</b> Kancerogeni faktor nagiba ( $\text{kg day mg}^{-1}$ ) za četiri toksična elementa .....	25
<b>Tabela 9.</b> Parametri, vrednosti i distribucije neophodne za proračun zdravstvenog rizika.....	30
<b>Tabela 10.</b> Sertifikovane i izmerene vrednosti toksičnih elemenata merene pomoću AAS metode	43
<b>Tabela 11.</b> Deskriptivna statistika sadržaja toksičnih elemenata ( $\text{mg/kg}$ ), $C_{\text{org}}$ (%) i pH u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu .....	50
<b>Tabela 12.</b> Deskriptivna statistika sadržaja toksičnih elemenata ( $\text{mg/kg}$ ) i pH u ispitivanom industrijskom zemljištu .....	51
<b>Tabela 13.</b> Poređenje srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata ispitivanog poljoprivrednog zemljišta ( $\text{mg/kg}$ ) sa poljoprivrednim zemljištima širom sveta .....	53
<b>Tabela 14.</b> Poređenje srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata ispitivanog industrijskog zemljišta ( $\text{mg/kg}$ ) sa zemljištima fabrika za proizvodnju/reciklažu olovnih baterija širom sveta .....	55
<b>Tabela 15.</b> Srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata po slojevima ispitivanog industrijskog zemljišta ( $\text{mg/kg}$ ) .....	57
<b>Tabela 16.</b> Rezultati Pirsonove korelacione analize izmerenih parametara ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	58
<b>Tabela 17.</b> Rezultati Pirsonove korelacione analize izmerenih parametara ispitivanog industrijskog zemljišta .....	59
<b>Tabela 18.</b> Udeo svih parametara u četiri identifikovana faktora u tri sloja ispitivanog industrijskog zemljišta .....	67
<b>Tabela 19.</b> Faktor obogaćenja toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu .....	68
<b>Tabela 20.</b> Indeks geoakumulacije toksičnih elemenata ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	68
<b>Tabela 21.</b> Faktor kontaminacije i indeks opterećenja zagađenjem toksičnih elemenata ispitivanog poljoprivrednog zemljišta .....	69
<b>Tabela 22.</b> Rezultati zdravstvenog rizika toksičnih elemenata iz ispitivanog industrijskog zemljišta .....	70
<b>Tabela 23.</b> Vrednosti nekancerogenih indeksa uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta za odrasle i decu za sva tri puta izlaganja.....	74
<b>Tabela 24.</b> Vrednosti kancerogenih indeksa uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta za odrasle i decu za sva tri puta izlaganja .....	74

# 1. UVOD

Toksični elementi (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, As, Sb, V i Zn) su vekovima igrali značajnu ulogu u ljudskom društvu (Raymond, 1986). Koriste se u raznim industrijskim granama, ali i u drugim sferama života, uključujući građevinarstvo, elektroniku i transport (Vidal et al., 2017). Takođe, toksični elementi se koriste u proizvodnji elektronskih uređaja poput pametnih telefona i laptopova. Pored toga, rudarstvo i sama proizvodnja toksičnih elemenata pružaju mogućnosti zapošljavanja milionima ljudi širom sveta. Sa rastom svetske populacije i napretkom ekonomije sve je veća potražnja za toksičnim elementima. Bez obzira na široku upotrebu, oni se ubrajaju u jedne od najčešćih i najproblematičnijih kontaminanata životne sredine. Stoga, njihova zastupljenost i uticaj koji imaju na zemljište privlači veliku pažnju naučnika širom sveta (J. Wu et al., 2018).

Toksični elementi su prisutni u zemljištu u različitim oblicima koji se razlikuju po pokretljivosti, bioraspoloživosti i hemijskoj reaktivnosti (Oves et al., 2012; Šljivić-Ivanović et al., 2018). Dakle, oni mogu biti prisutni u izmenljivim oblicima kao slobodni joni, kao rastvorljivi neorganski i organski kompleksi, vezani za karbonate, vezani za okside Fe i Mn, vezani u čvrstom stanju organske materije ili kao zaostali elementi (Alloway, 2013). Bioraspoložive koncentracije toksičnih elemenata u zemljištu nisu nužno proporcionalne ukupnim koncentracijama (Mohammed et al., 2011). Sadržaj toksičnih elemenata se razlikuje u zavisnosti od vrste zemljišta usled različitih karakteristika svakog tipa zemljišta (Marković et al., 2016). Njihovo prisustvo u zemljištu predstavlja rizik za ceo ekosistem, ali i ljudsko zdravlje zbog toksičnih karakteristika (Heidari et al., 2021; Kumar et al., 2022). Stepentoksičnosti zavisi od vrste i koncentracije svakog toksičnog elementa. Iz zemljišta se jako teško uklanjaju jer su veoma postojani i nebiodegradibilni, pa kada dospeju u zemljište vrlo teško se uklanjaju iz njega. Takođe, odlikuju se i sposobnošću jake akumulacije, pa njihovo prisustvo u zemljištu dovodi do pogoršanja uslova životne sredine (J. Wu et al., 2018, Marković et al., 2019). Zbog štetnih posledica koje mogu izazvati na ljude, biljke i životinje, toksični elementi, a naročito As, Cr, Hg, Pb i Cd privlače veliku pažnju javnosti (L. Zhang et al., 2022). Akumulirajući se u zemljištu, toksični elementi utiču na fiziološke procese biljaka, a kroz lanac ishrane dospevaju u ljudsko telo (Kou et al., 2022). Takođe, narušavaju plodnost i normalno funkcionisanje zemljišta (Yu et al., 2022), utiču na smanjenje prinosa useva, fizičke osobine zemljišta i degradaciju organske materije. Različiti tipovi zemljišta imaju različita svojstva, te stoga postoje razlike u sadržaju toksičnih elemenata (Xia et al., 2020). Zbog velike opasnosti koju toksični elementi mogu izazvati neohodno je da se stalno prati njihova koncentracija i vrše procene kvaliteta zemljišta.

Kvantifikacija ekološkog rizika je vrlo važna za monitoring i procenu određene lokacije zemljišta (Radomirović et al., 2020). Kako bi se kontrolisalo zagađenje toksičnim elementima, neophodno je najpre odrediti izvore, kao i distribuciju zagađenja. Na taj način moguće je razviti odgovarajuće mere sanacije (H.-Z. Wang et al., 2021). Da bi se očuvao kvalitet zemljišta i sprovela adekvatna kontrola, razvijeni su različiti indeksi koji predstavljaju pokazatelje kontaminacije zemljišta toksičnim elementima. Metode procene koje se široko koriste kao indikatori zagađenja zemljišta toksičnim elementima su faktor obogaćenja (eng. *Enrichment factor* - EF), indeks geokumulacije (eng. *Geoaccumulation index* -  $I_{geo}$ ), faktor kontaminacije (eng. *Contamination factor* - CF), indeks opterećenja zagađenjem (eng. *Pollution load index* - PLI) i indeks potencijalnog ekološkog rizika (eng. *Potential ecological risk index* - RI) (Gui et al., 2023; Miletić et al., 2021). Korišćenje ovih indeksa daje informacije o kvalitetu zemljišta i stepenu kontaminacije za svaki uzorak (Radomirović et al., 2020).

Zdravstveni rizik se procenjuje korišćenjem modela koji preporučuje Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (USEPA). Procena zdravstvenog rizika je veoma korisna i detaljna metoda za određivanje kancerogenog i nekancerogenog rizika od različitih zagađujućih materija, uključujući i toksične elemente (Doabi et al., 2018; Shen et al., 2021). Verovatnoća razvoja kancera usled kontakta sa toksičnim elementima se utvrđuje na osnovu indeksa ukupnog



karcinogenog rizika (eng. *Total carcinogenic risk* - TCR), dok indeks opasnosti (eng. *Hazard index* - HI) predstavlja sve nekancerogene opasnosti kojima su ljudi izloženi tokom života (Alsafran et al., 2021, Slavković-Beškoski et al., 2024). Ovaj model je adekvatan za različite životne sredine, uključujući i zemljište (R. Zhang et al., 2020). Pored toga, uključuje različite promenljive kao što su pol i starost u proračunima, te je stoga moguće napraviti poređenja za različite populacije. Postoje dva pristupa proceni rizika po zdravlje: deterministički i probablistički (Gui et al., 2023). Deterministički pristup koristi ukupnu koncentraciju elemenata u proračunima, kao i najverovatnije vrednosti drugih parametara. Zbog toga postoji precenjivanje ili potcenjivanje zdravstvenog rizika, a realna procena rizika nije pouzdana. Ovaj pristup ne uzima u obzir varijacije u riziku kojima su izloženi različiti ljudi. Mnogo pouzdaniji rezultat procene rizika je obezbeđen probablističkim pristupom korišćenjem Monte Karlo simulacije (eng. *Monte Carlo simulation* - MCS). Ovaj pristup uzima u obzir nesigurnost i varijabilnost parametara, čime se dobijaju tačniji rezultati (H. Chen, Wang, et al., 2022; S. Yang et al., 2019). Takođe, korišćenjem MCS može se utvrditi koji parametar ima najveći uticaj na zdravstveni rizik (Jiménez-Oyola et al., 2021).

Zbog toga što svaki izvor toksičnih elemenata povećava njihovu koncentraciju u zemljištu, identifikacija izvora je od velikog značaja jer doprinosi razumevanju distribucije toksičnih elemenata u zemljištu (Pecina et al., 2021; Chu et al., 2022). Mnoge multivarijantne statističke metode se koriste za analizu podataka životne sredine (Dragović et al., 2018, Onjia, 2017), međutim glavni pristup za utvrđivanje izvora zagađenja jeste primena faktorizacije pozitivne matrice (eng. *Positive matrix factorisation* - PMF), na osnovu koje je moguće odrediti poreklo toksičnih elmenata (Sun et al., 2022). Faktorizacija pozitivne matrice predstavlja matematički model koji razlaže polaznu matricu koncentracija uzoraka na dve matrice: faktorski doprinosi i faktorski profili. Ovaj model uzima u obzir ne samo koncentracije toksičnih elemenata već i mernu nesigurnost rezultata kako bi se procenio kvalitet podataka. Stoga se PMF koristi kao alat za određivanje raspodele izvora toksičnih elemenata. Primena faktorizacije pozitivne matrice daje uvid ne samo u ponašanje toksičnih elemenata u zemljištu, već i u pogledu njihovog mogućeg uticaja na životnu sredinu (Shi et al., 2022). U mnogim različitim oblastima javlja se problem analize podataka koji su prostorno zavisni (Dragović & Onjia, 2007). U cilju utvrđivanja prostorne raspodele kako toksičnih elemenata, tako i indeksa rizika koristi se geografski informacioni sistem (eng. *Geographic information system* - GIS). Primena GIS interpolacije omogućava smanjenje broja potrebnih uzoraka za analizu, a samim tim i ekonomskih troškovim jer može uspešno da predvidi prostornu distribuciju ispitivanih parametara i u neuzorkovanoj oblasti. Na osnovu GIS metode se takođe utvrđuju mesta kontaminacije i povećanog rizika jer je većina zagađenja neravnomerno raspoređena (Miletić et al., 2020).

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije usmeren je na problematiku zagađenja zemljišta, identifikaciji stanja kvaliteta zemljišta, određivanju izvora sa najvećim uticajem na utvrđene ili uočene promene, kao i na prostornom mapiranju dobijenih rezultata. Promene i problemi u kvalitetu zemljišta razlikuju se u zavisnosti od regiona i tipa zemljišta. Međutim, pojačan uticaj ljudskih aktivnosti doprinosi potrebi za analizom antropogenog faktora. U predmet istraživanja spadaju i ispitivanja akumulacije toksičnih elemenata u zemljištu i njihov direktan uticaj na ljude i životnu sredinu kroz procenu ekološkog i zdravstvenog rizika. U ovoj doktorskoj disertaciji biće primenjen integrisan pristup ispitivanju uticaja toksičnih elemenata u zemljišnom sistemu, a takođe će biti formiran sveobuhvtni vodič kroz procenu ekološkog i zdravstvenog rizika. Ova potreba se javlja usled velike zainteresovanosti naučnika širom sveta za ovo polje istraživanja, ali i nedostatka konkretnog prikaza čitave metodologije u literaturi. Predmet istraživanja će uključivati razmatranje kvaliteta ispitivanog poljoprivrednog zemljišta Braničevskog okruga (u daljem tekstu: poljoprivredno zemljište) i industrijskog zemljišta na lokaciji kompanije Trgosirovina d.o.o., Sombor, gde se odvijala reciklaža olovnih baterija (u daljem tekstu industrijsko zemljište). Na taj način moći će da se sagleda i uporedi zagađenje zemljišta prisutno na širem poljoprivrednom prostoru (Braničevski okrug) i zagađenje zemljišta u industrijskoj oblasti (Sombor). Poljoprivreda i industrija su jedni od najvećih izvora toksičnih elemenata koji se akumuliraju u zemljištu te je ovo istraživanje upravo usmereno na zagađenje koje potiče upravo iz ova dva izvora.

## 2. NAUČNI CILJ ISTRAŽIVANJA

Zemljište je u neposrednom kontaktu sa drugim medijumima životne sredine, a poslednjih decenija sve više je pod uticajem različitih kontaminanata. Kvalitet zemljišta, naročito onog koji se koristi za proizvodnju hrane ili onog koji je izložen pojačanom antropogenom uticaju, mora se redovno kontrolisati i pratiti. Upravo zbog ovog problema sve se više radi na razvoju metodologija koje bi doprinele efikasnijem proučavanju i predviđanju stanja zemljišta. Imajući u vidu da postoji neophodnost očuvanja i praćenja kvaliteta zemljišta zbog sve većeg broja antropogenih aktivnosti koje dovode do opterećenja zemljišta toksičnim elementima, postavljen je cilj ove doktorske disertacije. Cilj istraživanja je utvrđivanje i evaluacija ukupnog sadržaja toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu i industrijskom zemljištu na području Sombora. Pored toga, upotrebljena je kombinacija metoda procene ekološkog i zdravstvenog rizika zajedno sa drugim metodama poput geografskog informacionog sistema (GIS) i faktorizacije pozitivne matrice (PMF) u cilju dobijanja sveobuhvatnih i preciznih rezultata zagađenja zemljišta. Istraživanja se zasnivaju na:

- Formiranju vodiča kroz metodologiju procene ekološkog i zdravstvenog rizika. Zbog sve većeg problema zagađenja zemljišta toksičnim elementima, metode procene rizika su vrlo popularne i široko se koriste. Uočena su pojedina neslaganja među istraživačima u pogledu klasifikacije zagađenja, ali i drugih pojedinosti poput oblika distribucije i vrednosti parametra. Stoga ovo istraživanje ima za cilj utvrđivanje principa metoda ekološkog i zdravstvenog rizika, ali i sveobuhvatan i detaljan prikaz pojedinosti vezanih za proračune.
- Ispitivanju kvaliteta poljoprivrednog i industrijskog zemljišta i dobijanje relevantnih podataka o zagađenosti kroz određivanje fizičkih karakteristika zemljišta i prisustva toksičnih elemenata. Ovo predstavlja prvi korak u određivanju kvaliteta zemljišta i stoga je važno odrediti koji toksični elementi mogu potencijalno uticati na zagađenje. Takođe, određivanje horizontalne i vertikalne distribucije toksičnih elemenata pomaže u razumevanju načina na koji oni migriraju kroz zemljište.
- Utvrđivanju prirodnih i antropogenih izvora zagađenja na osnovu faktorizacije pozitivne matrice (PMF). Identifikacija izvora toksičnih elemenata je važna za upravljanje i razumevanje zagađenja. To je vrlo često složen problem koji je povezan sa okruženjem zemljišta i udaljenošću izvora zagađenja. PMF je matematički model koji prednjači kada je u pitanju određivanje porekla toksičnih elemenata u zemljištu.
- Upotrebi statističkih metoda (korelaciona analiza, klsterska analiza, analiza glavnih komponenti, samoorganizujuća mapa) za interpretaciju dobijenih rezultata analize zemljišta. Kombinacijom savremenih statističkih metoda moguće je izvršiti precizno tumačenje dobijenih rezultata, što je prvenstveno i cilj ovog istraživanja. Rezultati dobijeni primenom ovih metoda pomažu u razumevanju aspekata zagađenja zemljišta i to, njegovog porekla, načina uticaja, kao i pitanje neophodnosti mera za sanaciju i obnavljanje kontaminiranog područja.
- Ispitivanju uticaja toksičnih elemenata u zemljištu posredstvom indeksa zagađenja u okviru procene ekološkog rizika. U cilju očuvanja kvaliteta zemljišta, ali i sprovođenja odgovarajuće kontrole razvijeni su različiti indeksi zagađenja na osnovu kojih se utvrđuje kontaminacija zemljišta toksičnim elementima. Korišćenjem faktora obogaćenja (EF), indeksa geoakumulacije ( $I_{geo}$ ), faktora kontaminacije (CF), indeksa opterećenja zagađenjem (PLI) i indeksa potencijalnog ekološkog rizika (RI) može se utvrditi u kojoj meri ispitivani toksični elementi utiču na zemljišni ekosistem.

- Određivanju zdravstvenog rizika koji mogu izazvati toksični elementi u zemljištu kombinacijom dva pristupa (determinističkog i probabilističkog) u cilju boljeg razumevanja uticaja parametara rizika na rezultate procene. Takođe, procena nekancerogenog (HI) i kancerogenog rizika (TCR) neophodna je za razumevanje različitih vrsta posledica koje toksični elementi mogu izazvati na zdravlje ljudi. Korišćenje zdravstvenog rizika sa determinističkim parametrima dovodi do precenjivanja ili potcenjivanja rezultata rizika zbog određenih nedostataka ove metode. Stoga je u upotrebi probabilistička procena zdravstvenog rizika zasnovana na Monte Karlo simulaciji.
- Sprovođenju procene zdravstvenog rizika specifične za svaki pojedinačni izvor kako bi se bolje razumeo uticaj pojedinačnih zagađivača na zdravlje ljudi. Ova procena predstavlja kombinaciju dve metode i to metode procene zdravstvenog rizika (HRA) i faktorizacije pozitivne matrice (PMF). Određivanje potencijalnih izvora zagađenja je od velike važnosti za samu procenu rizika, jer svaki izvor toksičnih elemenata drugačije utiče na njihovu zastupljenost i distribuciju u zemljištu.
- Predviđanju distribucije indeksa rizika i na neuzorkovanom području primenom geografskog informacionog sistema (GIS) i formiranje mapa zagađenja detektovanih toksičnih elemenata. Interpretacija rezultata ekološkog i zdravstvenog rizika putem prostornog mapiranja pomaže u lociranju žarišnih tačaka ispitivanog područja. Na osnovu toga utvrđuju se mesta sa najvećom koncentracijom toksičnih elemenata, odnosno najvećim vrednostima ekoloških i zdravstvenih indeksa zagađenja.

### 3. TEORIJSKI DEO

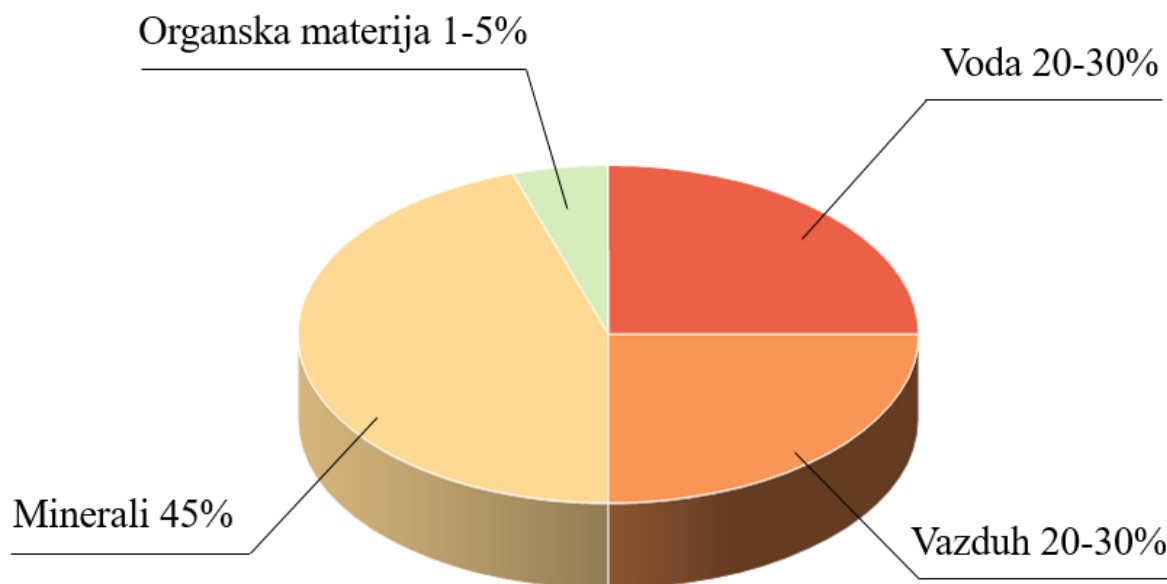
#### 3.1. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA ZEMLJIŠTA

##### 3.1.1. Osnovne karakteristike i struktura zemljišta

Zemljište je jedna od esencijalnih komponenata životne sredine i ima veoma značajnu ulogu za čoveka. Bez zemljišta ne bi bio moguć ni život na Zemlji, te stoga i ne čudi koliko su ljudi zavisni od osnovnih funkcija zemljišta. Pored mnogobrojnih funkcija zemljišta, ključno je izdvojiti šest glavnih i to: (1) podloga za rast biljaka, (2) uticaj na hidrološki ciklus kroz kontrolu protoka vode, (3) recikliranje otpadnih proizvoda iz prirode, (4) menjanje sastava i svojstava atmosfere, (5) obezbeđivanje staništa za žive organizme i (6) mesto stanovanja ljudi, prostor za izgradnju kuća, stambenih objekata i drugih građevina. Zbog svega navedenog, zemljište se smatra kompleksnim medijumom životne sredine. Ono nastaje od matične stene i formira se pod uticajem biljaka, mikroorganizama, zemljišnjih životinja, vode i vazduha (Ammons, 2004; Morgado et al., 2018).

Za razliku od matične stene, zemljište se uglavnom razlikuje u fizičkom, hemijskom i mineraloškom smislu. Zemljište ima svoj profil koji se sastoji od nekoliko slojeva, odnosno horizonta zemljišta. Prvi sloj koji se nalazi na površini je bogat organskom materijom i ovde dolazi do formiranja humusa. Ispod ovoga nalazi se drugi sloj koji je sačinjen od mešavine organske materije i mineralnih čestica. U trećem sloju dolazi do akumulacije čestica i minerala koji se ispiraju iz drugog sloja. Četvrti sloj sadrži fragmente matične stene i predstavlja prelaz između zemljišta i stene. Nakon ovog sloja nalazi se matična stena (Hillel, 2008a).

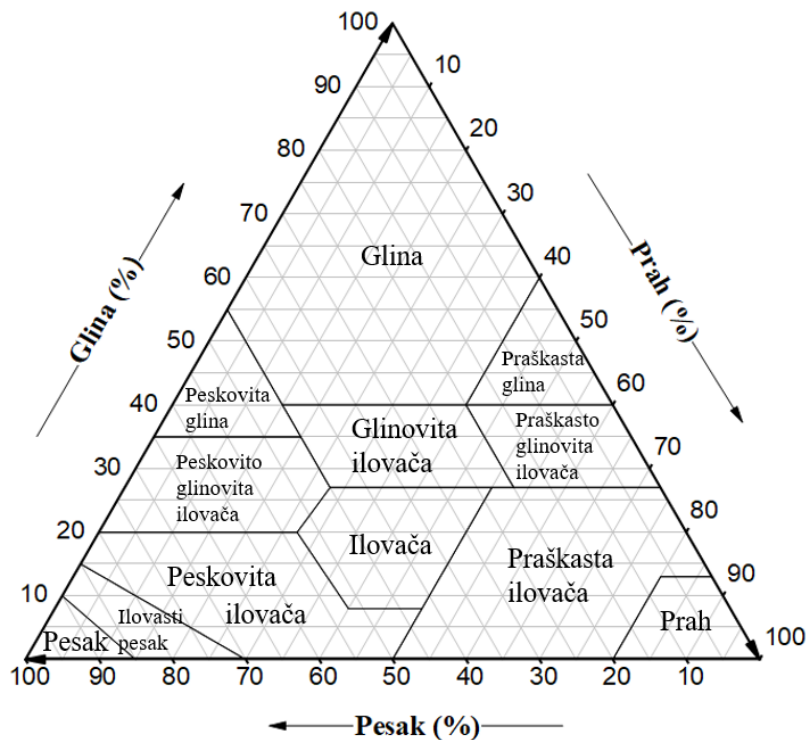
Priroda zemljišta određuje i njegovu namenu. Četiri glavne komponente koje čine zemljište jesu minerali, voda, vazduh i organska materija i njihov šematski prikaz je ilustrovan na Slici 1. Sastav i udeo ovih komponenti u zemljištu utiču na fizička svojstva zemljišta kao što su tekstura, struktura, poroznost i one određuju kretanje vazduha i vode u zemljištu (Adhikari et al., 2024).



Slika 1. Najvažnije komponente zemljišta

Tekstura zemljišta, odnosno njegov mehanički sastav je najvažnije fizičko svojstvo zemljišta, a pored toga ona utiče i na druga svojstva zemljišta. Tekstura zemljišta se određuje na osnovu odnosa tri vrste čestica: peska, praha i gline. Čestice prečnika preko 2 mm, tzv. „gruba mineralna frakcija“ se ne uzimaju u obzir kod određivanja teksture, iako i ove čestice mogu uticati na određena svojstva zemljišta. Udeo različitih čestica u zemljištu definiše njegovu teksturu, odnosno utvrđuje kojoj teksturnoj klasi pripada zemljište. Postoji ukupno dvanaest kategorija, odnosno teksturnih klasa zemljišta i teksturni trougao sa svim klasama prikazan je na Slici 2. Zemljište nije istog sastava na svim mestima zbog toga što predstavlja mešavinu organskih ostataka, gline, izdrobljenih stena i drugih supstanci. U zavisnosti od udela peska, praha i gline u svakom uzorku, tj. njegovog mehaničkog sastava određuju se teksturne klase uzoraka zemljišta. Teksturni trougao zemljišta je podeljen na dvanaest delova, pri čemu svaki deo odgovara jednoj klasi zemljišta: glina, peskovita glina, praškasta glina, pesak, ilovasti pesak, peskovita ilovača, ilovača, peskovito glinovita ilovača, glinovita ilovača, praškasto glinovita ilovača, praškasta ilovača i prah (Kalev & Toor, 2018).

Tekstura zemljišta nastaje kao posledica fizičkog i hemijskog raspada stena i minerala. Zbog različitog sastava i strukture, različiti materijali različitom brzinom utiču na teksturu zemljišta. Čestice zemljišta se povezuju u agregate i na taj način formiraju samu strukturu zemljišta. Proces agregacije je vrlo važan za povećanje stabilnosti zemljišta, održavanje poroznosti, kretanje vode, poboljšanje plodnosti i skladištenje ugljenika u zemljištu. U porama se odvijaju mnogi važni procesi, a tekstura i struktura zemljišta upravo određuju veličinu, broj i međusobnu povezanost pora. Zemljišta koja se odlikuju grubom teksturom imaju mnogo velikih pora, dok zemljišta koja imaju finu teksturu imaju više manjih pora. Pošto zemljišta sa finom teksturom imaju i makro- i mikropore, ona imaju veću ukupnu poroznost, odnosno ukupan zbir svih pora im je veći u odnosu na zemljišta sa grubom teksturom (Hillel, 2008b).



**Slika 2.** Teksturni trougao zemljišta

### **3.1.2. Upotreba i vrste zemljišta**

Zemljišta imaju brojne uloge i značajan su i neodvojivi deo ekosistema. U manjoj ili većoj meri sva zemljišta su izložena uticaju čoveka bilo direktno kroz upotrebu zemljišta ili indirektno kroz zagađenje i klimatske promene. Uticaj ljudske aktivnosti je uočljiv bez obzira na velike razlike u svojstvima i strukturi zemljišta. Zemljište se prema nameni ili ljudskoj aktivnosti na njemu može podeliti na poljoprivredno (Liu et al., 2021), industrijsko (Ogundele et al., 2019) i urbano (Pan et al., 2018) zemljište.

Poljoprivredna zemljišta se pre svega koriste za dobijanje hrane, vlakna i goriva (Viana et al., 2022). Zbog rasta svetske populacije raste i potreba za povećanjem poljoprivrednog zemljišta, kao i za njegovim većim iskorišćenjem. Pri tome dolazi do promene prvobitne namene zemljišta, jer se travnate površine pretvaraju u obradive i vrši se seča šuma radi stvaranja novog prostora (Smith et al., 2016). Intenzivno povećanje poljoprivrede utiče na degradaciju zemljišta jer dolazi do erozije, smanjenja organskog uljenika, gubitka nutrijenata i zagađenja zemljišta toksičnim elementima (Prävālie et al., 2021). Povećanje sadržaja toksičnih elemenata u poljoprivrednom zemljištu posledica je primene veštačkih đubriva, pesticida, navodnjavanja otpadnim vodama i industrijskih aktivnosti. Kroz lanac ishrane potencijalno toksični elementi mogu dospeti u telo životinja i čoveka i na taj način narušiti celokupan ekosistem (Baltas et al., 2020). Kako bi se prehranio sve veći broj stanovnika, intenzivna poljoprivreda se širi posebno u zemljama u razvoju i dovodi do ogromne degradacije zemljišta (Hossain et al., 2020).

Urbane sredine sa preko 1,5 miliona stanovnika dovde do promena u životnoj sredini i na taj način ugrožavaju živi svet (Janković Mandić et al., 2014). Urbano ili izgrađeno zemljište je uglavnom područje sa strukturama, kao što su gradovi, naselja, tržni centri i parkovi. Procenjuje se da polovina današnjeg stanovništva živi u gradovima, a procene su da će do 2030. godine 60% svetske populacije živeti u gradovima. Brz rast stanovništva nosi povećan rizik za niz neželjenih promena, kao što su klimatske promene, iskorišćenje obnovljivih izvora energije, nestašica vode, gubitak poljoprivrednog zemljišta i druge. Kontaminacija zemljišta u urbanim sredinama se dešava usled industrijskih aktivnosti, emisije iz saobraćaja, neadekvatnog odlaganja otpada, sagorevanja goriva i rudarstva (Yadav et al., 2019). Potencijalno toksični elementi prisutni u urbanim zemljištima predstavljaju rizik po ljudsko zdravlje usled njihove ingestije, inhalacije i dermalnog kontakta (Han et al., 2020).

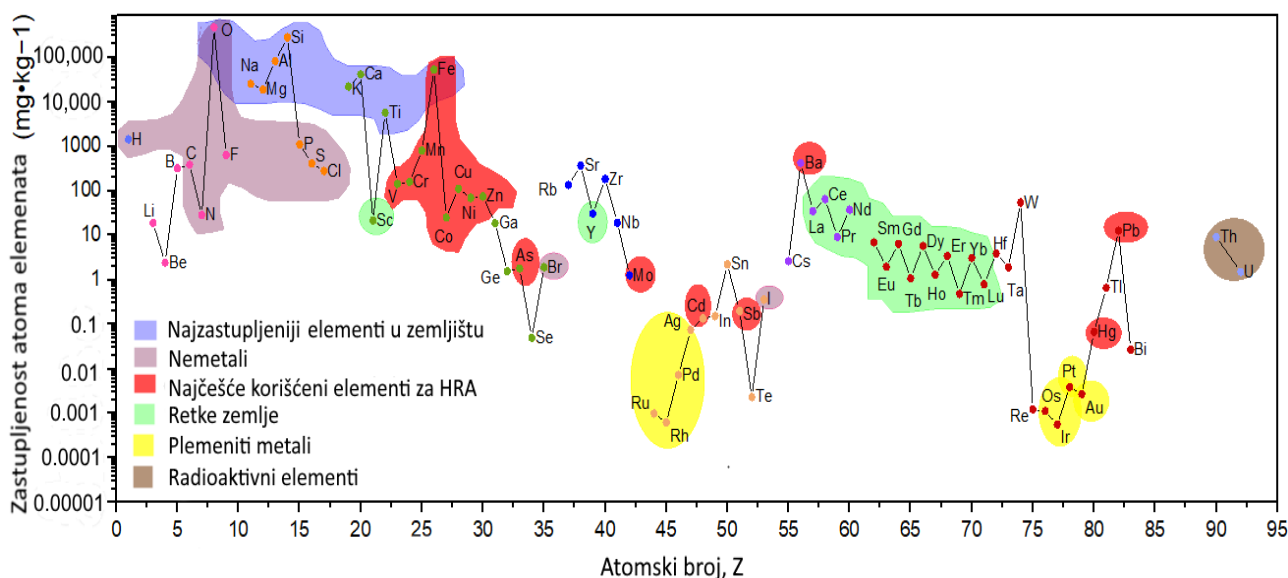
Većina industrijskih zona se karakteriše veoma izraženim zagađenjem zemljišta i podzemnih voda što predstavlja rizik za životnu sredinu i zdravlje ljudi. Do zagađenja dolazi usled ispuštanja i curenja tokom procesa proizvodnje, površinskim spiranjem tokom skladištenja sirovina, proizvoda i otpadnog materijala (Peng et al., 2022). Rudarske aktivnosti takođe predstavljaju jedan od najvećih zagađivača životne sredine toksičnim elementima. Tokom rudarskih aktivnosti dolazi do zagađenja ne samo okolnog zemljišta već i vodnih resursa (Orosun et al., 2021). Rudarenjem nastaju velike količine čvrstog otpada i otpadnih voda, pri čemu se toksični elementi dalje raznose pod uticajem prirodnih faktora, kao što su vetar, kiša i reke. Iz tih razloga rudarstvo je jedna od ljudskih aktivnosti koja ima najveći negativni uticaj na životnu sredinu

## **3.2. ELEMENTARNI SASTAV ZEMLJIŠTA**

### **3.2.1. Zastupljenost elemenata u zemljištu**

Zastupljenost hemijskih elemenata u zemljinoj kori, među kojima su i toksični elementi prikazana je na Slici 3. Svi elementi su raspoređeni prema rastućem atomskom broju u periodnom sistemu i podeljeni u nekoliko grupa, u zavisnosti od njihove ekološke i tehnološke uloge. U razmatranje nisu uzeti jedino hemijski elementi koji su u zemljinoj kori zastupljeni u izuzetno niskim koncentracijama. Određeni elementi, kao što su O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K i Ti, čine osnovu strukture zemljišta i prisutni su u visokim koncentracijama. Druge karakteristične grupe koje su istaknute uključuju

nemetale (H, C, N, O, F, P, S, Cl, Br i I), plemenite metale (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os i Ir), retke zemlje (Sc, I, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Di, Ho, Er, Tm, Ib i Lu) i radioaktivne elemente (Th i U). Toksični elementi koji se obično koriste u studijama procene rizika (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Hg, Co, Mn, V, Fe, Sb, Mo i Ba) su takođe izdvojeni u posebnu kategoriju. Redosled u kome su toksični elementi zastupljeni u zemljinoj kori je sledeći: Al > Fe > Ti > Mn > Ba > Sr > V > Cr > Ni > Zn > Cu > Co > Sc > Pb > B > Sn > As > Mo > Sb > Cd > Hg > Se > Bi. Može se primetiti da su toksični elementi prisutni u zemljištu u veoma malim količinama. Oni se prirodno nalaze u stenama u obliku različitih hemijskih jedinjenja, najčešće kao sulfidi i oksidi. Najzastupljenije rude izučavanih elemenata su sulfidi Fe, As, Pb, Pb–Zn, Co, Au, Ag i Ni i oksidi Al, Mn, Se, Au i Sb. Sulfidi različitih elemenata su obično prisutni zajedno, kao i oksidi (Mohammed et al., 2011). Zbog niskih koncentracija u zemljištu, toksični elementi inicijalno ne predstavljaju pretnju po okruženje. Međutim, usled sve većeg antropogenog uticaja na životnu sredinu i postojanja različitih izvora zagađenja, njihov sadržaj u zemljištu se povećava, pa je stoga veliki broj istraživača fokusiran upravo na proučavanje toksičnih elemenata. U zavisnosti od vrste zemljišta i vrste zagađenja, istraživači proučavaju različite toksične elemente, ali je fokus najčešće na zagađenju zemljišta Cd, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn.



Slika 3. Zastupljenost elemenata u zemljištu

### 3.2.2. Toksični elementi u zemljištu

#### 3.2.2.1. Izvori toksičnih elemenata u zemljištu

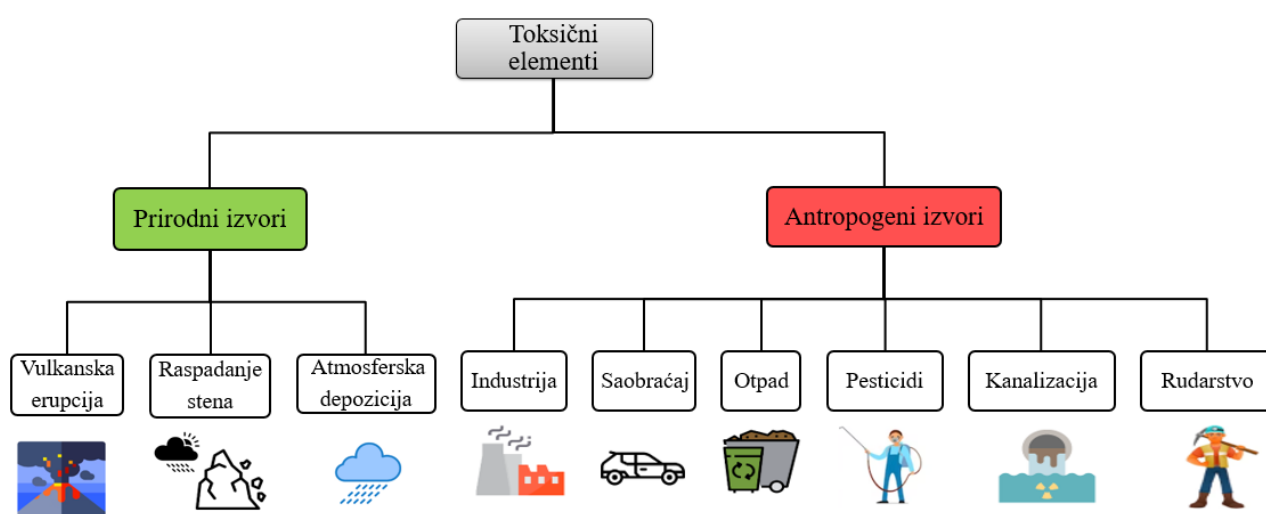
Zbog toga što svaki izvor toksičnih elemenata povećava njihovu koncentraciju u zemljištu (Rehman et al., 2018), indentifikacija izvora je od velikog značaja jer doprinosi razumevanju njihove distribucije u zemljištu (Y. Zhang et al., 2021). Toksični elementi potiču iz različitih izvora i mogu biti prisutni u životnoj sredini kao rezultat prirodnih procesa ili kao posledica antropogenih aktivnosti (Shen et al., 2021; Z. Wang et al., 2022). Formiranje tla, poznato i kao pedogeneza, je proces transformacije zemljišta i ovaj izvor preovladava u prirodnim zemljištima. S druge strane, u slučaju urbanih područja dominira antropološko zagađenje (S. Huang et al., 2018). Ovo je posebno naglašeno u urbanim mestima gde je industrija razvijena (L. Zhang et al., 2022). Na Slici 4. su ilustrativno prikazani potencijalni prirodni i antropogeni izvori toksičnih elemenata.

Najvažniji prirodni izvor toksičnih elemenata je matični materijal kroz koji se oni oslobađaju (Shen et al., 2021), kao i vulkanske erupcije, rečna sedimentacija (Z. Wang et al., 2022), erozija, litogeneza i vremenski uticaji (Rehman et al., 2018). Povišen sadržaj toksičnih elemenata u zemljištu može nastati usled prirodnih procesa kao što je kisela drenaža. Naime, rude koje sadrže sumpor u



kontakta sa kiseonikom i vodom formiraju sumpornu kiselinu i to dovodi do stvaranja voda obogaćenih kiselinama i toksičnim elementima (Mohammed et al., 2011).

Kako čovečanstvo napreduje, tako se povećava broj antropogenih izvora zagađenja. Neki od najčešćih izvora su industrijske, poljoprivredne (pesticidi i đubriva) i rudarske aktivnosti, građevinarstvo, emisije iz saobraćaja (tj. izduvni gasovi), sagorevanje goriva i uglja i kanalizacioni otpad (Doabi et al., 2018; Pecina et al., 2021; Dragović et al., 2014, Radulović et al., 2023). Rudarske i topioničke aktivnosti predstavljaju jedan od glavnih antropogenih izvora toksičnih elemenata koji dovode do emisije visokih koncentracija ovih štetnih materija. Kao rezultat rudarskih aktivnosti u životnu sredinu se ispuštaju toksični elementi poput Cd, As, Hg i Pb (Dragović et al., 2013). Ovakvo deponovani toksični elementi ne samo da su izvor zagađenja zemljišta već i dospevaju u druge delove životne sredine (Chu et al., 2022; Gui et al., 2023). Mogu da se prenose vodom i vetrom i tako dospevaju u područja koja su udaljena od izvora zagađenja (Kou et al., 2022). Stoga, koncentracije toksičnih elemenata u zemljištu mogu biti visoke i na velikoj udaljenosti od glavnog izvora (Doležalová Weissmannová et al., 2019). Rudarske aktivnosti su posebno problematične u zemljama u razvoju u kojima nije regulisano upravljanje otpadom (Jiménez-Oyola et al., 2021).



**Slika 4.** Prirodni i antropogeni izvori zagađenja zemljišta

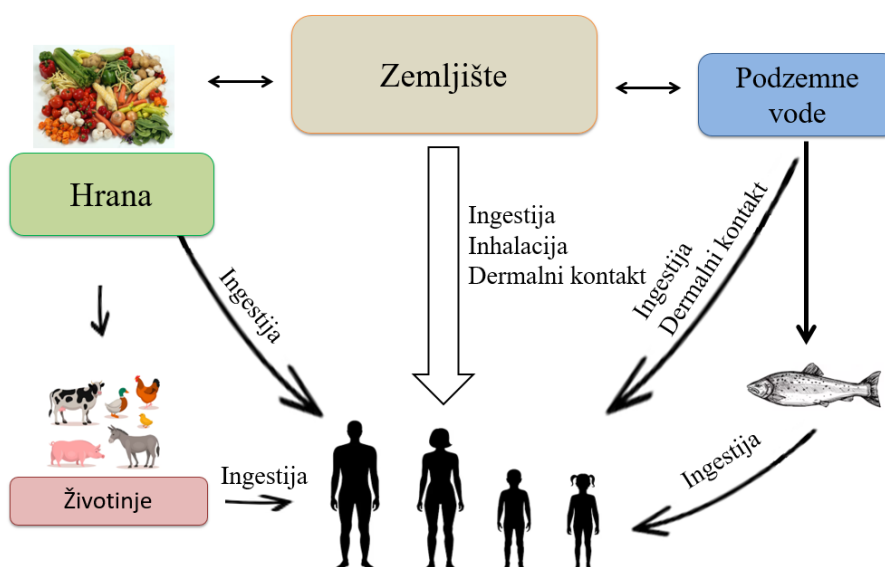
### 3.2.2.2. Uticaj toksičnih elemenata na zdravlje ljudi

Pored štetnog uticaja na životnu sredinu, toksični elementi mogu ozbiljno oštetiti zdravlje ljudi (S. Huang et al., 2018). Toksični elementi se mogu akumulirati u ljudskom telu usled dugotrajne izloženosti njihovom uticaju. Na taj način dolazi do razvoja raznih vrsta bolesti (R. Zhang et al., 2020). Akumulacija toksičnih elemenata u organima dovodi do različitih akutnih i hroničnih bolesti koje utiču na ceo sistem: imuni, nervni, kardiovaskularni, endokrini, skeletni i dr. (Doležalová Weissmannová et al., 2019). U toksične elemente, osim esencijalnih, koji su neophodni sisarima, Cr, Cu, Ni i Zn, ubrajaju se i As, Cd, Hg i Pb koji mogu naneti štetu ljudskom organizmu i pri veoma malim koncentracijama. S druge strane, čak i esencijalni toksični elementi mogu biti izuzetno opasni i dovesti do ozbiljnih zdravstvenih problema kada uđu u ljudsko telo u ogromnim koncentracijama (Bai & Zhao, 2020; W. Wu et al., 2018). Toksični elementi dovode do oštećenja različitih organa (Gui et al., 2023), kao i do pojave karcinoma, jer je povećan rizik od razvoja ove bolesti u korelaciji sa dugotrajnom izloženošću toksičnim elementima (Y. Li et al., 2022). Kada toksični elementi stignu do ćelija, utiču na njihov redoks potencijal i na taj način ometaju reakcije koje se odvijaju u ćelijama (W. Wu et al., 2018). Neke od karakterističnih bolesti koje se javljaju su: karcinom disajnih organa usled povećane doze Cr (Rehman et al., 2018); Cd može dovesti do osteoporoze, raka pluća i disfunkcije bubrega (W. Wu et al., 2018); izlaganje visokim dozama Ni dovodi do astme, plućne fibroze i kontaktnog dermatitisa (L. Zhang et al., 2022); Pb utiče na razvoj mozga kod dece, na



reproduktivni sistem (Bai & Zhao, 2020), kao i na oštećenje nerava, kostiju i imunog sistema (Xia et al., 2020); prekomerni unos Cu može izazvati anemiju i stomačne probleme (J. Fan et al., 2022).

Ljudi mogu biti izloženi toksičnim elementima na nekoliko načina, kao što je prikazano na Slici 5. Prvi način je direktni kontakt sa zemljištem: ingestijom, inhalacijom ili dermalnim kontaktom. Drugi način je indirektno kroz hranu koja se uzgaja na kontaminiranom zemljištu. Zbog toga je važno utvrditi u kojoj meri je poljoprivredno zemljište zagađeno da bi se osigurala bezbednost hrane (H. Chen, Wang, et al., 2022). Zagađenje zemljišta izazvano industrijom i poljoprivredom ugrožava kvalitet useva, pa u tom slučaju toksični elementi predstavljaju rizik po ljudsko zdravlje kada se unose kontaminiranom hranom (Y. Zhang et al., 2021).



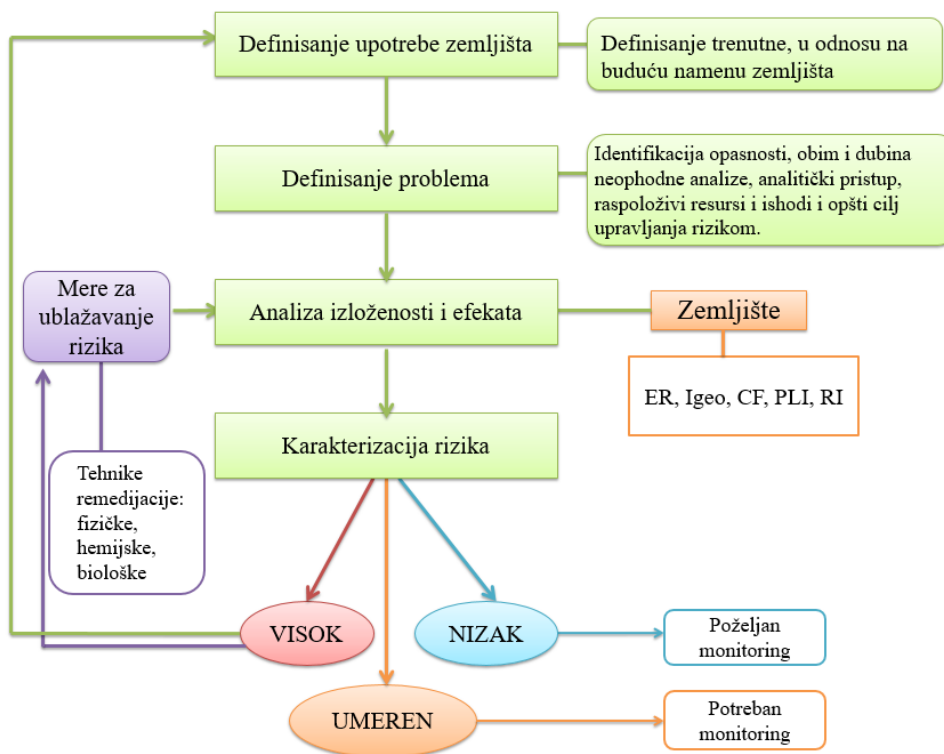
Slika 5. Načini izlaganja toksičnim elementima iz zemljišta

### 3.3. ODREĐIVANJE UTICAJA TOKSIČNIH ELEMENATA NA STEPEN KONTAMINACIJE ZEMLJIŠTA

#### 3.3.1. Metodologija procene ekološkog rizika

Procedura određivanja ekološkog rizika određenog zemljišta se sastoji od nekoliko koraka i prikazana je na Slici 6. Najpre je neophodno definisati zemljište odnosno utvrditi kakva je namena tog lokaliteta, kako trenutna tako i za šta će se taj predeo koristiti u budućnosti (Radomirović et al., 2020). Nakon ovoga sledi definisanje samog problema. U okviru ovog koraka treba definisati koje štetne materije su predmet procene rizika, zatim opseg područja, dubinu na kojoj je potrebno izvršiti uzorkovanje i analitički pristup koji će se primeniti. Takođe, treba odrediti i cilj utvrđivanja ekološkog rizika. Tada se pristupa samoj analitičkoj proceduri, tačnije uzorkovanju i određivanju sadržaja ciljanih štetnih materija (Ferreira et al., 2022). Kada su poznate koncentracije analita od interesa može se proceniti ekološki rizik izračunavanjem različitih indeksa od kojih svaki na svoj način definiše trenutno zagađenje ispitivanog područja. Indeksi koji su najviše u upotrebi su faktor obogaćenja (EF) (Rehman et al., 2018), indeks geoakumulacije ( $I_{geo}$ ) (Xue et al., 2023), faktor kontaminacije (CF) (Wei et al., 2023), indeks opterećenja zagađenjem (PLI) (Obiri-Nyarko et al., 2021) i indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI) (V. Kumar et al., 2022). Kada se dobiju rezultati ekoloških indeksa može se izvršiti karakterizacija rizika. Svakim indeksom vrši se određena kategorizacija rizika na osnovu izračunate vrednosti samog indeksa (Hou et al., 2019; Pecina et al., 2021). Tako se na osnovu svakog pojedinačnog indeksa može odrediti koliki je stepen ekološkog rizika: visok, umeren ili nizak. Ovi rezultati pomažu pri odlučivanju o daljem postupanju sa ispitivanim zemljištem (H.-Z. Wang et al., 2021). Ukoliko je izračunati ekološki rizik nizak svakako da bi monitoring bio poželjan ali nije neophodan. Umereni ekološki rizik zahteva obavljanje monitoringa u cilju daljeg

praćenja zagađenja ili eventualnih postupaka koje bi trebalo preduzeti. Svakako da najveću opasnost predstavlja visok ekološki rizik kada bi u obzir trebalo uzeti različite metode remedijacije i obnavljanja zemljišta.



**Slika 6.** Šematski prikaz postupka procene ekološkog rizika

### 3.3.2. Indeksi zagađenja

#### *Faktor obogaćenja*

Faktor obogaćenja (EF) koristi se za određivanje stepena obogaćenja zemljišta toksičnim elementima u odnosu na referentno („background“) zemljište. Ovim faktorom se procenjuje u kojoj meri je zemljište zagađeno antropogenim putem i to preko normalizacije koncentracije elemenata u odnosu na drugi referentni element (*Chu et al., 2022; Heidari et al., 2021*). Faktor obogaćenja računa se prema formuli:

$$EF = \frac{\left(\frac{C_n}{C_{ref}}\right)_{uz}}{\left(\frac{B_n}{B_{ref}}\right)_{ref}} \quad (1)$$

gde su  $C_n$  i  $B_n$  koncentracija ispitivanog toksičnog elementa u uzorku i referentnom („background“) zemljištu; a  $C_{ref}$  i  $B_{ref}$  koncentracija referentnog toksičnog elementa u uzorku i referentnom („background“) zemljištu. Kao referentni elementi za normalizaciju mogu se koristiti Ti, Al, Fe, Mn, Sc, Ca (*Doležalová Weissmannová et al., 2019; J. Wu et al., 2018*). Za odabir referentnih elemenata najčešće se uzimaju oni elementi koji su sveprisutni u zemljinoj kori i koji su manje podložni ljudskom uticaju, imaju dobru hemijsku stabilnost i veoma precizne analitičke rezultate (*H.-Z. Wang et al., 2021*). Veoma često se kao referentni element koristi Fe, jer spada u element koji se prirodno nalazi u velikoj meri u zemljištu (*Kusin et al., 2018*) i takođe ima ujednačen trend distribucije u zemljištu (*Rehman et al., 2018*).

U literaturnim podacima se mogu pronaći razlike u obeležavanju koncentracija pa se tako koncentracija ispitivanog elementa u uzorku najčešće obeležava sa  $C_i$  (R. Zhang et al., 2020),  $C_n$  (Heidari et al., 2021),  $C_x$  (J. Wu et al., 2018); koncentracija referentnog elementa u ispitivanom uzorku kao  $C_{ref}$  (Heidari et al., 2021),  $R_{soil}$  (J. Wu et al., 2018),  $B_r$  (H.-Z. Wang et al., 2021),  $B_n$  (Kusin et al., 2018); koncentracija ispitivanog elementa u referentnom („background“) zemljištu kao  $B_n$  (Heidari et al., 2021),  $C_b$  (J. Wu et al., 2018),  $C_i$  (R. Zhang et al., 2020) i koncentracija referentnog elementa u referentnom zemljištu kao  $B_{ref}$  (Heidari et al., 2021),  $B_r$  (H.-Z. Wang et al., 2021),  $R_b$  (J. Wu et al., 2018). U Tabeli 1. prikazane su različite klasifikacije zagađenja prema EF indeksu koje se mogu naći u literaturi (Heidari et al., 2021; H.-Z. Wang et al., 2021; Rehman et al., 2018).

**Tabela 1.** Klasifikacija zagađenja prema faktoru obogaćenja

EF vrednost	Stepen zagađenja	Referenca
EF<2	minimalno obogaćenje	(Heidari et al., 2021)
2<EF<5	umereno obogaćenje	
5<EF<20	značajno obogaćenje	
20<EF<40	veoma visoko obogaćenje	
EF>40	ekstremno obogaćenje	
EF<1	nema obogaćenja	(H.-Z. Wang et al., 2021)
1-2	blago obogaćenje	
2-5	umereno obogaćenje	
5-20	značajno obogaćenje	
20-40	visoko obogaćenje	
EF≥40	prekomerno obogaćenje	
EF<1	Bez obogaćenja	(Rehman et al., 2018)
1<EF<3	Malo obogaćenje	
3<EF<5	Umereno obogaćenje	
5<EF<10	Značajno umereno obogaćenje	
10<EF<25	Teško obogaćenje	
25<EF<50	Veoma teško obogaćenje	
EF>50	Izuzetno teško obogaćenje	

### Indeks geoakumulacije

Indeks geoakumulacije prvi je predložio nemački naučnik Muller (Müller, 1969) i ova metoda se široko koristi za procenu zagađenja zemljišta (Wei et al., 2023). Pomoću ovog indeksa procenjuje se u kojoj meri je na ispitivanom zemljištu došlo do obogaćivanja toksičnim elementima u odnosu na osnovne vrednosti (Doabi et al., 2018). Konstanta 1,5 se koristi da bi se uzele u obzir potencijalne varijacije u osnovnim podacima, tj da bi se izbegle promene u koncentraciji toksičnih elemenata izazvane prirodnim ili veštačkim uticajima (Wei et al., 2023; W. Wu et al., 2018). Indeks geoakumulacije se izračunava korišćenjem sledeće jednačine:

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1,5B_n}\right) \quad (2)$$

U jednačini  $C_n$  predstavlja koncentraciju metala u zemljištu, dok je  $B_n$  referentna vrednost istog metala, odnosno geohemijska referentna („background“) vrednost metala u zemljištu (Doabi et al., 2018). U literaturi se mogu sresti različiti načini obeležavanja parametara u jednačini pa se tako koncentracija ispitivanog elementa u uzorku obeležava sa  $C_i$  (Pecina et al., 2021),  $C_n$  (Xue et al., 2023) ili  $C_x$  (J. Wu et al., 2018), dok se koncentracija istog elementa u referentnom („background“

zemljištu obeležava kao  $B_i$  (Wei et al., 2023),  $B_n$  (Hou et al., 2019),  $C_{bi}$  (Kou et al., 2022) ili  $C_b$  (J. Wu et al., 2018). Koeficijent koji figuriše u jednačine skoro uvek nema posebno obeležje, već se samo navodi njegova brojčana vrednost od 1,5. Međutim samo Doabi et al., 2018. koeficijent označava sa  $k$  (Doabi et al., 2018). U Tabeli 2. prikazani su nivoi zagađenja koji odgovaraju različitim  $I_{geo}$  vrednostima.

**Tabela 2.** Klasifikacija zagađenja prema indeksu geoakumulacije

$I_{geo}$ vrednost	Stepen zagađenja (Pecina et al., 2021), (Kou et al., 2022), (Rehman et al., 2018)		
$I_{geo} \leq 0$	nezagađeno	bezbedno	nezagađeno
$0 < I_{geo} \leq 1$	nekontaminirano do umereno kontaminirano	bezbedno do umereno zagađeno	nezagađeno do umereno zagađeno
$1 < I_{geo} \leq 2$	umereno kontaminirano	umereno zagađeno	umereno zagađeno do jako zagađeno
$2 < I_{geo} \leq 3$	umereno do jako kontaminirano	umereno do jako zagađeno	umereno zagađeno
$3 < I_{geo} \leq 4$	jako kontaminirano	jako zagađeno	jako zagađeno
$4 < I_{geo} \leq 5$	jako do ekstremno kontaminirano	jako do izuzetno zagađeno	jako zagađeno do izuzetno zagađeno
$I_{geo} > 5$	ekstremno kontaminirano	ekstremno zagađeno	ekstremno zagađeno

#### Faktor kontaminacije

Faktor kontaminacije (CF) koristi se za procenu statusa zagađenja zemljišta toksičnim elementima (Wei et al., 2023). Zagađenje se procenjuje na osnovu poređenja koncentracije metala u zemljištu u odnosu na referentne („background“) vrednosti (Rehman et al., 2018). Faktor kontaminacije izračunava se prema sledećoj formuli:

$$CF = \frac{C_i}{C_b} \quad (3)$$

gde  $C_i$  predstavlja koncentraciju metala u ispitivanom zemljištu, a  $C_b$  geohemijsku pozadinsku vrednost istog metala u referentnom zemljištu (Obiri-Nyarko et al., 2021). Parametri koji figurišu u jednačini mogu biti različito obeleženi pa se tako sreće obeležavanje koncentracije ispitivanog elementa u uzorku kao  $C_i$  (H.-Z. Wang et al., 2021),  $C_n$  (Obiri-Nyarko et al., 2021),  $C_M$  (Kusin et al., 2018), dok se koncentracija istog elementa u referentnom („background“) zemljištu obeležava kao  $C_b$  (H.-Z. Wang et al., 2021),  $B_v$  (Obiri-Nyarko et al., 2021),  $C_B$  (Kusin et al., 2018). Različite vrste klasifikacije zagađenja u odnosu na faktor kontaminacije prikazane su u Tabeli 3.

**Tabela 3.** Klasifikacija zagađenja prema faktoru kontaminacije

CF vrednost	Stepen zagađenja	Reference
CF < 1	niska kontaminacija	(Obiri-Nyarko et al., 2021)
1 ≤ CF < 3	umerena kontaminacija	
3 ≤ CF < 6	značajna kontaminacija	
CF ≥ 6	veoma visoka kontaminacija	
CF < 1	nezagađeno	(Wei et al., 2023)
1 ≤ CF < 2	nisko zagađenje	
2 ≤ CF < 3	umereno zagađenje	
3 ≤ CF < 5	veliko zagađenje	
CF ≥ 5	izuzetno veliko zagađenje	

## Indeks opterećenja zagađenjem

Za određivanje ukupnog statusa zagađenja u uzorku koristi se indeks opterećenja zagađenjem (PLI) (W. Wu et al., 2018). Ovaj indeks se utvrđuje pomoću jednačine (4), gde n predstavlja broj proučavanih toksičnih elemenata, a  $CF_i$  vrednost faktora kontaminacije za svaki toksični element.

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \dots \times CF_n} \quad (4)$$

Tabela 4. sadrži prikaz različitih vrsta klasifikacije zagađenja u odnosu na PLI.

**Tabela 4.** Klasifikacija zagađenja prema indeksu opterećenja zagađenjem

PLI vrednost	Stepen zagađenja	Reference
PLI < 1	nezagađeno	(H.-Z. Wang et al., 2021)
1-2	umereno kontaminirano	
2-5	jako kontaminirano	
PLI > 5	ekstremno kontaminirano	
PLI < 1	bez zagađenja	(Obiri-Nyarko et al., 2021)
1 < PLI < 2	umereno zagađenje	
2 < PLI < 3	jako zagađenje	
PLI > 3	izuzetno jako zagađenje	
PLI < 1	nezagađeno	(W. Wu et al., 2018)
1 < PLI < 2	nezagađeno do umereno zagađeno	
2 < PLI < 3	umereno zagađeno	
3 < PLI < 4	umereno do jako zagađeno	
4 < PLI < 5	jako zagađeno	
PLI > 5	Izuzetno jako zagađeno	

## Indeks potencijalnog ekološkog rizika

Indeks potencijalnog ekološkog rizika široko se primenjuje u oblasti procene rizika od zagađenja zemljišta, jer pored toga što uzima u obzir koncentraciju metala, RI uzima u obzir i toksičnost ispitivanih elemenata (Gui et al., 2023). Takođe, sabiranjem potencijalnog ekološkog rizika svakog elementa dobija se rizik koji je izazvan celokupnom kontaminacijom (Kusin et al., 2018).

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times C_f^i) = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_i}{C_n} \quad (5)$$

gde  $C_i$  predstavlja izmerenu koncentraciju metala u uzorku;  $C_n$  referentnu koncentraciju istog metala;  $T_r$  je faktor toksičnog odgovora za svaki metal;  $E_r$  je indeks potencijalnog ekološkog rizika za pojedinačni metal, a RI predstavlja sumu svih  $E_r$  za svaki metal. U literaturi se može sresti veliki broj varijacija ovog indeksa, kako u pogledu naziva, tako i u pogledu obeležavanja parametara jednačine. Susreću se nazivi poput indeks potencijalnog ekološkog rizika (Chu et al., 2022), indeks rizika (Heidari et al., 2021), indeks ukupnog potencijalnog ekološkog rizika (Gui et al., 2023), indeks integrisanog ekološkog rizika (H. Chen, Wang, et al., 2022) i drugi. Takođe, sreću se akronimi ovog indeksa poput PERI (Wei et al., 2023), RI (Kusin et al., 2018) i PER (W. Wu et al., 2018). U jednačini figuriše i faktor toksičnog odgovora za koji se sreću još i nazivi koeficijent toksičnosti metala (Gui et al., 2023), biološki toksični faktor (J. Wu et al., 2018) i drugi. U Tabelama 5. i 6. prikazane su brojne vrednosti  $T_r$  i klasifikacije zagađenja na osnovu RI vrednosti, respektivno.

**Tabela 5.** Faktor toksičnog odgovora za svaki pojedinačni element

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	As	Co	Mn
Tr	30	2	5	5	5	1	40	10	5	1
Ref	(W. Wu et al., 2018)	(Gui et al., 2023)	(Obiri-Nyarko et al., 2021)	(Wei et al., 2023)	(H. Chen, Wang, et al., 2022)	(Chu et al., 2022)	(Kou et al., 2022)	(Kusin et al., 2018)	(Heidari et al., 2021)	(Rehman et al., 2018)

**Tabela 6.** Klasifikacija zagađenja prema RI

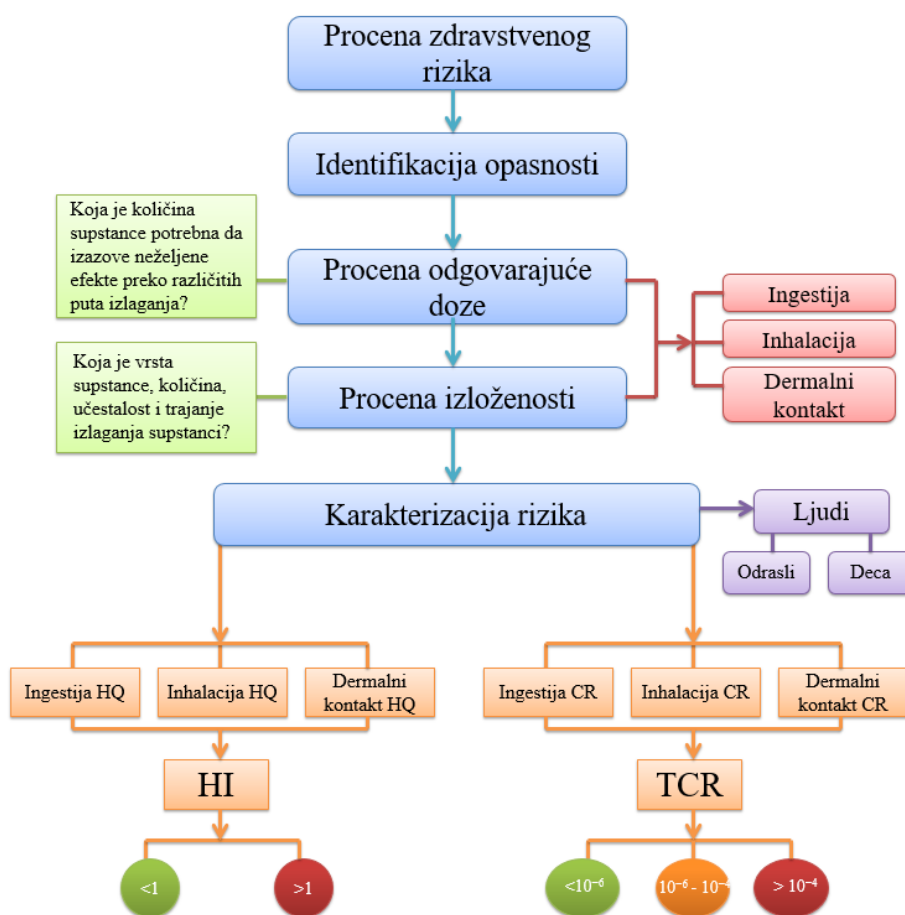
RI vrednost	Stepen zagađenja	Reference
RI < 50	nizak rizik	(Kusin et al., 2018)
50 ≤ RI < 200	umeren rizik	
200 ≤ RI < 300	značajan rizik	
RI ≥ 300	visok rizik	
PERI < 95	nizak ekološki rizik	(Rehman et al., 2018)
95 < PERI < 190	umeren ekološki rizik	
190 < PERI < 380	značajan ekološki rizik	
PERI > 380	veoma visok ekološki rizik	
RI < 150	nizak rizik	(Gui et al., 2023)
150 ≤ RI < 300	umereni rizik	
300 ≤ RI < 600	značajan rizik	
600 ≤ RI < 1200	visok rizik	
RI ≥ 1200	izuzetno visok rizik	
RI ≤ 150	nizak rizik	(Heidari et al., 2021)
150 < RI < 300	umeren rizik	
300 < RI ≤ 600	značajan rizik	
RI > 600	visok rizik	

### 3.4. ODREĐIVANJE UTICAJA TOKSIČNIH ELEMENATA NA ZDRAVLJE LJUDI

#### 3.4.1. Metodologija procene zdravstvenog rizika

Procena zdravstvenog rizika, koja se označava kao HHRA (eng. *human health risk assessment*) (W. Wang et al., 2022; Yap et al., 2021), HHR (eng. *human health risk*) (Shen et al., 2021) ili HRA (eng. *health risk assessment*) (Kusin et al., 2018), sastoji se od nekoliko koraka i prikazana je na Slici 7. Prvi korak je formulisanje i identifikacija opasnosti koje mogu imati štetan uticaj po zdravlje ljudi. Pošto su toksični elementi primarne zagađujuće materije u zemljištu, upravo se za njih najčešće vrši procena zdravstvenog rizika (Battsengel et al., 2020; Y. Huang et al., 2018). Za svaki toksični element postoji određena doza unosa koja dovodi do pojave štetnih efekata. Zbog toga je neophodno definisati količinu toksičnih elemenata koja izaziva zdravstvene posledice. Pored toga, treba identifikovati učestalost izlaganja kontaminiranom zemljištu, trajanje izlaganja i put izlaganja. Tri puta izloženosti su ingestija, inhalacija i dermalni kontakt (Obiri-Nyarko et al., 2021; Yadav et al., 2019). Poslednji korak procene zdravstvenog rizika je karakterizacija rizika. Ljudi svih uzrasta mogu biti izloženi zagađujućim materijama iz zemljišta i u tom smislu, zdravstveni rizici se mogu proceniti za nekoliko

stariosnih grupa, ali se najčešće procenjuju za odrasle i decu (Lei et al., 2022; Peng et al., 2022). Istraživači pod kategorijom odrasli podrazumevaju i muškarce i žene, što znači da se za njih koriste iste vrednosti parametara. Zdravstvene posledice koje mogu prouzrokovati toksični elementi u ljudskom organizmu mogu biti kancerogene ili nekancerogene prirode. Stoga se i procena zdravstvenog rizika deli na određivanje nekancerogenog i kancerogenog rizika izazvanog unosom toksičnih elemenata. Zavisno od samog područja ispitivanja, moguće je opredeliti se samo za procenu nekancerogenog rizika (Chu et al., 2022; J. Fan et al., 2022). Međutim, u najvećoj meri studije koje se bave procenom rizika uključuju procenu i nekancerogenog i kancerogenog rizika (R. Chen et al., 2022; González-Valoys et al., 2021). Nekancerogeni rizik je predstavljen kroz indeks opasnosti (HI), a kancerogeni rizik je predstavljen kroz ukupni kancerogeni rizik (TCR) (Doležalová Weissmannová et al., 2019). Ovi indeksi predstavljaju pokazatelje razvoja kancerogenih i nekancerogenih bolesti kod ljudi, pa njihov proračun daje bolji uvid u zagađenje zemljišta (Chu et al., 2022). Na osnovu vrednosti ovih indeksa vrši se kategorizacija i određivanje stepena opasnosti po zdravlje ljudi (Miletić et al., 2022). Ovi rezultati se takođe mogu koristiti za odlučivanje o daljem tretmanu analiziranog zemljišta ukoliko se pokaže da je prekomerno zagađeno.



Slika 7. Šematski prikaz postupka procene zdravstvenog rizika

### 3.4.2. Deterministički model procene zdravstvenog rizika

#### 3.4.2.1. Prosečna dnevna doza (ADD)

Da bi se definisali kancerogeni i nekancerogeni rizik neophodno je najpre izračunati dnevni unos toksičnih elemenata iz zemljišta pomoću jednačina (6)-(8). Ove jednačine predstavljaju osnov za dalja izračunavanja i finalnu procenu rizika. Većina istraživača uzima u obzir sva tri puta izloženosti (ingestija, inhalacija i dermalni kontakt) (She et al., 2022; Wei et al., 2023) kada procenjuje zdravstveni rizik; međutim, pošto inhalacija ima najmanji udeo u riziku (Pecina et al., 2021; J. Wang et al., 2019), pojedini istraživači studije baziraju samo na ingestiji (S. Yang et al., 2019) ili ingestiji i dermalnom kontaktu (R. Chen et al., 2022; Jiménez-Oyola et al., 2021).

Postoji nekoliko termina koji se koriste za definisanje unosa toksičnih elemenata, kao što su hronični dnevni unos (CDI) (Jia et al., 2023; Y. Li et al., 2022), prosečni dnevni unos (ADI) (R. Zhang et al., 2020; Y. Zhang et al., 2021), a najčešće korišćen termin je prosečna dnevna doza (ADD) (H. Chen, Wang, et al., 2022; Gui et al., 2023). Svi pomenuti pojmovi imaju isto značenje i predstavljaju dnevni unos toksičnih elemenata iz zemljišta putem određenog načina izlaganja. Određene studije posebno definišu dnevni unos toksičnih elemenata za kancerogeni i nekancerogeni rizik, pri čemu se za nekancerogeni rizik koristi oznaka ADD, dok se za kancerogeni rizik koriste iste formule sa pojmom LADD (Heidari et al., 2021; Xia et al., 2020). Postoje mnoge varijacije u definisanju i prikazivanju prosečnog dnevnog unosa toksičnih elemenata, te se neki autori odlučuju za potpuno izostavljanje zasebnog definisanja jednačina dnevnog unosa. U tom slučaju, ova jednačina mora biti integrisana sa jednačinama za HI i TCR indekse (J. Wu et al., 2018). Drugi termin koji se sreće je  $ADD_{total}$ , koji predstavlja zbir sva tri ADD za različite puteve izloženosti (Xu et al., 2021).

Skraćenica „ing“ se često koristi za označavanje puta ingestije (Adewumi, 2022; J. Fan et al., 2022), dok druge oznake uključuju „oral“ (Y. Li et al., 2022), „uptake“ (T. Fan et al., 2022), „ingestion“ (Alsafran et al., 2021), „ingest“ (Kumar et al., 2022) i „soil ingestion“ (González-Valoys et al., 2021). Najučestalija oznaka za inhalaciju je „inh“ (Bai & Zhao, 2020; Doležalová Weissmannová et al., 2019), ali se dodatno koriste i druge poput „inhale“ (Z. Chen et al., 2022) i „inhalation“ (L. Zhang et al., 2022). „Derm“ (Doležalová Weissmannová et al., 2019; S. Huang et al., 2018) i „dermal“ (Hu, Shao, Fu, et al., 2020; Ishtiaq et al., 2018) su najrasprostranjenije skraćenice koje se koriste za dermalni kontakt, ali su u upotrebi i „der“ (Z. Wang et al., 2022), „skin“ (T. Fan et al., 2022) i „dermal contact“ (Battsengel et al., 2020). Na osnovu svega navedenog, može se dati prikaz formula prema kojima se izračunava prosečna dnevna doza:

$$ADD_{ing} = \frac{C \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF \quad (6)$$

$$ADD_{inh} = \frac{C \times InhR \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad (7)$$

$$ADD_{derm} = \frac{C \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF \quad (8)$$

Jedinica u kojoj se izražava prosečna dnevna doza za sva tri puta izlaganja je  $mg \text{ kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$  (L. Chen et al., 2022). Ova jedinica potvrđena je primenom dimenzione analize. Međutim, neke studije razlikuju posebne jedinice za  $ADD_{inh}$ , pri čemu upotrebljavaju  $mg \text{ m}^{-3}$  (J. Wu et al., 2020). Pored navedenih jednačina, neki istraživači daju i jednačine sa određenim varijacijama (sa ili bez dodatnih parametara). Na primer, ponekad se koristi faktor konverzije u slučaju inhalacije (Gui et al., 2023; Yu et al., 2022), dok u nekim slučajevima tog faktora nema u jednačinama za ingestiju i/ili dermalni kontakt (Chu et al., 2022; T. Fan et al., 2022). Zdravstveni rizik se najčešće procenjuje odvojeno za odrasle i decu, mada postoje publikacije u kojima se stanovništvo grupiše i na druge načine (npr.



deca, odrasli muškarci i odrasle žene (Z. Wang et al., 2022), deca, odrasli i starije osobe (Hu, Shao, Ni, et al., 2020) ili samo deca (Chu et al., 2022) ili samo odrasli (R. Chen et al., 2022)).

### 3.4.2.2. Nekancerogeni rizik (NCR)

Proračun nekancerogenog rizika predstavlja određivanje uticaja toksičnih elemenata iz zemljišta na pojavu nekancerogenih bolesti kod ljudi. Za njegovo definisanje se koriste količnik opasnosti (HQ) i indeks opasnosti (HI).  $HQ_i$  predstavlja odnos prosečne dnevne doze (ADD) i referentne doze (RfD) za sve puteve izlaganja, kao što je prikazano jednačinama (9)–(12).

$$HQ_{i,ing} = \frac{ADD_{i,ing}}{RfD_{i,ing}} \quad (9)$$

$$HQ_{i,inh} = \frac{ADD_{i,inh}}{RfD_{i,inh}} \quad (10)$$

$$HQ_{i,derm} = \frac{ADD_{i,derm}}{RfD_{i,derm}} \quad (11)$$

$$HQ_i = HQ_{i,ing} + HQ_{i,inh} + HQ_{i,derm} \quad (12)$$

Nakon toga, sve vrednosti  $HQ_i$  za svaki toksični element u datom uzorku se sabiraju da bi se dobio HI, koji predstavlja zbir količnika opasnosti za svaki utvrđeni toksični element, kroz sve puteve izlaganja u analiziranom uzorku. Broj toksičnih elemenata obeležen je oznakom n.

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i \quad (13)$$

HI vrednost pokazuje da li može postojati potencijalni nekancerogeni efekat na zdravlje ljudi usled izlaganja kontaminiranom zemljištu. Ovaj indeks u sebi sadrži sve toksične elemente koji se analiziraju za sve puteve izlaganja i na taj način daje sveobuhvatnu procenu rizika. Najčešća i najviše primenjivana kategorizacija zagađenja jeste u odnosu na vrednost jedan. Ako je vrednost HI, odnosno  $HQ$ , veća od jedan ( $HI > 1$ ), postoji izvesna sumnja da toksični elementi mogu imati štetan uticaj na zdravlje, dok, ako je ova vrednost manja od jedan ( $HI < 1$ ), uticaj toksičnih elemenata je beznačajan (Adewumi, 2022; Wei et al., 2023, Lučić et al., 2022). Pored ovog načina kategorizacije, postoje i drugi, manje korišćeni, koji HI dele na nekoliko kategorija (Q. Yang et al., 2022).  $HQ$  i  $HI$  su bezdimenzioni indeksi, jer  $ADD$  i  $RfD$  imaju istu jedinicu ( $mg\ kg^{-1}\ day^{-1}$ ).

### 3.4.2.3. Kancerogeni rizik (CR)

Karcinogeni rizik meri uticaj toksičnih elemenata iz zemljišta na pojavu kancerogenih bolesti kod ljudi. U tu svrhu koriste se dva parametra: karcinogeni rizik (CR) i ukupni kancerogeni rizik (TCR).  $CR_i$  se izračunava prema jednačinama (14)–(17) množenjem prosečne dnevne doze (ADD) i faktora nagiba za kancerogenost (CSF) za jedan toksični element za sve puteve izloženosti:

$$CR_{i,ing} = ADD_{i,ing} \times CSF_{i,ing} \quad (14)$$

$$CR_{i,inh} = ADD_{i,inh} \times CSF_{i,inh} \quad (15)$$

$$CR_{i,derm} = ADD_{i,derm} \times CSF_{i,derm} \quad (16)$$

$$CR_i = CR_{i,ing} + CR_{i,inh} + CR_{i,derm} \quad (17)$$

Sve  $CR_i$  vrednosti za svaki toksični element u datom uzorku se sabiraju da bi se dobio TCR, koji predstavlja zbir kancerogenog rizika za svaki analizirani toksični element, kroz sva tri puta izlaganja u analiziranom uzorku. Broj toksičnih elemenata obeležen je oznakom  $n$ .

$$TCR = \sum_{i=1}^n CR_i \quad (18)$$

Vrednost TCR daje uvid u kojoj meri zagađeno zemljište utiče na ljudsko zdravlje u pogledu razvitka kancerogenih bolesti. Poput HI indeksa, TCR daje rezultate koji pored svih analiziranih toksičnih elemenata obuhvataju i sve puteve izlaganja. Kategorisanje štetnog uticaja vrši se u odnosu na dva broja  $10^{-4}$  i  $10^{-6}$ . Ukoliko je TCR, odnosno CR manje od  $10^{-6}$ , ne postoji rizik od razvijanja kancerogenih bolesti, ukoliko je ta vrednosti između  $10^{-6}$  i  $10^{-4}$ , rizik koji postoji je prihvatljiv, a ukoliko je ta vrednost veća od  $10^{-4}$ , rizik nije zanemarljiv (Zhou et al., 2022; Tanić et al., 2023). Osim ove kategorizacije, javljaju se i neke specifičnije, koje nisu često u upotrebi (Konstantinova et al., 2023). Indeksi CR i TCR su bezdimenzioni, kao i u slučaju indeksa nekancerogenog rizika.

#### 3.4.2.4. Faktori ekspozicije

##### *Stopa ingestije (IngR)*

Stopa ingestije predstavlja količinu zemljišta koja se unese oralnim putem u organizam u toku dana i izražava se u  $mg\ day^{-1}$  (L. Zhang et al., 2022). Za decu se skoro uvek uzima veća vrednost jer se pretpostavlja da su više izložena kontaktu sa zemljištem, pa je samim tim veća mogućnost ingestije određene količine zagađene materije. Međutim, pojedini autori uzimaju iste brojne vrednosti ovog parametra i za decu i za odrasle (Hu, Shao, Ni, et al., 2020). Ovaj parametar se pojavljuje samo u jednačini za ingestiju i najčešća skraćenica je IngR (Doabi et al., 2018; L. Wu et al., 2023), ali se koriste i druge poput  $IR_{ing}$  (H. Chen, Wang, et al., 2022) i IR (Kumar et al., 2020). Postoje različiti nazivi ovog parametara, ali literaturno se stopa ingestije najviše upotrebljava (Bai & Zhao, 2020). Pošto većina autora usvaja da su odrasli i deca stanovnici zemljišta koje se ispituje ( $EF=350$ ) koriste se vrednosti ingestije 200 i 100 za decu i odrasle, respektivno (Pecina et al., 2021; Xue et al., 2023). Na pojedinim mestima gde u proračunima figuriše manji broj dana u godini i vrednosti stope ingestije su manje (Konstantinova et al., 2023).

##### *Stopa inhalacije (InhR)*

Stopa inhalacije predstavlja zapreminu vazduha (u  $m^3$ ), sa česticama zemljišta, koju čovek udahne u toku jednog dana ( $m^3\ day^{-1}$  (Heidari et al., 2021)). Upotrebljava se samo u jednačini za inhalaciju i najčešće se obeležava kao InhR (Shen et al., 2021), ali se u literaturi mogu pronaći i druge skraćenice poput  $IR_{inh}$  (S. Huang et al., 2018) ili  $R_{inh}$  (Z. Wang et al., 2022). Vrednosti za decu su se kreću između 7,3 i 16,57, pri čemu veći broj autora koristi 7,5 (Y. Li et al., 2022), 7,63 (Yap et al., 2021) i 7,6 (Doabi et al., 2018). Za odrasle je vrednost ovog parametra nešto veća i kreće se između 12,8 i 20. U najširoj upotrebi je vrednost 20 (Heidari et al., 2021; Xue et al., 2023). Među autorima se sreću različite vrednosti za InhR parametar, ali zanimljivo je da se najviše za decu koristi vrednost 7,5 ali većinom u kombinaciji sa 14,5 ili 15. Za odrasle pak je najupotrebljivana vrednost 20 ali u kombinaciji sa 7,6, odnosno 7,65 (Alsafran et al., 2021; Doabi et al., 2018). Vrednost ovog parametra se razlikuje za decu i odrasle, mada u pojedinim slučajevima autori koriste istu vrednost stope udisanja u oba slučaja (Z. Wang et al., 2022; J. Wu et al., 2020).

### *Učestalost izlaganja (EF)*

Učestalost izlaganja zemljištu predstavlja broj dana u godini koji čovek provede u kontaktu sa zemljištem. Postoje različiti načini na koje se prikazuju jedinice, a nedoumica se javlja oko toga da li su one prikazane u množini ili u jednini: day/year (Gui et al., 2023) ili days/year (Pecina et al., 2021; Rehman et al., 2018). Ovaj parametar se obeležava kao EF (H. Chen, Wang, et al., 2022; W. Wu et al., 2018), ali se takođe susreću i druge skraćenice TEF (Bai & Zhao, 2020),  $E_{\text{frequency}}$  (Rehman et al., 2018) i  $F_{\text{exp}}$  (Pobi et al., 2020). Za decu i odrasle se koristi ista vrednost, odnosno pretpostavlja se da obe populacije podjednako vreme u toku godine provode u kontaktu sa zemljištem. U skladu sa tim, većina istraživača koristi vrednost 350 (Alsafran et al., 2021; Battsengel et al., 2020), te vrlo mali broj njih odstupa od ove vrednosti. Većina autora uzima broj manji od 365, odnosno od cele godine, uzimajući u obzir da ne moraju ljudi svakoga dana biti u kontaktu sa zemljištem. Najveći broj autora posmatra stanovništvo kao žitelje tog područja i zbog toga uzima vrednost od 350, mada postoje oni koji analiziraju različite vrste zemljišta poput industrijskog, šumskog, poljoprivrednog itd. U tim slučajevima javljaju se druge vrednosti ovog parametra: 262,5 (H.-Z. Wang et al., 2021), 345 (Z. Wang et al., 2022) i 180 (Hou et al., 2019).

### *Trajanje izlaganja (ED)*

Ovaj parametar se definiše kao trajanje izlaganja kontaminiranom zemljištu i izražava se u godinama. Autori su gotovo jednoglasni oko naziva parametra i obeležavanja ED skraćeničom (H. Chen, Wang, et al., 2022; Jiménez-Oyola et al., 2021). Može se primetiti da se kao i kod parametra EF ovde jedinice javljaju i u jednini i u množini i to year (Gui et al., 2023; S. Huang et al., 2018) i years (Hou et al., 2019). Za decu se svi autori slažu da kao prosek broja godina dece treba koristiti broj 6 (Heidari et al., 2021; Kusin et al., 2018), dok se za odrasle pojavljuju različite vrednosti između 20 i 35 godina. Najčešće je upotrebi broj 24 (Gui et al., 2023; Hou et al., 2019) i 30 godina (Battsengel et al., 2020).

### *Faktor emisije čestica (PEF)*

Faktor emisije čestica se koristi samo u formuli za inhalaciju i predstavlja broj čestica izražen u  $\text{m}^3$  koje su emitovane iz 1 kg zemljišta. Skraćeni oblik označavanja je PEF (Hu, Shao, Ni, et al., 2020; Wei et al., 2023) i koristi se vrednost od  $1,36 \times 10^9$  i za odrasle i za decu (Alsafran et al., 2021; Z. Wang et al., 2022) iako postoje autori koji odstupaju od ovoga. Naziv parametara varira pa se u literaturi susreće faktor emisije (X. Chen et al., 2020), faktor emisije prašine (G. Wang et al., 2017), faktor inhalacije za emisione čestice (W. Wu et al., 2018), ali faktor emisije čestica je najzastupljeniji (Battsengel et al., 2020; Hou et al., 2019). Ovaj faktor ima najmanje varijacija u jedinicama i korišćenim vrednostima od svih parametara koji se koriste za izračunavanje ADD.

### *Površina kože (SA)*

Ovo je parametar za koji postoji najviše varijacija kada je u pitanju njegov naziv. Tako se među mnogobrojnim autorima mogu sresti različiti nazivi poput površina kože (Konstantinova et al., 2023; Rehman et al., 2018), površina kože dostupna za kontakt (Kumar et al., 2020), izložena površina kože (X. Chen et al., 2020; Yap et al., 2021), površina kože izložena kontaktu sa zemljištem (Battsengel et al., 2020), površina kože dostupna za kontakt sa zemljištem (Xia et al., 2020) ili samo površina kože (J. Fan et al., 2022). SA predstavlja površinu kože koja dolazi u kontakt sa zemljištem i ovaj parametar se upotrebljava samo u formuli za dermalni kontakt i izražava se u  $\text{cm}^2$  (Hou et al., 2019; Obiri-Nyarko et al., 2021). Obeležava se najčešće kao SA (Wei et al., 2023; Xu et al., 2021), ali se javljaju i druge skraćenice. Od svih parametara koji se koriste u formulama za ADD, SA spada u parametre za koje postoji najrazličitiji broj vrednosti. Deca prirodno imaju manju dodirnu površinu kontakta i njihove vrednosti se kreću od 899 do 2800  $\text{cm}^2$ . Za odrasle je ova vrednost veća i kreće se od 1701

do 6032. Vrednosti koje su najviše u upotrebi su 5700 i 2800 za odrasle i decu, respektivno. Međutim, te dve vrednosti nisu uvek kombinovane zajedno.

#### *Faktor adherencije (AF)*

Faktor adherencije predstavlja količinu toksičnih elemenata koji prijanjaju na kožu i figuriše u formuli za dermalni kontakt. Obeležava se kao AF (Pecina et al., 2021; W. Wu et al., 2018) u najvećem broju slučajeva, ali prisutne su i sledeće skraćenice SL (Bai & Zhao, 2020; Xue et al., 2023), SAF (Pan et al., 2018) i AF<sub>s</sub> (Alsafran et al., 2021). U velikom broju studija koriste se vrednosti 0,2 za decu i 0,07 za odrasle koje preporučuje i USEPA (H.-Z. Wang et al., 2021), ali postoje određena odstupanja od ovoga (Z. Wang et al., 2022; J. Wu et al., 2020). Analiza objavljenih radova pokazala je da postoji veliki broj varijacija u nazivima za AF parametar. Najčešće se koriste faktor adherencije (X. Chen et al., 2020) i faktor adherencije kože (J. Wang et al., 2019). Pored ova dva naziva prisutni su i faktor prijanjanja zemljišta na kožu (Rehman et al., 2018), faktor adherencije zemljišta (Konstantinova et al., 2023) i koeficijent adhezije kože (H. Chen, Zhan, et al., 2022). Takođe, među svim parametrima, AF ima najveću varijabilnost u korišćenim jedinicama. Naime u upotrebi su mg cm<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> (Hou et al., 2019), mg cm<sup>-2</sup> (Kusin et al., 2018), mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Doabi et al., 2018) i mnoge druge. Prema USEPA, jedinica AF parametra treba da bude mg cm<sup>-2</sup> event<sup>-1</sup>, odnosno, kada se izračunava rizik zemljišta, mg cm<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> (EPA, 2019). Izvršena dimenzionalna analiza ADD jednačine pokazuje da je jedino u slučaju kada se koristi mg cm<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> za faktor adherencije ADD izražen u mg kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>.

#### *Faktor dermalne apsorpcije (ABS)*

Faktor dermalne apsorpcije (Shen et al., 2021; Yu et al., 2022), faktor apsorpcije (Shi et al., 2022), koeficijent apsorpcije kože (T. Fan et al., 2022), samo su neki od naziva kojim se imenuje ovaj parametar. Preovlađuje naziv faktor dermalne apsorpcije, sa standardnim akronimom ABS (Kusin et al., 2018; Xu et al., 2021). Takođe, u literaturi se mogu sresti i sledeće skraćenice: ABF (Mohammadi et al., 2020) i DAF (Pobi et al., 2020). Ovaj faktor nema dimenzije i figuriše samo u formuli za dermalni kontakt (Doležalová Weissmannová et al., 2019; Hu, Shao, Ni, et al., 2020). Kada je u pitanju vrednost ovog faktora za decu i odrasle, istraživači ga koriste na dva načina. U prvom slučaju on iznosi 0,001 i isti je za decu i odrasle, za kancerogene i nekancerogene proračune, kao i za sve metale (Hou et al., 2019). U drugom slučaju vrednost ovog parametra je ista za decu i odrasle, za kancerogeni i nekancerogeni rizik ali se vrednost menja u zavisnosti od vrste toksičnog elementa: a) Za As ovaj faktor ima vrednost 0,03, a za sve druge metale 0,001 (Alsafran et al., 2021; Heidari et al., 2021). b) Pb, Cd, Cu, Zn, Hg i As imaju različite vrednosti dok za sve ostale metale ovaj faktor iznosi 0,001 (J. Fan et al., 2022); c) za svaki metal se koristi drugačija vrednost (Konstantinova et al., 2023; Obiri-Nyarko et al., 2021). Međutim i pored ovih varijacija u literaturi se najviše sreće slučaj broj jedan.

#### *Telesna težina (BW)*

Kao vrlo vazan parametar telesna težina figuriše u ADD formuli, jer koji će uticaj na čovekovo zdravlje imati određena koncentracija toksičnog elementa, umnogome zavisi od čovekove težine. Čovekova prosečna težina izražena je u kg i označena je kao BW (Bai & Zhao, 2020; Xia et al., 2020), ali se u potrebi javljaju i akronimi EBW (H. Zhang, Cai, et al., 2021) i ABW (Pobi et al., 2020). Ova vrednost predstavlja prosečnu težinu, najčešće dece i odraslih, u određenom periodu života koji je definisan preko ED parametra. Javljaju se različiti nazivi poput težina (Battsengel et al., 2020; L. Zhang et al., 2022), telesna težina izložene osobe (Yap et al., 2021), prosečna telesna težina (Chu et al., 2022; Yu et al., 2022) i drugi. Najzastupljenija težina za decu je 15 kg (Xue et al., 2023; Yap et al., 2021), a za odrasle 70 kg (L. Zhang et al., 2022), mada se ove dve vrednosti ne pojavljuju uvek zajedno u kombinaciji. Za ovaj parametar se javljaju najveće varijacije u brojčanim vrednostima, sa

vrednostima koje variraju od 15 do 29 kg za decu i od 56 do 80 kg za odrasle. Različiti autori su koristili različite težine, uglavnom zato što ljudi nemaju istu prosečnu telesnu težinu u različitim delovima sveta. Stoga su ovi brojevi prilagođeni određenoj oblasti.

#### *Prosečno vreme (AT)*

Prosečno vreme (L. Zhang et al., 2022), prosečno vreme izlaganja kontaminiranom zemljištu (W. Wang et al., 2022), prosečno vreme izlaganja godišnje (S. Huang et al., 2018), ili srednje ukupno vreme izlaganja (H. Chen, Zhan, et al., 2022) predstavlja prosečno vreme izraženo u danima koje pojedinac provede u kontaktu sa zemljištem. Kao i u slučaju EF i ED, jedinice se javljaju i u jednini i u množini i to kao day (Xia et al., 2020; S. Yang et al., 2019) ili days (Alsafran et al., 2021; Chu et al., 2022). Vrednost ovog parametra je različita za kancerogeni i nekancerogeni rizik. U slučaju nekancerogenog rizika AT se dobija množenjem vrednosti uzete za ED sa brojem dana u godini, odnosno 365. Dok se za kancerogeni rizik broj dana u godini množi sa prosečnim životnim vekom (LT) (Gui et al., 2023; Yu et al., 2022). U zavisnosti od područja stanovanja, istraživači koriste različite LT vrednosti, mada je najzastupljeniji broj godina koji se uzima za prosečan životni vek čoveka 70. I za kancerogeni i za nekancerogeni rizik ovaj parametar se obeležava jednako, tj. AT (J. Wu et al., 2020), mada neki autori razdvajaju i obeležavaju dvojako kao na primer  $AT_{nc}$  i  $AT_c$  (L. Zhang et al., 2022),  $AT_{nc}$  i  $AT_{ca}$  (X. Chen et al., 2020; Jiménez-Oyola et al., 2021). Takođe, u pojedinim publikacijama se isti brojevi koriste i za nekancerogeni i za kancerogeni rizik (Shen et al., 2021; Y. Zhang et al., 2021).

#### *Faktor konverzije (CF)*

Faktor konverzije se koristi za standardizaciju, odnosno ujednačavanje jedinica u jednačinama kako bi jedinica ADD bila izražena u  $mg\ kg^{-1}\ day^{-1}$ . Vrednost ovog faktora je svuda ista i iznosi  $10^{-6}$ , a izražava se u  $kg\ mg^{-1}$  (González-Valoys et al., 2021; J. Wu et al., 2018). Postoje slučajevi u kojima je jedinica  $mg\ day^{-1}$  (Kumar et al., 2020),  $mg\ kg^{-1}$  (Battsengel et al., 2020; Rehman et al., 2018) ili se navodi da ovaj faktor nema jedinice (Z. Chen et al., 2022; Hu, Shao, Ni, et al., 2020). Većina autora ovaj faktor nije označila kao poseban parametar, već se njegova brojna vrednost nalazi direktno u formuli za ADD (H. Zhang, Cai, et al., 2021). Najčešće se obeležava kao CF (Kusin et al., 2018; Y. Zhang et al., 2021), iako se takođe koristi i  $F_{conversion}$  (Rehman et al., 2018). Naziv ovog parametra varira pa se pojavljuju faktor konverzije (Battsengel et al., 2020; Jiménez-Oyola et al., 2021), koji je najučestaliji, kao i koeficijent konverzije (X. Chen et al., 2020). Pregledom radova utvrđeno je da se među autorima javlja nedoumica oko upotrebe faktora konverzije u formulama. Na primer, u pojedinim slučajevima korišćen je za sva tri puta izlaganja (H. Chen, Wang, et al., 2022; Yu et al., 2022). Nakon dimenzionalne analize, utvrđeno je da je ovaj faktor neophodan u jednačinama za ingestiju i dermalni kontakt, dok ga ne treba uključiti u  $ADD_{inh}$ .

#### *Životni vek (LT)*

Životni vek predstavlja životni vek čoveka i najčešće se uzima vrednost od 70 godina (Konstantinova et al., 2023; Rehman et al., 2018). Retko se izdvaja kao poseban parametar, pa ga mnogi autori ne ističu zasebno (Alsafran et al., 2021; She et al., 2022). Koristi se za definisanje prosečnog vremena (AT) u proračunima kancerogenog rizika, a isti broj se uzima i za decu i za odrasle. U malom broju slučajeva za životni vek nije korišćeno 70 godina (Heidari et al., 2021; Pecina et al., 2021).

#### *Referentna doza (RfD)*

Referentna doza (RfD) je parametar koji predstavlja dnevnu izloženost toksičnim elementima koja nema štetan uticaj na zdravlje ljudi tokom života. Za svaki toksični element postoji različita RfD

vrednost. RfD je neophodan za proračun nekancerogenog rizika i izražava se u istim jedinicama kao i ADD, tj. u  $\text{mg kg}^{-1} \text{day}^{-1}$  (Chu et al., 2022; Xia et al., 2020). Pojedini istraživači razlikuju jedinicu za inhalacioni ADD i shodno tome, u tim slučajevima je jedinica za inhalacioni RfD  $\text{mg m}^{-3}$  (Z. Wang et al., 2022). Kao i u ADD formulama, postoje odvojene RfD vrednosti za sva tri puta izlaganja: ingestiju, inhalaciju i dermalni kontakt. Na osnovu pregledane literature upoređene su vrednosti RfD za sva tri puta izlaganja za 15 (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, As, Mn, Co, V, Fe, Mo, Ba i Sb) različitih toksičnih elemenata. Za većinu toksičnih elemenata u litearturi može se naći veliki broj različitih RfD vrednosti, međutim, može se zaključiti koje su vrednosti najučestalije, odnosno koje se pojavljuju u najvećem broju radova. RfD vrednosti za ingestiju za većinu toksičnih elemenata mogu se naći na veb stranici USEPA IRIS (EPA, 2019). U zemljištu se najviše ispituju i među najvećim procentom radova su proučavani Cd, As, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn (Heidari et al., 2021; Y. Zhang et al., 2021). Manji broj studija je u svoje istraživanje uključio Hg, Mn i Co (Battsengel et al., 2020; X. Chen et al., 2020), dok su objavljeni podaci vezani za V, Mo, Ba, Fe i Sb jako oskudni (Alsafran et al., 2021; Doležalová Weissmannová et al., 2019). RfD podaci se prikazuju u glavnom tekstu rada ili dodatnom materijalu.

U Tabeli 7. prikazane su referentne doze za sva tri puta izlaganja za Cd, Cr(VI), Cu, Ni, Pb, Zn, As, Hg(II) i V. Za ostale elemente, Fe, Mo, MeHg, Cr (III), Ba i Sb, USEPA je odobrila samo RfD za ingestiju zbog nedostatka literaturnih podataka u vezi sa RfD<sub>inh</sub> i RfD<sub>derm</sub> za ove toksične elemente. U slučaju Co i Mn RfD vrednosti za inhalaciju su izostavljene. Prikazane vrednosti koriste se podjednako u proračunu nekancerogenog rizika i za decu i za odrasle.

**Tabela 7.** Vrednosti referentnih doza toksičnih elemenata ( $\text{mg kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ )

Elementi	RfD <sub>ing</sub>	RfD <sub>inh</sub>	RfD <sub>der</sub>
As (neorganski)	$3 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-4}$
Ba	$2 \times 10^{-1}$	-	-
Cd	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$
Co	$2 \times 10^{-2}$	-	$1,6 \times 10^{-2}$
Cr(III)	1,5	-	-
Cr(VI)	$3 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
Cu	$4 \times 10^{-2}$	$4,02 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$
Fe	$7 \times 10^{-1}$	-	-
Hg(II)	$3 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$
MeHg	$1 \times 10^{-4}$	-	-
Mn	$1,4 \times 10^{-1}$	-	$1,84 \times 10^{-3}$
Mo	$5 \times 10^{-3}$	-	-
Ni	$2 \times 10^{-2}$	$2,06 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-3}$
Pb	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,52 \times 10^{-3}$	$5,25 \times 10^{-4}$
Sb	$4 \times 10^{-4}$	-	-
V	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-5}$
Zn	$3 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-2}$

Najrazličitiji broj parametara za sva tri puta izlaganja javlja se u slučaju Cd. Ubedljivo najzastupljenije vrednosti su  $1 \times 10^{-3}$  (L. Wu et al., 2023) za ingestiju i  $1 \times 10^{-5}$  (She et al., 2022; Yu et al., 2022) za dermalni kontakt, dok su za inhalaciju autori uglavnom koristili ili  $1 \times 10^{-3}$  (Hou et al., 2019; Rehman et al., 2018) ili  $1 \times 10^{-5}$  (Battsengel et al., 2020; Z. Wang et al., 2022). Ove dve vrednosti se skoro podjednako koriste u literaturi, iako RfD  $1 \times 10^{-5}$  neznatno preovladava. Za Cr, karakteristične vrednosti koje su široko prihvaćene i koje se podudaraju među većinom autora su  $3 \times 10^{-3}$  (Pecina et al., 2021),  $2,86 \times 10^{-5}$  (Gui et al., 2023) i  $6 \times 10^{-5}$  (Yu et al., 2022) za ingestiju, inhalaciju i dermalni kontakt, respektivno. Vrlo retko autori se ne pridržavaju ovih parametara već koriste drugačije. U slučaju Cu, skoro svi istraživači koriste identične vrednosti, tj.  $4 \times 10^{-2}$ ,  $4,02 \times 10^{-2}$  i  $1,2 \times 10^{-2}$  (S. Huang et al., 2018; H. Zhang, Cai, et al., 2021) za sva tri puta izlaganja. U radovima se vrlo često susreće Ni i on ima karakteristične vrednosti RfD parametara koje su široko

prihvaćene. Tu spadaju  $2 \times 10^{-2}$  (Xia et al., 2020) za ingestiju,  $2,06 \times 10^{-2}$  za inhalaciju (Bai & Zhao, 2020) i  $5,4 \times 10^{-3}$  za dermalni kontakt (Shen et al., 2021). U slučaju Pb, najveće varijacije RfD vrednosti javljaju se za dermalni kontakt, dok se kod ostala dva puta izlaganja pojavljuju samo dve dodatne vrednosti. Dakle, istraživači se skoro u potpunosti slažu oko vrednosti RfD za Pb, odnosno  $3,5 \times 10^{-3}$  (Hou et al., 2019),  $3,52 \times 10^{-3}$  (Xue et al., 2023) i  $5,25 \times 10^{-4}$  (She et al., 2022) za sva tri puta izlaganja. Za Pb je karakteristično to što se njegova RfD vrednost ne preporučuje od strane USEPA agencije. Oko vrednosti parametara Zn nema dileme. On spada u jedne od retkih elemenata za koje su RfD vrednosti jasno definisane. Za ingestiju i inhalaciju postoje jedne vrednosti koje su u upotrebi i to je  $3 \times 10^{-1}$  u oba slučaja (Bai & Zhao, 2020). S druge strane, za dermalni kontakt  $6 \times 10^{-2}$  (Pecina et al., 2021) je ubedljivo najkorišćenija vrednost. Pored Cd, As ima najveći broj varijacija u vrednosti RfD za inhalaciju i dermalni kontakt. Međutim, što se tiče ingestije,  $3 \times 10^{-4}$  (Doležalová Weissmannová et al., 2019) je broj koji je prisutan skoro svuda. Zanimljivo je da se u slučaju inhalacije pojavljuju tri broja,  $3 \times 10^{-4}$  (Yu et al., 2022),  $1,23 \times 10^{-4}$  (Xia et al., 2020) i  $3,01 \times 10^{-4}$  (Bai & Zhao, 2020), koji su gotovo u podjednako upotrebi. Što se tiče dermalnog RfD, najčešće korišćena vrednost je  $1,23 \times 10^{-4}$  (J. Wang et al., 2019; J. Wu et al., 2020), dok se  $3 \times 10^{-4}$  (Xue et al., 2023) koristi u manjoj meri.

U poređenju sa gore navedenim metalima, Hg, Co i Mn su analizirani i diskutovani u literaturi u manjoj meri. Iako Hg spada u veoma toksične elemente, mnogi istraživači nisu uzeli u obzir živu u svojoj proceni rizika. Na osnovu dostupnih podataka može se zaključiti da kao RfD vrednost Hg treba uzeti  $3 \times 10^{-4}$  (Gui et al., 2023; R. Zhang et al., 2020). USEPA IRIS takođe naglašava ovu vrednost, ali za živu hlorid (EPA, 2019). RfD vrednosti za inhalaciju su najproblematičnije jer se u literaturi pojavljuju skoro podjednako  $8,57 \times 10^{-5}$  (Bai & Zhao, 2020),  $3 \times 10^{-4}$  (Y. Zhang et al., 2021) i  $8,6 \times 10^{-5}$  (González-Valoys et al., 2021). Najviše varijacija postoji kod dermalnog kontakta, gde je najčešća vrednost  $2,1 \times 10^{-5}$  (Pecina et al., 2021) i, u manjoj meri,  $3 \times 10^{-4}$  (Obiri-Nyarko et al., 2021). Ne postoje značajne varijacije kada je u pitanju RfD Co za sva tri puta izlaganja. Za ingestiju je u upotrebi  $2 \times 10^{-2}$  (X. Chen et al., 2020), sa izuzetkom kod Chu et al. (2022), gde je u proračunu korišćeno  $3 \times 10^{-4}$ . Ova vrednost se takođe nalazi u izveštajima USEPA agencije, ali ona nije u širokoj upotrebi među autorima. Referentna doza za inhalaciju je jasno definisana i iznosi  $5,71 \times 10^{-6}$  (Heidari et al., 2021). Za dermalni RfD, situacija je slična kao i kod ingestije, a najzastupljenija RfD vrednost je  $1,6 \times 10^{-2}$  (J. Wang et al., 2019). Referentna doza Mn za ingestiju je najproblematičnija iz razloga što postoji pet mogućnosti; mali broj istraživača pominje ovaj element u svojim istraživanjima, a skoro svi preporučuju vrednosti različite od onih koje daje USEPA IRIS, a to je  $1,4 \times 10^{-1}$  ili  $2,4 \times 10^{-2}$  (EPA, 2019). Među studijama se izdvaja vrednost  $4,6 \times 10^{-2}$  (X. Chen et al., 2020; H. Zhang, Cai, et al., 2021). Jasnija situacija je kod inhalacije i dermalnog kontakta gde se jasnije može uočiti karakteristična vrednost koja je u najvećoj upotrebi. Za inhalaciju, RfD iznosi  $1,43 \times 10^{-5}$  (Rehman et al., 2018), odnosno  $1,4 \times 10^{-5}$  (Konstantinova et al., 2023), dok je dermalni RfD  $1,84 \times 10^{-3}$  (H. Zhang, Cai, et al., 2021).

Podaci o RfD vrednostima V, Fe, Sb, Mo i Ba su veoma oskudni u literaturi, stoga se ne može sa sigurnošću utvrditi tačnost ovih podataka. Što se tiče V, pojavljuju se dve vrednosti RfD za ingestiju, naime,  $7 \times 10^{-3}$  (J. Fan et al., 2022) i  $9 \times 10^{-3}$  (Chu et al., 2022), pri čemu se poslednja vrednost nalazi u USEPA IRIS preporukama, ali u obliku vanadijum pentoksida. USEPA IRIS takođe daje vrednost od  $5 \times 10^{-3}$  (EPA, 2019) za vanadijum i ostala jedinjenja, ali ovaj broj se ne koristi u publikacijama. Inhalacija i dermalni kontakt su okarakterisani sa  $7 \times 10^{-3}$  (Alsafran et al., 2021) i  $7 \times 10^{-5}$  (J. Wang et al., 2019). Za Fe, vrednost od 0,7 (Doležalová Weissmannová et al., 2019), koja se prvenstveno koristi za ingestiju, odgovara USEPA preporuci. U slučaju inhalacije i dermalnog kontakta, izostavljene su vrednosti RfD za inhalaciju i dermalni kontakt zbog nedostataka relevantnih podataka. Nekoliko studija u kojima je analiziran Sb koristi istu vrednost RfD ingestije koja iznosi  $4 \times 10^{-4}$  (Xue et al., 2023). Inhalacija i dermalni kontakt imaju veći broj varijacija, ali su reference za ove podatke veoma oskudne. Istraživači navode  $5 \times 10^{-4}$  (Xue et al., 2023) kao moguću vrednost za inhalaciju, dok se za dermalni kontakt pojavljuju tri različite vrednosti ( $2,7 \times 10^{-3}$  (González-Valoys et al., 2021),  $6 \times 10^{-5}$  (Bai & Zhao, 2020) i  $6 \times 10^{-6}$  (Xue et al., 2023)). Jedine vrednosti RfD koje su pronađene za Mo su  $5 \times 10^{-3}$  (Battsengel et al., 2020),  $2 \times 10^{-3}$  i  $1,9 \times 10^{-3}$  (Rehman et al., 2018) za

sva tri puta izlaganja, respektivno. Slična je situacija i sa Ba ( $2 \times 10^{-1}$  (ingestija) i 2,9 (dermalni kontakt) (González-Valoys et al., 2021)), osim što nisu date informacije o inhalacionom RfD.

Najveće razlike u RfDing vrednostima utvrđene su za Pb i Mn; kod RfDinh za Cd, Ni, Hg i As i za Cr i Ni kod RfDder. Autori se slažu oko vednosti Zn za ingestiju i inhalaciju i Hg za ingestiju, dok se za sve druge RfD pojavljuje različiti broj podataka. Zbog toga što se javlja veliki broj različitih vrednosti za iste parametre koji su vrlo slični, može se pretpostaviti da je u pojedinim radovima došlo do greške. Iako najveći broj autora daje krajnje vrednosti RfD za sva tri puta izlaganja pojedini ga računaju (Konstantinova et al., 2023; Xu et al., 2021). S jedne strane, vrednosti RfD za Cu, Ni, Pb, Zn, Hg i As za sva tri puta izlaganja su sličnog reda veličine, odnosno sličnog stepena opasnosti po ljudsko zdravlje. Kadmijum ima najnižu RfD dermalnu vrednost, dok su za Cr, RfD inhalacione i dermalne vrednosti niže nego za ingestiju; Co i Mn imaju prilično niske vrednosti za inhalacioni RfD, a isto se može reći i za V za dermalni kontakt. Što se tiče RfD vrednosti, niža RfD vrednost ukazuje na veći negativan uticaj na ljudsko zdravlje. Postavlja se pitanje u kojoj meri unošenje toksičnih elemenata u organizam inhalacijom i dermalnim kontaktom može biti opasno u poređenju sa unošenjem oralnim putem. Može se primetiti da, među većinom toksičnih elemenata, RfD za dermalni kontakt ima najnižu vrednost. EPA daje preporuku vrednosti samo za ingestiju, koje se koriste u literaturi za Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Hg, As, Fe, Ba, Sb i Mo (EPA, 2019). Važno je napomenuti da USEPA IRIS prijavljuje RfD vrednosti za Co, V i Mn, koje nisu korišćene u objavljenim studijama.

#### *Faktor nagiba za kancerogenost (CSF)*

Faktor nagiba za kancerogenost (CSF) je pandan RfD i koristi se u proračunima kancerogenog rizika. Jedinice u kojima treba da se izrazi su  $\text{kg day mg}^{-1}$  (Heidari et al., 2021; Obiri-Nyarko et al., 2021). Međutim, među istraživačima postoje nejasnoće prilikom definisanja CSF jedinica. U literaturi se najčešće sreće  $\text{kg d mg}^{-1}$  (Gui et al., 2023) ili  $\text{kg day mg}^{-1}$ ;  $\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$  (Xia et al., 2020) ili  $\text{mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (She et al., 2022) što su neispravne jedinice, mada postoje studije u kojima je ovaj faktor prikazan kao bezdimenzioni (J. Wang et al., 2019) ili one u kojima nije prikazana jedinica ovog faktora (Pecina et al., 2021). Da bi CR/TCR bili bezdimenzioni, CSF jedinica mora biti jednaka recipročnoj vrednosti RfD jedinice, tj.  $\text{kg day mg}^{-1}$ . Vrednosti CSF se razlikuju u zavisnosti od vrste metala i postoje za sva tri puta izlaganja. Pored CSF (Konstantinova et al., 2023), akronim SF (Doabi et al., 2018) se takođe nalazi u literaturi, iako USEPA obeležava ovaj faktor kao CSF (EPA, 2019). Za razliku od RfD, nemaju svi toksični elementi vrednost CSF. To jest, samo određeni elementi se smatraju kancerogenim. U literaturi se pod kancerogenim elementima svrstavaju Cd, Cr, Ni, Pb i As i najveći broj autora razmatra kancerogene efekte svih nabrojanih elemenata ili samo pojedinih (Battsengel et al., 2020; S. Huang et al., 2018). Na retkim mestima može se videti da se i Cu i Co uvrstavaju u kancerogene elemente (González-Valoys et al., 2021; W. Wang et al., 2022). Među istraživačima je bilo varijacija u pogledu vrednosti ovog faktora, ali su odabrane najčešće korišćene vrednosti. Slično RfD vrednostima, podaci o CSF vrednostima se nalaze u glavnom tekstu rada ili dodatka, ili su ponekad izostavljeni. U Tabeli 8. prikazane su vrednosti kancerogenog faktora nagiba za četiri kancerogena elementa: Cd, Cr(VI), As i Pb.

**Tabela 8.** Kancerogeni faktor nagiba ( $\text{kg day mg}^{-1}$ ) za četiri toksična elementa

Elementi	CSF <sub>ing</sub>	CSF <sub>inh</sub>	CSF <sub>der</sub>
As (neorganski)	1,5	15,1	3,66
Cd	6,1	6,3	6,1
Cr(VI)	0,5	42	20
Pb	0,0085	0,042	-

Cd je element kod kojeg postoji najveći broj vrednosti koje se pojavljuju za sva tri oblika izlaganja, pri čemu su variranja takva da brojevi nisu istog reda veličine. Među istraživačima postoje neslaganja oko vrednosti kancerogenog faktora nagiba za sva tri puta izlaganja. Za ingestiju se od



svih dostupnih vrednosti najčešće upotrebljava 6,1 (Gui et al., 2023; Yu et al., 2022). Pokazalo se da je uticaj koji ima Cd kada se unese u organizam putem inhalacije skoro isti kao i kod ingestije, jer se koristi brojna vrednost 6,3 (Konstantinova et al., 2023; L. Wu et al., 2023), dok je najviše korišćena vrednost za dermalni kontakt 6,1 (Yu et al., 2022). USEPA IRIS preporučuje vrednost ingestije CSF koja iznosi 0,5 za Cr(VI) (EPA, 2019) i skoro svi istraživači se pridržavaju ove preporuke. Vrednost CSF za ingestiju je 84 puta manja od inhalacionog CSF i 40 puta manja od dermalnog CSF. Stoga se može primetiti da se smatra da je veća opasnost od unošenja Cr putem inhalacije i dermalnog kontakta. Istraživači se gotovo jednoglasno slažu oko vrednosti 42 (Shen et al., 2021) za inhalaciju i 20 (Battsengel et al., 2020) za dermalni kontakt. Vrednosti CSF za Ni su takođe bile različite u literaturi za sva tri puta izlaganja. Najčešće korišćena vrednost za ingestiju je 1,7 (H. Zhang, Cai, et al., 2021; R. Zhang et al., 2020), a za inhalaciju 0,84 (Bai & Zhao, 2020; Konstantinova et al., 2023). Velika nedoumica javlja se kod CSF dermalno jer se najviše upotrebljava 42,5 (H. Zhang, Cai, et al., 2021). To bi značilo da je opasnost od unošenja Ni dermalnim putem više od 40 puta veća i od ingestije i od inhalacije. Štaviše, ova vrednost je dvostruko veća od dermalnog CSF za Cr(VI) i Cd (pod pretpostavkom da se koristi vrednost 20). Zbog velikih neslaganja u vrednostima CSF za Ni (prvenstveno zbog sumnjive sledljivosti do pouzdanih izvora), ove vrednosti su isključene iz krajnje procene parametara zdravstvenog rizika. Najmanje varijacija među podacima mogu se sresti kod Pb, gde autori obrađuju ingestiju i/ili inhalaciju, a vrednosti CSF za dermalni kontakt se skoro i ne spominju. Vrednost  $8,5 \times 10^{-3}$  je usvojena među svim autorima za ingestiju i za taj parametar nije pronađen nijedan drugi podatak u literaturi (Kusin et al., 2018; Pecina et al., 2021). Istraživači koriste vrednost Pb za inhalacioni CSF od  $4,2 \times 10^{-2}$  (Battsengel et al., 2020; Heidari et al., 2021), dok je uticaj Pb na ljude preko dermalnog kontakta pod znakom pitanja jer većina istraživača nije precizirala ovu vrednost. Pored Cr(VI), USEPA IRIS preporučuje vrednost As za ingestioni CSF od 1,5 i u svim pregledanim publikacijama pojavljuje se samo ovaj broj (González-Valoys et al., 2021; Xue et al., 2023). Iako se pojavljuje veći broj varijacija za inhalaciju i dermalni kontakt, istraživači se slažu oko vrednosti CSF-a za ova dva načina izlaganja. Prihvaćeno je da je najveći rizik od izlaganja As preko inhalacije, jer je ova vrednost 10 puta veća od ingestije i iznosi 15,1 (Obiri-Nyarko et al., 2021; Xia et al., 2020). Za dermalni kontakt vodeća vrednost je bila 3,66 (Gui et al., 2023).

Autori se jednoglasno slažu oko vrednosti ingestionog CSF za Pb= $8,5 \times 10^{-3}$  i As=1,5, dok za ostale CSF faktore postoji nekoliko brojnih vrednosti koje su u upotrebi. USEPA ima samo odobrene vrednosti za As (neorganski) = 1,5 i Cr(VI) = 0,5 za ingestiju, dok podaci za druge elemente nisu dostupni (EPA, 2019). Kadmijum i As imaju najveći broj različitih vrednosti za inhalacioni CSF koje se spominju u literaturi. Od pet kancerogenih elemenata može se zaključiti da Pb ima najmanje CSF vrednosti, odnosno najmanji kancerogeni uticaj na čoveka. Iako se navedeni podaci široko koriste u literaturi, primećuju se pojedine nelogičnosti i neslaganja među njima. Na primer, u slučaju Cd, Cr i Ni, može se primetiti da je dermalni CSF enormno veći u poređenju sa vrednostima za ingestiju. Kod Cr je problematičan i inhalacioni CSF koji je više od 80 puta veći od ingestije. Vrednosti CSF za As kod inhalacije i dermalnog kontakta su takođe veće od ingestije ali ne u tolikoj meri. Iz ovih podataka može se zaključiti da je u većini slučajeva inhalacija i dermalni kontak opasniji put izlaganja u odnosu na direktno unosenje metala u čovekov organizam.

### **3.4.3. Model procene zdravstvenog rizika specifičan za izvor zagađenja**

Osim klasičnog determinističkog modela zdravstvenog rizika, u upotrebi je takođe i model procene zdravstvenog rizika koji je specifičan za izvor zagađenja. Metodologija rada je ista i koriste se iste vrednosti parametara u jednačinama, za sva tri puta izlaganja: ingestiju, inhalaciju i dermalni kontakt (Shi et al., 2022; Sun et al., 2022). Takođe, vrši se procena nekancerogenog i kancerogenog rizika koji su predstavljeni preko indeksa opasnosti (HI) i ukupnog karcinogenog rizika (TCR), respektivno (Huang et al., 2021). Glavna svrha modela procene zdravstvenog rizika specifična za izvor zagađenja jeste određivanje doprinosa koji ima svaki izvor toksičnih elemenata u ukupnom zdravstvenom riziku. Ovaj integrisani pristup sprovodi se kombinovanjem determinističkog modela

procene rizika (HRA) i faktorizacije pozitivne matrice (PMF). Metodologija procene zdravstvenog rizika specifičnog za svaki izvor zagađenja prikazana je preko jednačina (19)-(24).

Prvi korak jeste utvrđivanje doprinosa koji ima svaki toksični element u svakom utvrđenom izvoru zagađenja. Nakon toga se koncentracije metala u faktorima određuju na sledeći način:

$$C_{ij}^k = F_{ij}^k \times C_{ij} \quad (19)$$

Pri čemu je  $C_{ij}^k$  koncentracija i-tog elementa u j uzorku iz k-tog izvora izražena u  $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $F_{ij}^k$  je doprinos i-tog elementa u j uzorku iz k-tog izvora i  $C_{ij}$  je izmerena koncentracija i-tog elementa u j uzorku ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Nakon toga se prosečna dnevna doza izračunava prema sledećim jednačinama (Guo et al., 2022; Yuan et al., 2023):

$$\text{ADD}_{ij \text{ ing}}^k = \frac{C_{ij}^k \times \text{IngR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times \text{CF} \quad (20)$$

$$\text{ADD}_{ij \text{ inh}}^k = \frac{C_{ij}^k \times \text{InhR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{PEF} \times \text{BW} \times \text{AT}} \quad (21)$$

$$\text{ADD}_{ij \text{ derm}}^k = \frac{C_{ij}^k \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times \text{CF} \quad (22)$$

Kao i u slučaju determinističkog modela procene, ADD predstavlja prosečnu dnevnu dozu, ali u ovom slučaju od i-tog elementa u j uzorku iz k-tog izvora ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ). Vrednosti parametara koji figurišu u jednačini su identični vrednostima iz determinističkog modela, pri čemu jedino koncentracija toksičnih elemenata ima drugačiju vrednost.

U skladu sa navedenim, nekancerogeni rizik koji predstavlja mogućnost razvijanja genetskih i teratogenih efekata izazvanih unosom toksičnih elemenata se može izračunati na sledeći način:

$$\text{HI}_j^k = \sum \text{HQ}_{ij}^k = \sum \text{HQ}_{ij,p}^k = \sum \frac{\text{ADD}_{ij,p}^k}{\text{RfD}_{i,p}} \quad (23)$$

$\text{HI}_j^k$  predstavlja indeks opasnosti za svaki ispitivani toksični element u j uzorku i k-tog izvora;  $\text{HQ}_{ij,p}^k$  predstavlja količnik opasnosti i-tog elementa u j uzorku iz k-tog izvora i iz p puta izlaganja.  $\text{RfD}$  predstavlja referentnu dozu pojedinačnog toksičnog elementa iz svakog pojedinačnog puta izlaganja ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ). Kategorizacija je ista kao i u slučaju determinističkog modela procene, pa u slučaju da je izračunata vrednost HI manja od 1, može se smatrati da ne postoji nekancerogeni rizik, a ukoliko je ta vrednost veća od 1, evidentno je postojanje opasnosti.

Za razliku od nekancerogenog rizika, kancerogeni rizik predstavlja verovatnoću razvitka kancerogenih bolesti kod ljudi tokom života i izračunava se prema jednačini (Huang et al., 2021; Sun et al., 2022):

$$\text{TCR}_j^k = \sum \text{CR}_{ij}^k = \sum \text{CR}_{ij,p}^k = \sum \text{ADD}_{ij,p}^k \times \text{CSF}_{i,p} \quad (24)$$

$\text{CSF}$  predstavlja faktor nagiba za kancerogenost svakog pojedinačnog toksičnog elementa za svaki put izlaganja ( $\text{kg day mg}^{-1}$ ).  $\text{TCR}_j^k$  je ukupni kancerogeni rizik procenjen za sve ispitivane toksične elemente u j uzorku iz k-tog izvora i  $\text{CR}_{ij,p}^k$  je kancerogeni rizik i-tog elementa u j uzorku iz k-tog izvora za p izvor izlaganja. Kada je vrednost  $\text{TCR} < 10^{-6}$ , rizik je zanemarljiv;  $10^{-6} < \text{TCR} < 10^{-5}$

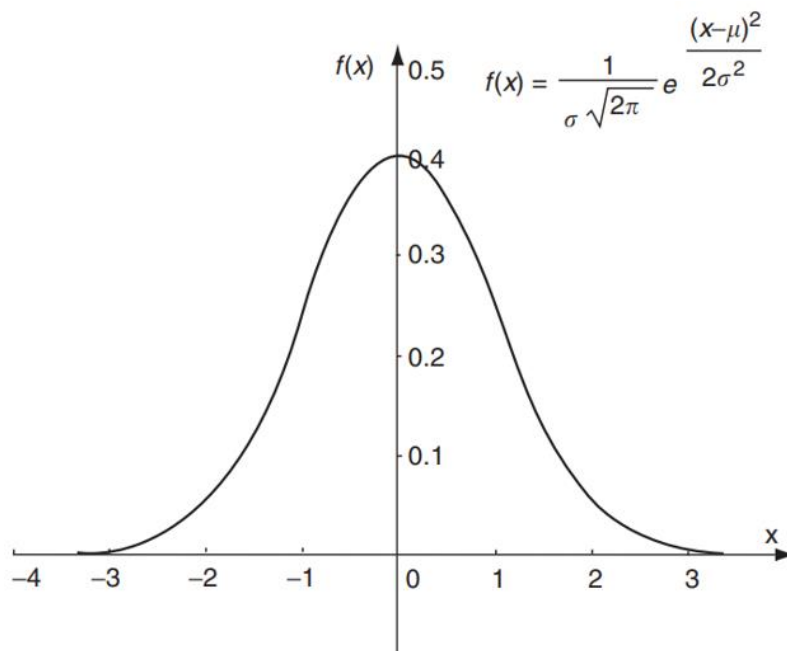
<sup>4</sup>, rizik je prihvatljiv; a ukoliko je vrednost TCR  $> 10^{-4}$ , postoji povećan rizik za razvitak kancerogenih bolesti (H. Liu et al., 2021).

### 3.4.4. Monte Karlo simulacija (MCS)

#### 3.4.4.1. Osnovni principi modela

Monte Karlo simulacija se upotrebljava za rešavanje bilo kojeg matematičkog problema ili modela koji je previše složen i zahteva puno resursa za rešavanje. Postavljanjem eksperimenta statističkog uzorkovanja, MCS vrši aproksimaciju rešenja. Naziv ove metode potiče od igara na sreću poput onih koje se igraju u poznatim kockarnicama u Monte Karlu u Monaku.

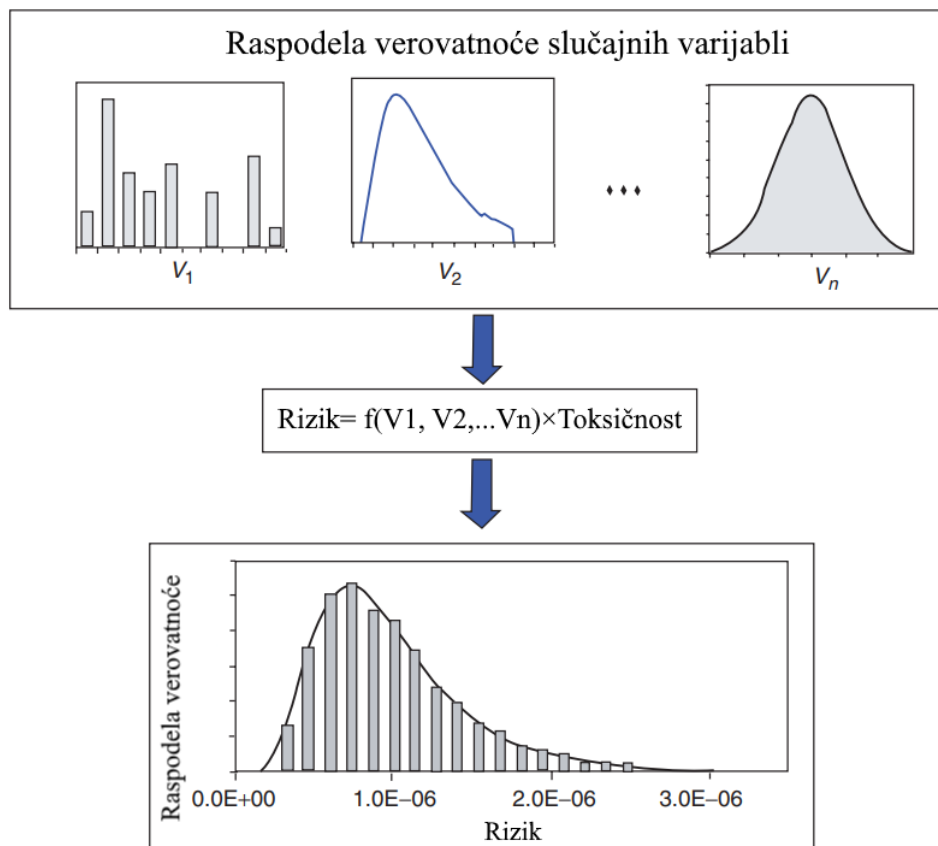
Funkcija gustine verovatnoće opisuje odnos između vrednosti slučajne promenljive i odgovarajućih verovatnoća. Vrednost slučajne promenljive u Monte Karlo simulaciji je prosečan rezultat slučajne promenljive koji se dobija nakon sprovođenja eksperimenta beskonačan broj puta. Drugi naziv za slučajnu promenljivu jeste srednja vrednost distribucije. Iako je zapravo nemoguće izvesti eksperiment beskonačan broj puta, „bacanjem kockice“ dovoljno veliki broj puta i izračunavanjem prosečne vrednosti rezultata bi trebalo da u rezultatima da vrednost koja se realno očekuje. Najčešća funkcija gustine verovatnoće je Gausova ili normalna raspodela koja ima oblik zvonaste krive i prikazana je na Slici 8. Zbog toga, mnoge primene Monte Karlo metode pretpostavljaju da ulazne slučajne promenljive imaju Gausovu raspodelu verovatnoće (Rezvani & Bolduc, 2014; Papadopoulos., 2001).



**Slika 8.** Gausova funkcija gustine verovatnoće

Monte Karlo metoda se široko upotrebljava u raznim oblastima i to u nauci (računanje multidimenzionalnih integrala), obrazovanju (nastava i istraživanje), poslovanju, okruženju (procena rizika), zdravstvu, inženjerstvu i energetici (upravljanje komunalnim preduzećima). Danas, skoro da i ne postoji oblast u kojoj ne može biti primenjena Monte Karlo metoda. Ova metoda nalazi široku primenu i u proceni rizika po životnu sredinu (eng. *Probabilistic risks assessments – PRAs*), a naročito kada je u pitanju analiza zemljišta. Monte Karlo simulacija se može primeniti na procenu rizika iz razloga što rizici kojima su ljudi izloženi i posledice koje su sa tim povezane veoma su složeni i teški za proračunavanje. Njihovo rešavanje zahteva komplikovane matematičke modele. Složenost ovakvih analitičkih problema, koja se ogleda u različitoj osetljivosti stanovništva na

zagađujuće materije iz životne sredine, različitoj izloženost stanovništva, kao i razlike u fizičkim karakteristikama mogu se prevazići primenom Monte Karlo simulacije (Ratick & Schwarz, 2009). Na Slici 9. ilustrovan je šematski prikaz probabilističke procene rizika.



**Slika 9.** Šematski prikaz probabilističke procene rizika (Monte Karlo simulacija)

Probabilistička procena rizika, kroz upotrebu Monte Karlo simulacije može se koristiti za različite namene u čitavoj oblasti životne sredine i to za vodu (Vesković et al., 2024c) i zemljište (Lei et al., 2022), ali ovaj metod nalazi primenu i u mnogim drugim analizama (Lučić et al., 2023). Prednosti sprovođenja probabilističkog rizika kroz Monte Karlo simulaciju se ogleda u tome što se dobijaju jasniji i precizniji rezultati, a takođe postoji mogućnost određivanja važnih faktora kroz analizu osetljivosti (eng. *Sensitivity analysis*) (Kuang et al., 2020; Jiang et al., 2021).

#### 3.4.4.2. Analiza tipova distribucije

Model procene rizika po zdravlje ljudi koji je razvijen od strane USEPA agencije još uvek preovladava u proceni rizika od zagađujućih materija iz životne sredine. Korišćenje determinističkog pristupa može dovesti do potcenjivanja ili precenjivanja stvarnog rizika zbog varijabilnosti koncentracije metala, starosti, pola, telesne težine i fizioloških i metaboličkih parametara. Zbog toga se radi dobijanja preciznijih rezultata i smanjenja varijabilnosti sve više koristi Monte Karlo simulacija u proceni zdravstvenog rizika (MCS). Ova metoda daje tačnije procene zdravstvenog rizika jer se umesto jednoznačnih vrednosti koristi skup brojeva (Lei et al., 2022; Q. Yang et al., 2022; H. Zhang, Zhang, et al., 2021). MCS procenjuje rizik od toksičnih elemenata na osnovu različitih vrednosti ulaznih parametara koji se nasumično biraju iz funkcije distribucije verovatnoće za taj parametar. Broj simulacija je najčešće u rasponu od 1000 do 100 000. MCS procedura se izvodi u tri koraka: 1) određivanje distribucije verovatnoće za svaki ulazni parametar, 2) slučajni izbor vrednosti ulaznih parametara pri svakom proračunu i 3) proračun zdravstvenog rizika na osnovu izabranih ulaznih parametara korišćenjem jednačina za procenu zdravstvenog rizika. Rezultati proračuna i njihova distribucija se koriste za pronalaženje verovatnoće zdravstvenog rizika

povezanog sa toksičnim elementima u zemljištu. Takođe, kao deo Monte Karlo simulacije, test osetljivosti se koristi za određivanje efekta posmatranih parametara na zdravstveni rizik (Kuang et al., 2020; Orosun, 2021). U Tabeli 9. prikazane su jedinice i vrednosti faktora koji se koriste za izračunavanje prosečne dnevne doze (ADD) i tip raspodele koji se koristi u Monte Karlo simulaciji. Pored korišćenja literaturnih podataka, jedinice su proverene i dimenzionalnom analizom, koja je razrešila nedoumice u pogledu neslaganja sa jedinicama među pojedinim istraživačima. Vrsta korišćene distribucije ista je i za decu i za odrasle.

**Tabela 9.** Parametri, vrednosti i distribucije neophodne za proračun zdravstvenog rizika

Naziv parametra	Skraćenica	Jedinica	Deca	Odrasli	Distribucija
Koncentracija *	C	mg kg <sup>-1</sup>	-	-	Lognormal
Stopa ingestije	IngR	mg day <sup>-1</sup>	200	100	Triangular
Stopa inhalacije	InhR	m <sup>3</sup> day <sup>-1</sup>	7,6	20	Lognormal
Učestalost izlaganja	EF	day(s) year <sup>-1</sup>	350	350	Triangular
Trajanje izlaganja	ED	year(s)	6	24	Point
Faktor emisije čestica	PEF	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	1,36 × 10 <sup>9</sup>	1,36 × 10 <sup>9</sup>	Point
Površina kože	SA	cm <sup>2</sup>	2800	5700	Point
Faktor adherencije	AF	mg cm <sup>-2</sup> day <sup>-1</sup>	0,2	0,07	Lognormal
Faktor dermalne apsorpcije	ABS	bezdimenziono	0,001	0,001	Point
Telesna težina	BW	kg	15	70	Lognormal
Prosečno vreme (nekanc.)	AT <sub>nc</sub>	day(s)	2190	8760	Point
Prosečno vreme (kanc.)	AT <sub>c</sub>	day(s)	25 550	25 550	Point
Faktor konverzije	CF	kg mg <sup>-1</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	Point
Životni vek	LT	year(s)	70	70	Point
Referentna doza	RfD	mg kg <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup>	**	**	Point
Faktor nagiba za kancerogenost	CSF	kg day mg <sup>-1</sup>	**	**	Point

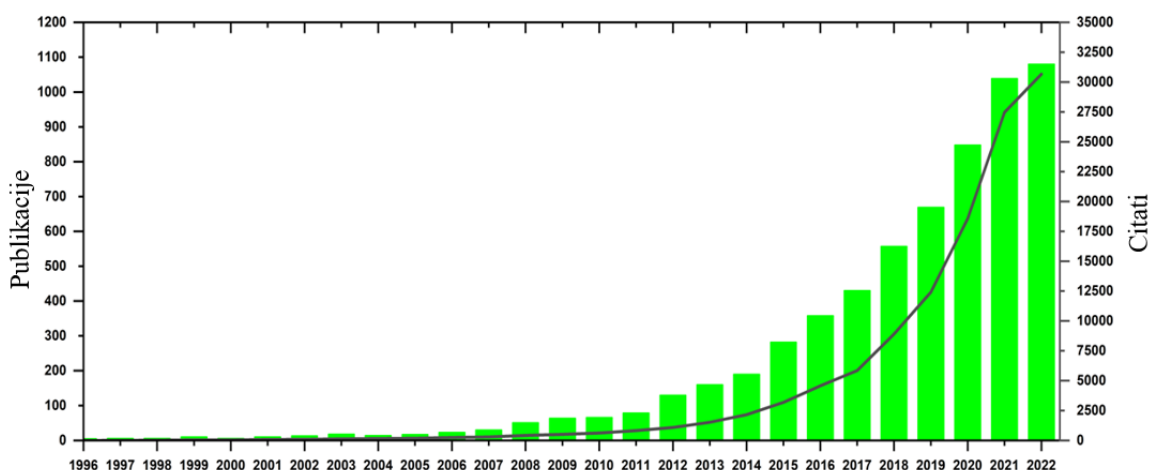
\*Koncentracija toksičnih elemenata; \*\* RfD i CSF vrednosti prikazane su u Tabelama 7 i 8.

Najvažniji korak u MCS je određivanje tipa distribucije verovatnoće svakog parametra koji se pojavljuje u proračunu za kancerogeni i nekancerogeni rizik. Za određene faktore koristi se distribucija, dok su pojedini parametri, za koje nisu utvrđene raspodele, okarakterisani sa jednom brojnom vrednošću. Takođe, kao i u slučaju faktora ekspozicije, među autorima koji se bave ovom tematikom postoje velika neslaganja. Raspodele verovatnoće su uglavnom definisane za sledeće parametre: koncentracija elementa, stopa ingestije (IngR), stopa inhalacije (InhR), učestalost izlaganja (EF), faktor adherencije (AF) i telesna težina (BW), dok se za trajanje izlaganja (ED), faktor emisije čestica (PEF), površinu kože (SA), faktor dermalne apsorpcije (ABF), prosečno vreme (AT), faktor konverzije (CF), životni vek (LT), referentna doza (RfD) i faktor nagiba za kancerogenost (CSF) obično koriste brojne vrednosti. Lognormalna raspodela je najčešće korišćena za koncentraciju većine toksičnih elemenata (Gui et al., 2023; S. Yang et al., 2019). Veliki broj autora koristi trouglastu distribuciju za stopu gutanja (IngR) kod odraslih i dece (H. Chen, Wang, et al., 2022; S. Yang et al., 2019), ali se pored ove raspodele takođe koristi i lognormalna (Liu et al., 2023; Yuan et al., 2023). Za InhR je najviše u upotrebi lognormalna distribucija (H. Chen, Wang, et al., 2022; Jiang et al., 2021), dok se za EF u najvećoj meri koristi trouglasta raspodela (Heidari et al., 2021; Yuan et al., 2023). Za ED se najčešće koriste brojne vrednosti i to, 24 godine za odrasle i 6 godina za decu (H. Chen, Wang, et al., 2022). Lognormalne distribucije se najviše koriste za AF (Yuan et al., 2023) [12] i BW (Gui et al., 2023), dok su za PEF (Zhou et al., 2022), ABF (Lei et al., 2022), AT (Q. Yang et al., 2022) i SA obično u upotrebi brojne vrednosti. Najveće varijacije u tipu distribucije među različitim istraživačima prisutne su za telesnu težinu. Prema većini izvora, preovlađuje lognormalna distribucija, iako su u upotrebi i druge vrste distribucije. Za parametre poput CF, LT, RfD i CSF u većini analiziranih radova nije preciziran tip distribucije. Prikaz četiri tipa distribuce u Monte Karlo simulaciji nalazi se na Slici P4.

### 3.4.5. Trendovi u oblasti procene ekološkog i zdravstvenog rizika

Problematika zagađenja zemljišta, određivanje izvora zagađenja ali i identifikacija kvaliteta zemljišta već dugi niz godina privlače pažnju naučnika širom sveta. Razumevanje uticaja i ponašanja toksičnih elemenata prisutnih u zemljištu, sprovodi se korišćenjem različitih pristupa, među kojima se ističu procena ekološkog i zdravstvenog rizika (Akber et al., 2019; Almadari et al., 2022). Imajući u vidu da je neophodnost očuvanja i praćenja stanja zemljišta prepoznato među istraživačima, sprovedena je analiza trendova istraživanja u oblasti procene ekološkog i zdravstvenog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu. Na Slikama 10, 11 i 12. prikazani su trendovi publikacija i citiranosti radova od 1996-2022 godine, pojedinačno iz oblasti procene ekološkog rizika, procene zdravstvenog rizika i upotrebe Monte Karlo simulacije u proceni rizika, respektivno. Podaci o publikacijama i citiranosti preuzeti su iz baze podataka Web of Science, a kao kriterijumi pretraživanja uzeti su sledeći obrasci: ALL=(ecological risk) AND (ALL=(soil) OR ALL=(sediment)) AND (ALL=(heavy metals) OR ALL=(metalloids) OR ALL=(potentially toxic elements)) za procenu ekološkog rizika; ALL=(health risk) AND (ALL=(soil) OR ALL=(sediment)) AND (ALL=(heavy metals) OR ALL=(metalloids) OR ALL=(potentially toxic elements)) za procenu zdravstvenog rizika; i ALL=(Monte Carlo) AND (ALL=(soil) OR ALL=(sediment)) AND (ALL=(heavy metals) OR ALL=(metalloids) OR ALL=(potentially toxic elements)) za primenu Monte Karlo simulacije u ovoj vrsti istraživanja.

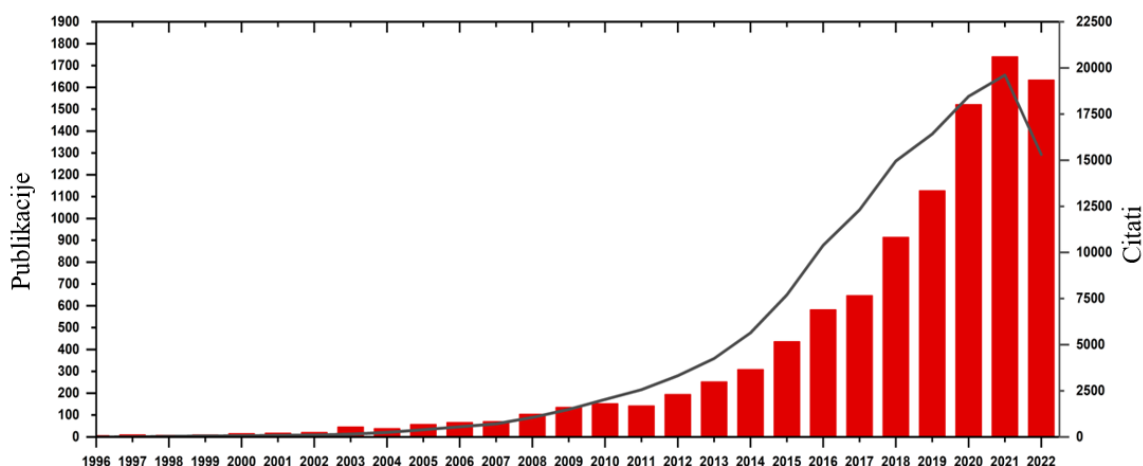
Primena procene ekološkog rizika je u stalnom porastu počevši od 2008. godine pa do danas. U ovom periodu zapaža se konstantan porast, pri čemu se izdvaja 2021. godina kada je objavljeno najviše radova u odnosu na prethodnu godinu. Period od 1996. do 2008. godine predstavlja začetak ekološkog rizika u analizi zemljišta, stoga broj publikacija nije prelazio 50 po godini objavljivanja. U ovom periodu autori su se tek upoznavali sa ovom tematikom i interesovanje nije bilo veliko. Međutim, oko 2012. godine dolazi do ekspanzije naučnih istraživanja koji se bave ovom problematikom. Broj citata ima sličan trend kao i broj publikacija. Eksponecijalni porast dešava se sve do 2021. godine kada dolazi do slabijeg porasta i zakrivljenja krive.



**Slika 10.** Trendovi u objavljivanju i citiranju naučnih radova koji koriste procenu ekološkog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu

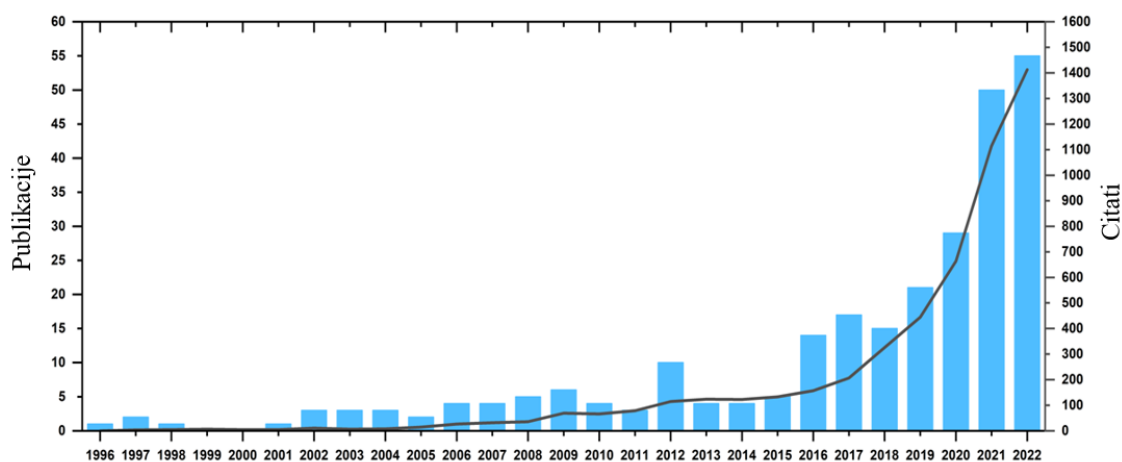
Vremenski okvir od 1996. do 2003. godine predstavlja početak istraživanja procene zdravstvenog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu. U ovom periodu godišnji broj publikacija nije prelazio 50, kao i u slučaju procene ekološkog rizika. Posle 2003. godine primećuje se porast publikacija i citata, koji se nastavlja do danas. Do 2021. godine beleži se skoro ekspanzijalni rast publikacija, osim 2011. godine kada je došlo do blagog pada. Godišnji broj citata je stabilno rastao do 2021. i pratio je sličan trend kao i publikacije. Nakon 2021. godine dolazi do blagog pada broja publikacija, a broj citata drastično opada u odnosu na prethodne godine. I pored ovakvog trenda tokom 2022. godine,

interesovanje za ovu temu ne opada, pa se stoga može očekivati da će u narednom periodu opet doći do ekspanzije broja radova i citata.



**Slika 11.** Trendovi u objavljivanju i citiranju naučnih radova koji koriste procenu zdravstvenog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu

Istraživanje literature, pokazalo je da su autori uglavnom primenjivali deterministički pristup za procenu rizika po zdravlje ljudi povezanih sa toksičnim elementima u zemljištu (Yan et al., 2021). Danas se takođe primenjuje i novi, probabilistički pristup, stoga sve veći broj istraživača procenjuje zdravstveni rizik koristeći i deterministički i probabilistički model (Liu et al., 2023) ili daju samo probabilistički model kao bolji i napredniji pristup (H. Chen, Wang, et al., 2022; Q. Yang et al., 2022). Na Slici 12. se može uočiti povećanje broja publikacija i citata radova koji su koristili Monte Karlo simulaciju (MCS) za probabilistički pristup proceni zdravstvenog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu od 2002. godine do danas. Interesovanje istraživača za ovu temu nije u stalnom porastu poslednjih 20 godina. Uočava se povremeno smanjenje broja objavljenih radova. Naime, pad interesovanja dogodio se 2010. i 2011. godine, nakon čega je usledio nagli skok 2012. godine, a zatim još jedan pad 2013, 2014. i 2015. Međutim, nagli porast broja objavljenih i citiranih radova desio se 2021. i 2022, što pokazuje da je ovaj pristup u poslednjih nekoliko godina doživeo ekspanziju među naučnicima. Bilo je očekivano da Monte Karlo simulacija u oblasti zdravstvenog rizika doživi veliko interesovanje, s obzirom na mnoge prednosti koje ima u odnosu na deterministički model procene zdravstvenog rizika.



**Slika 12.** Trendovi u objavljivanju i citiranju naučnih radova koji koriste MCS za procenu probabilističkog zdravstvenog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu

U okviru sve tri metode analize zagađenja zemljišta primećuje se porast naučnih istraživanja u poslednjih nekoliko godina. Rastući trend broja publikacija prati i povećan broj citata radova koji su objavljeni iz ove oblasti. U sva tri slučaja je ključna 2021. godina u kojoj je objavljeno više radova u pomenutim oblastima nego u prethodnoj godini. Kada je u pitanju citiranost radova na sva tri grafikona se može uočiti da prati trend publikovanja radova. Najveće varijacije u broju objavljenih radova javljaju se u slučaju upotrebe Monte Karlo simulacije. Korišćenje procene ekološkog rizika ima eksponencijalni porast, sa preko 1000 radova u 2022. godini koji koriste ovu metodologiju i čak više od 30 000 citata. Može se zaključiti da u oblasti procene zagađenja zemljišta prednjači upotreba metoda za procenu rizika, koje postaju sve popularnije među naučnicima širom sveta.

### 3.5. FAKTORIZACIJA POZITIVNE MATRICE KONCENTRACIJA TOKSIČNIH ELEMENATA

#### 3.5.1. Osnovni principi

Izvorna raspodela toksičnih elemenata, odnosno određivanje njihovog porekla vrši se primenom modela faktorizacije pozitivne matrice (PMF) (EPA, 2014). PMF je specijalna multivarijantna tehnika koju preporučuje USEPA i koristi se za identifikaciju izvora zagađenja toksičnih elemenata. Ovaj model može identifikovati izvore zagađenja i odrediti njihov doprinos ukupnim koncentracijama (Sun et al., 2022; H. Liu et al., 2021). Originalna matrica koncentracije se raščlanjuje na tri dela i to na faktorske profile, faktorske doprinose i rezidualnu matricu kao što je prikazano prema jednačini (Shi et al., 2022; Vesković et al., 2024a):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \times f_{kj} + e_{ij} \quad (25)$$

$X_{ij}$  predstavlja koncentraciju  $i$ -tog elementa u  $j$ -tom uzorku zemljišta;  $g_{ik}$  je matrica faktorskog profila za  $i$ -ti element za  $k$ -ti faktor;  $f_{kj}$  je matrica faktorskog doprinosa za  $k$ -ti faktor za  $j$ -ti uzorak zemljišta;  $e_{ij}$  je rezidualna matrica za  $i$ -ti element u  $j$ -tom uzorku zemljišta. Minimiziranjem faktorske ciljne funkcije  $Q$ , faktorski doprinos i faktorski profil se mogu predstaviti kao:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{u_{ij}^2} \quad (26)$$

$u_{ij}$  je nesigurnost  $i$ -tog elementa u  $j$ -tom uzorku zemljišta. Proračun nesigurnosti zavisi od koncentracije uzorka i limita detekcije metode, a izračunava se na osnovu sledećih jednačina:

$$x_{ij} \leq \text{MDL}, \quad u_{ij} = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \quad (27)$$

$$x_{ij} > \text{MDL}, \quad u_{ij} = \sqrt{(\text{error fraction} \times x_{ij})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (28)$$

Vrednost koncentracije je jednaka zbiru signala i šuma, a samo vrednosti koncentracije koje prelaze nesigurnost doprinose odnosu S/N. Signal predstavlja razliku između koncentracije i nesigurnosti. Postoje dva načina za izračunavanje odnosa S/N, pri čemu je utvrđeno da koncentracije ispod merne nesigurnosti nemaju signal. Za koncentracije iznad merne nesigurnosti kao signal se koristi razlika između koncentracije ( $x_{ij}$ ) i nesigurnosti ( $s_{ij}$ ):

$$d_{ij} = \left( \frac{x_{ij} - s_{ij}}{s_{ij}} \right), \quad x_{ij} > s_{ij} \quad (29)$$



$$d_{ij} = 0, x_{ij} \leq s_{ij} \quad (30)$$

Nakon toga se odnos S/N izračunava na sledeći način:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{ij} \quad (31)$$

Na osnovu ovog proračuna, zaključuje se da parametri koji imaju koncentracije ispod merne nesigurnosti imaju odnos S/N jednak 0. Parametri koji imaju vrednosti koncentracija dvostruko veće od vrednosti nesigurnosti imaju odnos S/N jednak jedinici. Kada je vrednost odnosa S/N veća od 1 to znači da parametar ima dobar signal. Na osnovu odnosa S/N vrši se kategorizacija parametara na jake, slabe i loše.

Još jedna važna stavka u PMF modelu jeste broj iteracija. To je u stvari broj osnovnih iteracija koje je neophodno izvršiti. Broj iteracija mora biti ceo broj koji se nalazi između 1 i 999. Preporučeni broj iteracija koji bi trebalo da se izvrši je 20. Takođe, neophodno je definisanje broja faktora. Koji takođe mora da se nalaziti između 1 i 999. Koliki će biti broj faktora zavisi od samog problema. Konkretno, za određivanje tačnog broja faktora neophodno je poznavati okruženje zemljišta, kao i mogućih potencijalnih izvora zagađenja. Broj faktora takođe zavisi od izvora koji utiču na uzorke, broja uzoraka i karakteristika parametara.

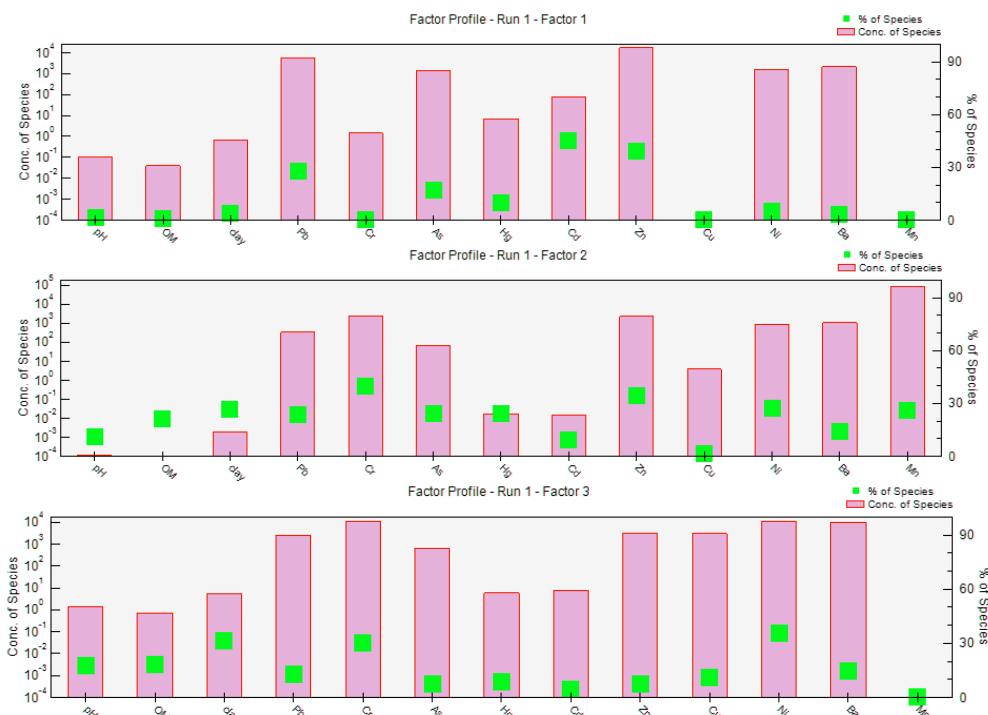
Q-vrednosti su parametri fitovanja i predstavljaju procenu koliko dobro model odgovara ulaznim podacima. Vrednosti Q (robust) i Q (true) omogućuju upoređivanje u kojoj meri dolazi do uklapanja serija iteracija. Izračunavanjem ostatka unutar serije iteracija vrši se upoređenje sa ostatkom između osnovnih iteracija i to dodavanjem kvadratne razlike između reziduala poređanih po nesigurnosti za svaki par osnovnih iteracija prema jednačini:

$$d_{jkl} = \sum_i (r_{ijk} - r_{ijl})^2 \quad (32)$$

pri čemu je je r rezidual, i je uzorak, j je promenljiva, a k i l su dve različite iteracije. Ovi rezultati su prikazani u matrici i mogu se koristiti za identifikaciju iteracija koje se značajno razlikuju.

#### *Faktorski profili/doprinosi*

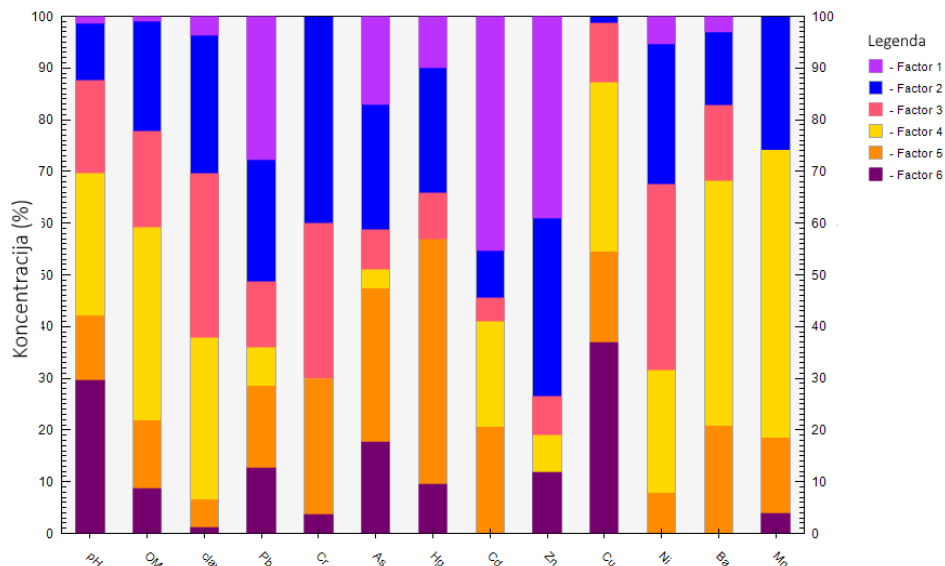
Nakon obavljene analize u PMF modelu dobija se grafik faktorskih profila, odnosno doprinosa. Za svaki određeni faktor dobijaju se dva grafika, jedan koji prikazuje faktorske profile, a drugi koji prikazuje doprinose po svakom faktoru. Grafik prikazan na Slici 13. prikazuje koncentraciju svake vrste koja je dodeljena faktoru i na grafiku je predstavljena u vidu bara. Procenat svakog parametara dodeljuje se baru i obeležava kao kvadrat. Na levoj y osi nalazi se vrednost koncentracije na logaritamskoj skali. Procenat, odnosno udeo svake vrste u faktoru nalazi se na desnoj y osi.



**Slika 13.** Šematski prikaz faktorskih profila i doprinosa u PMF modelu

*„Otisak prsta“ faktora*

Koncentracija (u procentima) svakog parametra koja doprinosi svakom faktoru je prikazana na takozvanom dijagramu „otiska prsta“ faktora i prikazan je na Slici 14. Ovaj grafikoni se može koristiti za verifikaciju naziva faktora i određivanje distribucije faktora za svaki pojedinačni parametar. Na grafikonu se prikazuje samo trenutno odabrana iteracija, a u slučaju promene iteracije menja se i izgled grafika.



**Slika 14.** Šematski prikaz „otiska prsta“ svakog faktora u PMF modelu

Zbog nedostatka jedinstvenog rešenja, pomoću PMF modela može se proizvesti beskonačan broj tačnih rešenja, pri čemu se ova rešenja ne mogu jednostavno eliminisati pomoću matematičkih algoritama. U cilju smanjenja broja rešenja, moguće je izvršiti rotaciju trenutnog rešenja. Takođe, za

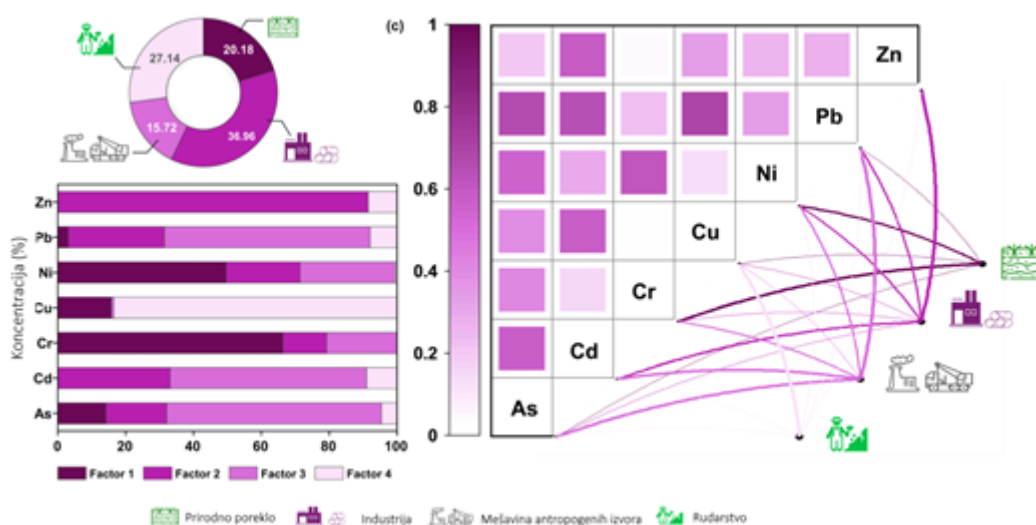
smanjenje broja rešenja mogu se koristiti dodatne informacije, poput izvornih doprinosa. Eliminacija rešenja može se postići i utvrđivanjem u kojoj meri je jedno rešenje realnije od drugog. Za par faktorskih matrica (G i F) koje se mogu transformisati u drugi par matrica (G\* i F\*) sa istom Q-vrednošću kaže se da su „rotirane“. Transformacija se odvija prema sledećoj jednačini:

$$G^* = GT \text{ i } F^* = T^{-1}F \quad (33)$$

Gde je T nesingularna matrica p x p, pri čemu p označava broj faktora. Ovaj postupak rotacije se u PMF modelu još naziva i linearna transformacija G i T matrica. Dobijanje specifične T-matrice, odnosno postizanje čiste rotacije moguće je samo ako nijedan od elemenata nove matrice nije manji od nule. Ako rotacija nije moguća, rešenje je jedinstveno. Ako postoji dovoljan broj nultih vrednosti u profilima (F-matrica) i doprinosima (G-matrica), rešenje se neće rotirati u odnosu na „pravo“ rešenje. Kako bi se utvrdilo da li je pronađeno optimalno rešenje potrebno je da se uporede dobijeni grafikoni za originalno i rotirano rešenje (EPA, 2014).

### 3.5.2. Primena u identifikaciji izvora zagađenja

Faktorizacija pozitivne matrice zbog svojih karakteristika nalazi široku primenu u mnogim sferama. Na osnovu ovog modela moguće je izvući korisne informacije iz većeg skupa podataka što je korisno kada su u pitanju podaci o životnoj sredini. Najčešće se u analizi zemljišta, ali i vode, sedimenata i drugih medijuma životne sredine faktorizacija pozitivne matrice koristi u svrhu identifikacije izvora zagađenja (Shen et al., 2023; Wu et al., 2020). Na taj način za razliku od drugih multivarijantnih metoda daje razvrstavanje ulaznih parametara na više različitih faktora. Na osnovu prirode okruženja samog zemljišta i potencijalnih izvora zagađenja, iz rezultata koje daje PMF model moguće je sa sigurnošću utvrditi poreklo svakog toksičnog elementa. Ono što takođe odlikuje ovaj model jeste da može da se kombinuje sa drugim metodama kao što su procena ekološkog i zdravstvenog rizika pri čemu se kao krajnji rezultat dobija procena rizika specifična za izvor zagađenja (Anaman et al., 2022; S. Yang et al., 2019). Na taj način PMF ne samo što sam po sebi daje ključne rezultate u analizi zemljišta, već i unapređuje druge metode koje se koriste za tumačenje stanja i kvaliteta zemljišta. Zbog svega navedenog, veliki broj istraživanja uključuje upravo PMF model za tumačenje dobijenih rezultata. Jedan od takvih primera identifikacije zagađenja prikazan je na Slici 15. (Yuan et al., 2023).



Slika 15. Grafički prikaz primene PMF modela u identifikaciji izvora zagađenja

### 3.6. MAPIRANJE RIZIKA OD SPECIFIČNIH IZVORA ZAGAĐENJA

#### 3.6.1. Geografski informacijski sistem (GIS)

Geografski informacijski sistem ima veoma široku primenu u oblastima istraživanja vezanim za zemljište, kao što su poljoprivreda, inženjerska geologija, erozija zemljišta i degradacija zemljišta. GIS je prvobitno razvijen kao alat za skladištenje i prikaz geografskih informacija, a tek kasnije je njegova upotreba proširena na prostornu analizu (Chang, 2019). Što se tiče upotrebe u analizi zemljišta, ova metoda se može koristiti za procenu određenih svojstava zemljišta na neuzorkovanim područjima. Na osnovu interpolacija, GIS utvrđuje svojstva zemljišta na osnovu već poznatih mesta uzorkovanja. Na taj način moguće je smanjiti broj tačaka uzorkovanja, a opet istovremeno precizno izvršiti prostornu distribuciju podataka. Dve najčešće korišćene metode su „kriging“ i metoda ponderisanja inverzne udaljenosti (IDW) (Onjia, 2021). Obe ove metode dodeljuju vrednostima uzoraka na obeleženim tačkama ponderisanu vrednost i na osnovu nje izračunavaju vrednosti svojstva zemljišta. U većoj meri se upotrebljava „kriging“ metoda u odnosu na metodu ponderisanja inverzne udaljenosti (Hou et al., 2017).

Metoda ponderisanja inverzne udaljenosti (IDW) se koristi u za istraživanje kvaliteta zemljišta u slučajevima kada se GIS kombinuje sa multivarijantnom statističkom analizom. Zbog svojih odlika kao što su brza implementacija, lakoća upotrebe i direktna interpolacija, metoda ponderisanja inverzne udaljenosti je jedna od najčešće korišćenih metoda. Ova metoda može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$z_{x,y} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i d_{x,y,i}^{-\beta}}{\sum_{i=1}^n d_{x,y,i}^{-\beta}} \quad (34)$$

gde je  $Z_{x,y}$  tačka koju treba proceniti,  $z_i$  predstavlja kontrolnu vrednost za  $i$ -tu tačku uzorka,  $d_{x,y,i}$  je rastojanje između  $z_{x,y}$  i  $z_i$ , a  $\beta$  je eksponent. Na osnovu inverzne udaljenosti od stepena, tačkama koje su prostorno bliske dodeljuje se veća vrednost nego udaljenim tačkama. Odabirom optimalnog broja susednih tačaka ( $n$ ) i vrednosti eksponenta ( $\beta$ ) može se poboljšati preciznost metode ponderisanja inverzne udaljenosti. Na taj način postiže se optimalna prostorna procena na osnovu izmerenih podataka.

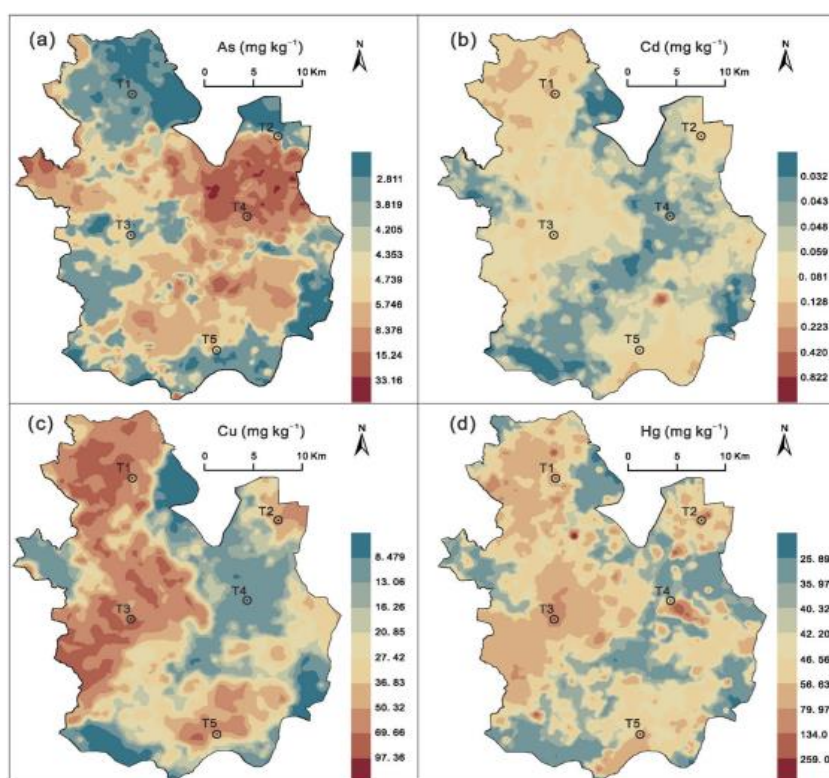
Geostatistička tehnika „kriging“-a je takođe jedan od najrasprostranjenijih pristupa prostornog mapiranja. „Kriging“ metoda je nastala iz teorije regionalizovanih promenljivih, a prvi put je uvedena u oblast GIS-a pre 30-tak godina. Ova metoda zasniva se na modelu stohastičke prostorne varijacije. Za razliku od nje IDW metoda posmatra svojstva zemljišta na neuzorkovanom području kao matematičku funkciju neprekidne prostorne promenljive. Osnovna pretpostavka stohastičke prostorne varijacije je da se svojstva zemljišta ponašaju kao stacionarne regionalizovane slučajne promenljive. Ova metoda se stoga može koristiti za procenu intervala poverenja za vrednosti na neuzorkovanim područjima. „Kriging“ metoda se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$z(B) = \sum_{i=1}^n \lambda_i z(x_i) \quad (35)$$

gde je  $z(B)$  procena površine zemljišta. Na tačnost ove metode utiču varijabilnost i prostorna struktura podataka, kao i izbor parametara koji se koriste za modeliranje. Ova metoda jeste jedna od najboljih kada je u pitanju procena ponašanja parametara i na neuzorkovanom području.

### 3.6.2. Primena geoprostornog mapiranja u obradi rezultata analize zemljišta

Geografski informacijski sistem (GIS) ili često nazivan geoprostorno mapiranje nalaz široku upotrebu u analizi toksičnih elemenata u zemljištu. U cilju boljeg razumevanja problema zagađenja, prostornog rasporeda ali i migracija toksičnih elemenata koristi se GIS metoda kako bi vizuelno prikazala date rezultate (Han et al., 2018). Osim izmerenih koncentracija toksičnih elemenata, moguće je geoprostorno mapirati i druge parametre, a u ovom slučaju su to najčešće indeksi ekološkog i zdravstvenog rizika. Primenjujući geografski informacijski sistem u kombinaciji sa modelima procene ekološkog i zdravstvenog rizika moguće je sa sigurnošću utvrditi najugroženije i najzagađenije lokalitete na ispitivanom području (Vesković et al., 2024b). Jedna od prednosti GIS metode koja u ovom slučaju dolazi do izražaja jeste mogućnost interpolacije ulaznih podataka na prostorna mesta na kojima nije izvršeno uzorkovanje. Na taj način se smanjuje potencijalni broj mesta uzorkovanja i olakšava analiza (Miletić et al., 2020). GIS metoda se takođe često povezuje sa multivarijantnom statističkom analizom i najčešće se za ovakvu vrstu integracije koriste dva načina. Prvi način jeste da se rezultati doijeni putem GIS-a i multivarijantnih metoda prikažu odvojeno, a drugi da se rezultati interpretiraju zajedno (Hou et al., 2017). Na Slici 16. dat je primer upotrebe GIS metode u analizi prostorne distribucije koncentracija toksičnih elemenata (J. Yang et al., 2022).



Slika 16. Prikaz prostorne distribucije koncentracija toksičnih elemenata

## 4. MATERIJALI I METODE

### 4.1. LOKALITETI ISTRAŽIVANJA

Promene i problemi izazvani ispuštanjem toksičnih elemenata u zemljištu razlikuju se u zavisnosti od namene zemljišta, ali i od ljudskih aktivnosti koje dovode do zagađenja. Najveće zagađenje zemljišta svakako da potiče od antropogenih stresora i to industrije i poljoprivrede. Stoga se upravo ovo istraživanje bazira na razmatranju kvaliteta ova dva tipa zemljišta i to poljoprivrednog zemljišta Braničevskog okruga i industrijskog zemljišta na lokaciji kompanije Trgosirovina d.o.o. u gradu Somboru.

Poznato je da intenzivna poljoprivredna proizvodnja može dovesti do ispuštanja toksičnih elemenata u zemljište. Da bi se postigli visoki prinosi upotrebljavaju se različita organska i neorganska đubriva kao i druge agrohemijske (Trujillo-González et al., 2022). Stoga je Braničevski okrug uzet kao reprezentativno područje jer je u najvećoj meri sačinjeno od poljoprivrednog zemljišta.

Zbog ubrzanog tehnološkog razvoja dolazi do zatvaranja velikog broja proizvodnih preduzeća. Veliki broj takvih preduzeća nalazi se upravno na urbanom zemljištu, pa nakon njihovog prestanka rada to zemljište može da se koristi i u druge svrhe (parkovi, stambene zgrade, itd). Neophodno je da se pre korišćenja zemljišta u takve svrhe izvrši ispitivanje njegovog kvaliteta kako bi se utvrdilo da li postoji zagađenje koje potiče od prethodnih industrijskih aktivnosti (Khademi et al., 2019; Wcisło et al., 2002). U kojoj meri će zemljište biti zagađeno zavisi od vrste industrijske aktivnosti ali i od karakteristika zemljišta, urbanizacije, saobraćaja i mnogih drugih faktora (J. Li et al., 2021). Zemljište na lokaciji farike za reciklažu olovnih baterija Trgosirovina d.o.o. u Somboru odabrano je sa ciljem da se utvrdi da li je moguće promeniti namenu ovog industrijskog zemljišta. S obzirom da se zemljište nalazi u gradu, postoji verovatnoća da se u budućnosti izvrši gradnja stambenih objekata na tom području.

#### 4.1.1. Karakteristike ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

Braničevski okrug smešten je na istoku Srbije, južno od reke Dunav i to na mestu gde se južni deo Karpatskih planina spaja sa južnim delom Panonskog basena. Ukupna površina koju okrug zauzima iznosi 5.107 km<sup>2</sup>, od čega najveći procenat teritorije (71,35%) predstavlja poljoprivredno zemljište. Braničevski okrug se sastoji od 8 opština: Požarevac, Veliko Gradište, Golubac, Kučevo, Malo Crniće, Žabari, Petrovac i Žagubica sa oko 183 625 stanovnika prema popisu iz 2011. godine. Najgušće je naseljen Požarevac sa 155 stanovnika po km<sup>2</sup>, dok je najređe naseljena opština Kučevo sa 26 stanovnika po km<sup>2</sup>. Reljef ovog okruga obuhvata brdsko-planinske, ravničarsko-brdske i ravničarske oblasti koje pokrivaju njegov istočni, centralni i severozapadni deo. Brdsko-planinsko područje koje se nalazi u istočnom delu okruga predstavlja deo donjeg Karpatskog planinskog venca i uključuje planine Homolje, Kučaj i Beljanicu. Na severozapadu okruga nalazi se nizijsko područje koje je deo Panonskog basena. Ovaj deo okruga okružen je rekom Dunav na severu, Velikom Moravom na zapadu, Pekom na istoku, a na jugu sa rekom Mlavom (Štetić & Trišić, 2018). U skadu sa tim, može se reći da je okrug pod uticajem umereno kontinentalnih i planinskih klimatskih karakteristika.

#### 4.1.2. Karakteristike ispitivanog industrijskog zemljišta

Grad Sombor nalazi se na severu Srbije, u blizini granice sa Hrvatskom i Mađarskom. Pripada Zapadnobačkom okrugu u okviru autonomne pokrajine Vojvodina i predstavlja njegovo sedište. Za razliku od Braničevskog okruga, grad Sombor, zajedno sa okrugom kojem pripada je smešten u Panonskom basenu. U Somboru je nekada radio sektor za reciklažu olovnih baterija pod nazivom „Trgosirovina“ u okviru Fabrike Akumulatora Sombor. Ovaj objekat je radio na reciklaži elektronskog otpada, tačnije olovnih baterija i zatvoren je 2015. Na ovom prostoru su ostali objekti

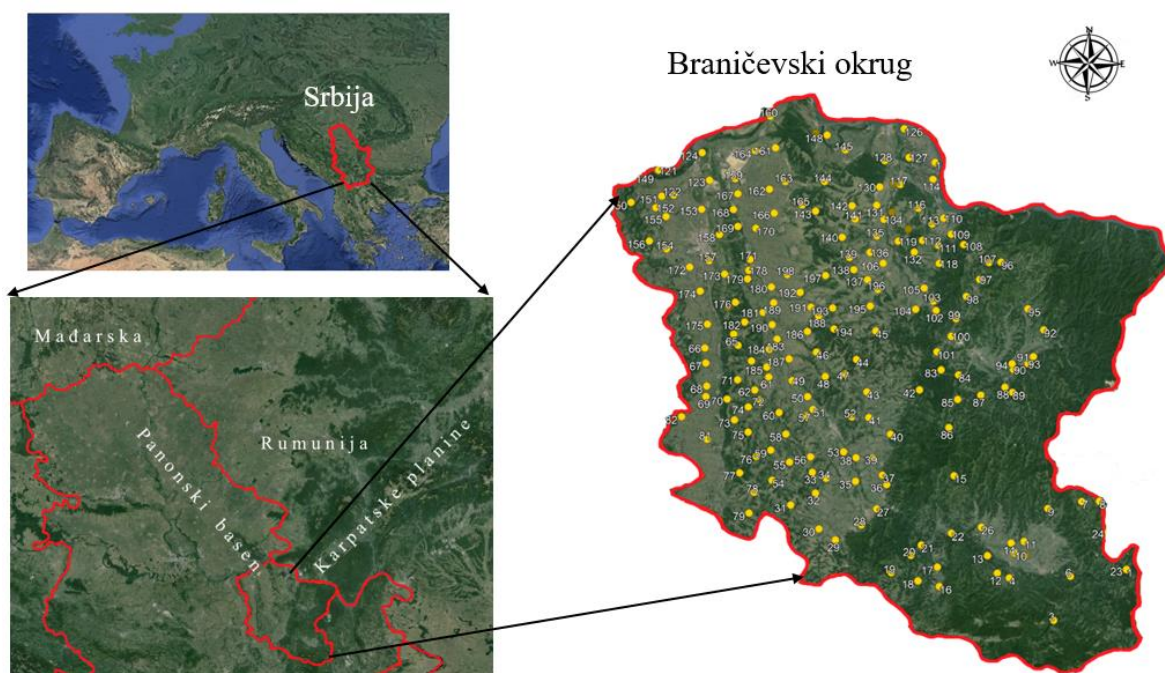


koji su korišćeni u reciklažne svrhe i namena prostora nije promenjena do danas. Ukupna površina lokacije je oko 31 000 m<sup>2</sup>, a na osnovu procesa koji su se odvijali, ova lokacija može biti podeljena na 7 zona: prostor za odlaganje, prostor za skladištenje i dekompoziciju otpada, bazeni za tehničke i procesne vode, prostor za demontažu baterija, skladište i topionica olova, radni prostor i otvoreni prostor.

## 4.2. UZORKOVANJE ZEMLJIŠTA

### 4.2.1. Uzorkovanje ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

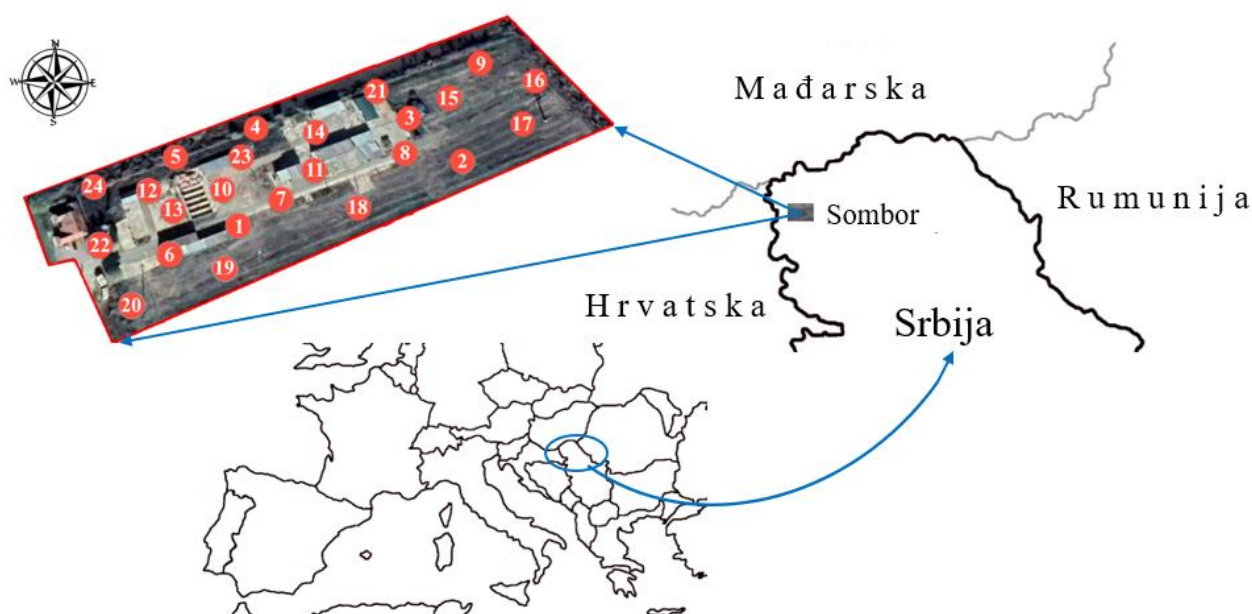
Uzorkovanje zemljišta u Braničevskom okrugu obavljeno je na 200 lokacija ispitivanog poljoprivrednog zemljišta koje je uključivalo oranice, pašnjake, voćnjake, vinograde i bašte i raspored uzorkovanja prikazan je na Slici 17. Uzorkovanje je izvršeno kako na prirodno poljoprivrednim lokacijama, tako i na poljoprivrednim zemljištima u blizini potencijalnih antropogenih zagađivača. Područje uzorkovanja se nalazi između (N) 44°08'01,32" – 44°48' 41,04" geografske širine i (E) 21°56'9,96" – 21°03'10,44" geografske dužine. Terensko istraživanje uključivalo je najpre identifikaciju katastarskih parcela, a prostorno pozicioniranje mernih tačaka i mesta uzorkovanja izvršeno je korišćenjem GPS tehnologije (TDC100 GPS, Trimble GmbH, Raunheim, Nemačka). Uzimanje uzoraka zemljišta u narušenom stanju iz humusnog horizonta izvršeno je prema standardu ISO 10381 na dubini od 30 cm. Uzorci su sakupljeni sondom za uzorkovanje zemljišta cik-cak metodom. Sa svake lokacije uzimano je po minimum 10 poduzoraka sa površine 10x10 m. Od ovih poduzoraka sačinjen je jedan kompozitni uzorak na svakoj lokaciji od oko 1,5 – 2 kg. Nakon uzorkovanja, uklonjeno je kamenje i drugi krupni ostaci, a svaki uzorak je stavljen u sterilne polietilenske kese, propisno obeležen, transportovan u laboratoriju i čuvan na 4 °C do momenta analize.



Slika 17. Oblast istraživanja i lokacije uzorkovanja u Braničevskom okrugu

#### 4.2.2. Uzorkovanje ispitivanog industrijskog zemljišta

Ukupni postupak uzorkovanja na prostoru nekadašnje fabrike za reciklažu olovnih baterija podrazumevao je najpre sagledavanje čitave lokacije i upoznavanje sa tehnološkim procesima, a zatim i samo uzorkovanje koje je prikazano na Slici 18. Područje uzorkovanja se nalazi u gradu Somboru između (N) 45°45'51.5" – 45°45'56.1" geografske širine i (E) 19° 08'18.7" – 19°08'26.6" geografske dužine. Tačke uzorkovanja određene su korišćenjem globalnog sistema pozicioniranja (TDC100 GPS, Trimble GmbH, Raunheim, Nemačka), a uzorci su sakupljeni sa 24 tačke uzorkovanja korišćenjem uzorkivača sa električnim udarnim čekićem (Eijkelkamp, Giesbeek, Holandija). Uzorci su uzeti sa tri dubine i to na dubinama od 1, 2 i 3 m, pri čemu je ukupno uzeto 72 kompozitna uzorka. Zemljište je uzorkovano prema ISO 10381 standardu, a na svakoj tački uzorkovanja i svakoj dubinu uzeto je po pet poduzoraka. Kompozitni uzorak dobijen je mešanjem poduzoraka i njegova težina iznosila je približno 1 kg. Za gornji sloj je odabrana dubina od 1 m jer je prvobitni gornji sloj bio prekriven novim slojevima zemljišta nakon zatvaranja objekta. Iz svih uzoraka uklonjeno je kamenje i drugi krupni ostaci, a zatim su spakovani u sterilne polietilenske kese, propisno obeleženi i poslani u laboratoriju na dalju analizu.



Slika 18. Oblast istraživanja i lokacije uzorkovanja u gradu Somboru

### 4.3. FIZIČKO-HEMIJSKA ANALIZA UZORAKA

#### 4.3.1. Određivanje granulometrijskog sastava zemljišta

U cilju određivanja teksture analiziranog zemljišta urađena je disperzija zemljišnih agregata (< 2 mm) sa natrijum heksametafosfatom (Biochem Chemopharma, laboratorijski reagens za opštu namenu, Francuska). Određivanje raspodele veličina čestica (eng. particle-size distribution) je urađeno metodom pipetiranja (Natural Resources Conservation Service, 2004). Dalje razdvajanje najfinijih frakcija zemljišta u klase vršeno je na osnovu relativne količine njegovih komponenti – peska, praha i gline.



### 4.3.2. Određivanje pH i sadržaja organskog ugljenika u zemljištu

Merenje pH vrednosti zemljišta izvršeno je na  $20 \pm 2$  °C, u smeši dejonizovane vode i zemljišta (odnos 5:1) pomoću staklene elektrode (Orion model 3-Star pH-meter, Thermo Scientific). U cilju postizanja tačnog merenja, temperatura suspenzije je održavana na  $20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$  uz stalno mešanje. Sadržaj vode je određen standardnom metodom sušenja (ASTM D2216) u laboratorijskoj pećnici, a uzorci zemljišta su osušeni na  $105 \pm 5$  °C do konstantne mase.

Sadržaj organskog ugljenika u zemljištu ( $C_{\text{org}}$ , %) je određen dihromat-oksidacionom metodom prateći Walkley-Black proceduru (Walkley & Black, 1934). Metoda je podrazumevala oksidaciju rastvorom kalijum dihromat - sumporna kiselina (1:1) uz zagrevanje. U prvom koraku, organska materija je oksidisana sa 5 mL rastvora kalijum dihromata (0.2 M) u razblaženoj sumpornoj kiselini (odnos 1:1), uz zagrevanje. Višak kalijum dihromata je određen redoks titracijom sa amonijum gvožđe sulfatnim rastvorom (standardizovani 0.1 M Mohr rastvor soli). Nakon toga je sadržaj  $C_{\text{org}}$  određen na osnovu količine redukovano hroma.

### 4.3.3. Priprema uzoraka zemljišta

Uzorci zemljišta su osušeni na vazduhu, homogenizovani mlevenjem i propušteni kroz sito od 2 mm u cilju uklanjanja grubih čestica. Priprema uzoraka je izvršena prema metodi EPA 3051A (USEPA, 1996). Pseudo-totalna digestija ispitivanih elemenata izvršena je pomoću mikrotalasne pećnice CEM Mars 5 (CEM Corporation, Matthews, NC, United States) (Slika 19). Od svakog uzorka odmereno je 1,0 g i digestirano sa 7 mL kiseline i to mešavine koncentrovane  $\text{HNO}_3$  (7 mL) i  $\text{HCl}$  (2 mL). Nakon digestije, rastvori uzoraka su ohlađeni, razblaženi 10 puta, centrifugirani i odliveni. Uzorci su čuvani u polietilenskim epruvetama od 50 mL, prethodno ispranim kiselinom na temperaturi od 4 °C do analize. Sve posude korišćene za digestiju i razblaženje, pre upotrebe su oprane kiselinom a potom isprane sa dejonizovanom vodom.



**Slika 19.** Prikaz mikrotalasne pećnice za pripremu uzoraka zemljišta

#### 4.3.4. Instrumentalno merenje

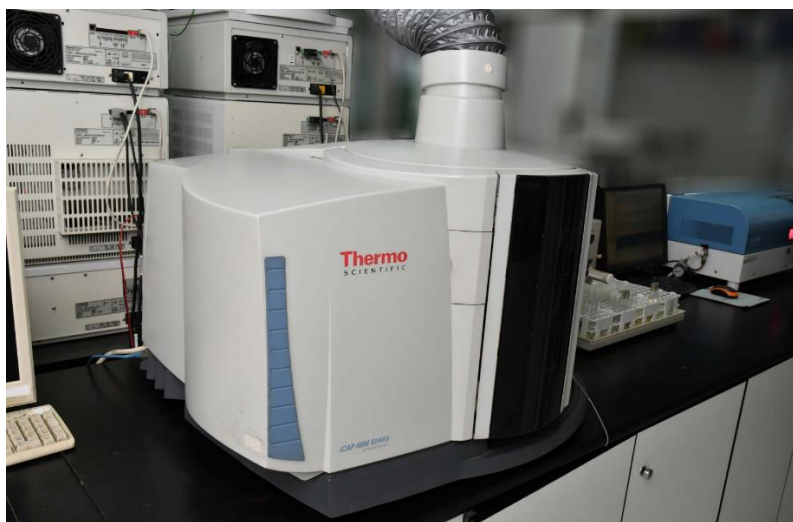
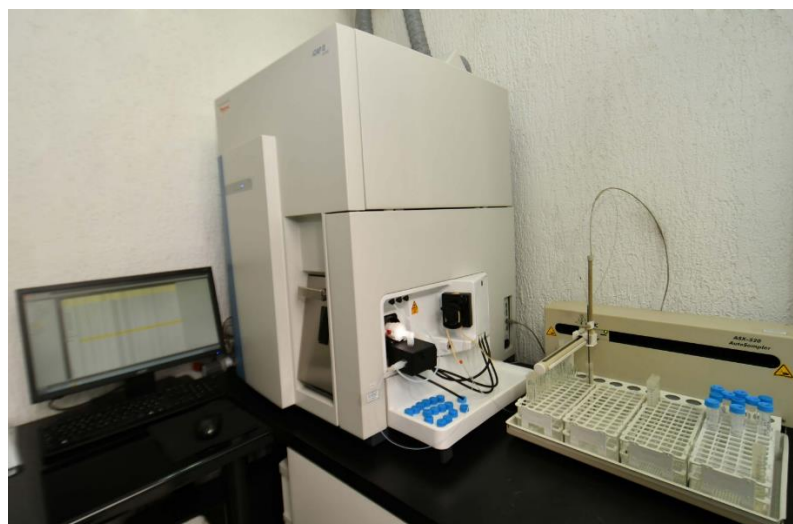
Atomska apsorpciona spektrometrija korišćena je za analizu uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta i instrumentacija je prikazana na Slici 20. Plameni atomski apsorpcioni spektrometar (AAS; AAnalyst 100, Perkin Elmer Inc., Waltham, MA, United States) je korišćen za određivanje koncentracije deset toksičnih elemenata: B, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn. Za određivanje koncentracije As korišćen je dodatak za stvaranje hidrida (MHS-15, Perkin Elmer Inc.) pomoću redukcionog rastvora NaBH<sub>4</sub>. Radni standardni rastvori svakog određivanog elementa napravljeni su razblaživanjem štok rastvora (1000 mg/l; Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Tačnost analize je obezbeđena analizom standardnog referentnog materijala (NIST SRM Montana Soil 2711a), kao i analizom slepih proba. U Tabeli 10. prikazane su sertifikovane i izmerene koncentracije toksičnih elemenata (mg/kg) u korišćenom standardnom referentnom materijalu NIST SRM 2711a. SRM i slepe probe su pripremljene na isti način kao i uzorci, i analizirani su nakon svakih 10 uzoraka zemljišta. Koncentracije toksičnih elemenata u zemljištu su izražene u mg/kg suve materije.

**Tabela 10.** Sertifikovane i izmerene vrednosti toksičnih elemenata merene pomoću AAS metode

Elementi	NIST SRM 2711a		
	Sertifikovana ± SD	Izmerena ± SD	% RSD
As	107 ± 5,0	99,32 ± 4,30	4,33
B	50	47,50 ± 0,67	1,40
Cd	54,1 ± 0,50	52,50 ± 1,00	1,91
Cr	52,3 ± 2,9	49,93 ± 0,91	1,82
Cu	140 ± 2,0	134,61 ± 1,49	1,11
Mn	675 ± 18,0	642,45 ± 9,77	1,52
Mo	—	—	—
Ni	21,7 ± 0,70	20,62 ± 1,71	8,31
Pb	0,140 ± 0,001	0,131 ± 0,01	8,62
Zn	414 ± 11,0	373,68 ± 9,01	2,41

ICP-MS instrument (model Thermo iCap Q, Thermo Scientific, USA) je korišćen za određivanje koncentracije Cd, Cr, As, Cu, Ni i Sb, dok su koncentracije Al, Zn, i Pb određene pomoću ICP-OES instrumenta (model Thermo iCap 6500, Thermo Scientific, USA). Za direktno merenje Hg, upotrebljen je analizator Hg (model DMA-80, Milestone, Bergamo, Italy). Svi instrumenti su radili pod standardnim uslovima. Ove tehnike su korišćene za analiziranje uzoraka ispitivanog industrijskog zemljišta i instrumentacija je prikazana na Slici 20.

Da bi se obezbedio kvalitet analize, korišćeni su standardni referentni materijal (SRM) (NIST SRM 2711a - Montana II soil) Nacionalnog instituta za standarde i tehnologiju (NIST), dupli uzorci i slepe probe. Sve procedure, uključujući uzorkovanje, pripremu uzoraka i analitička merenja su bili u okviru kriterijuma kontrole kvaliteta. Analiza uzorka zemljišta, SRM analiza, slepe probe i pojavljivosti (eng. *recovery*) sprovedeni su korišćenjem istih procedura. Merenje pojavljivosti je korišćeno za validaciju procedure pripreme uzorka, a vrednosti za sve ispitivane elemente bile su između 90,6% i 107,2%. Izmerene koncentracije analiziranih toksičnih elemenata su bile u opsegu merne nesigurnosti odgovarajućih sertifikovanih vrednosti datih za standardni referentni materijal. Relativna standardna devijacija (RSD) je pokazala da je preciznost unutar 12%. Detekcioni limiti za svaki toksični element su bili bar nekoliko puta niži od minimalno detektovanih koncentracija. Koncentracije u toksičnih elemenata u zemljištu su izražene u mg/kg suve materije.



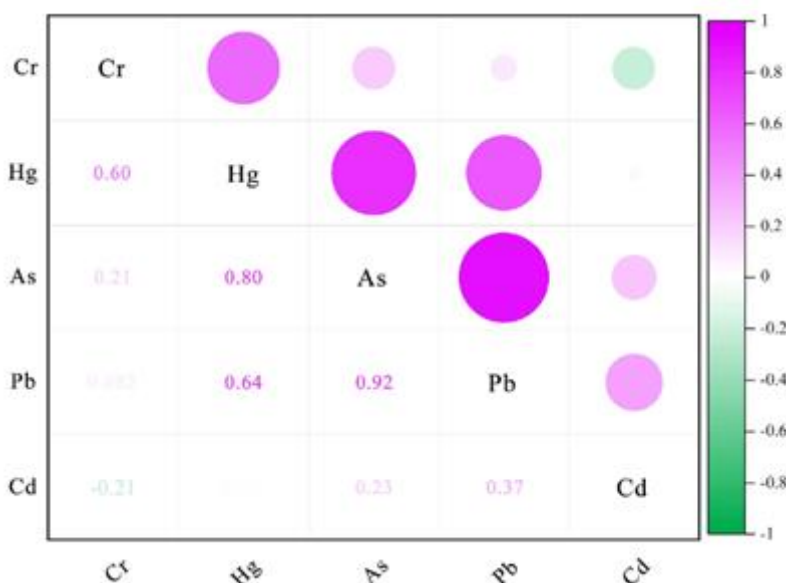
**Slika 20.** Prikaz instrumentacije (AAS, ICP-OES i ICP-MS) za analizu toksičnih elemenata u zemljištu

#### **4.4. MULTIVARIJANTNE STATISTIČKE METODE**

##### **4.4.1. Korelaciona analiza**

Korelaciona analiza je vrlo značajna u određivanju međusobnih veza između toksičnih elemenata. Na osnovu ove analize moguće je utvrditi dominantne uticaje na toksične elemente (Xiang et al.,

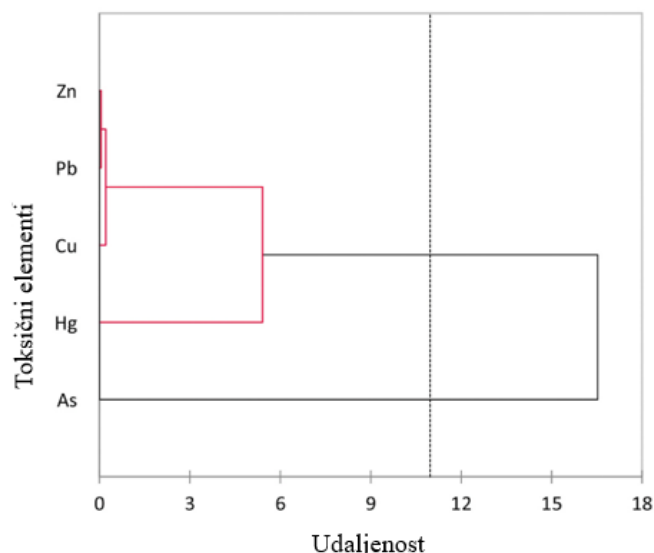
2021). Termin korelacija predstavlja linearnu vezu između dva parametra. Pošto su u korelacionoj analizi parametri međusobno povezani, promena jedne veličine dovodi do promene druge. U zavisnosti od smera odigravanja ove promene razlikuju se dve vrste korelacije, pozitivna i negativna. Najčešće je u upotrebi Pirsonova korelaciona analiza i ona se koristi kada ulazni podaci prate normalnu distribuciju. Kada postoji nelinearna ili neka druga vrsta distribucije podataka tada se koristi Spermanova korelacija. U oba ova slučaja, tačnije i za Pirsonov i za Spermanov koeficijent korelacije, vrednost koeficijenta može da se kreće od -1 do +1. Ukoliko je vrednost koeficijenta 0, to označava odsustvo povezanosti između parametara, a njihova međusobna veza postaje sve jača kada se koeficijent korelacije približava vrednosti 1, odnosno pravoj liniji (Pirsonova korelacija) ili stalno rastućoj ili opadajućoj krivi (Spermanova korelacija) (Patrick Schober et al., 2018). Na Slici 21. nalazi se primer primene korelacione analize u tumačenju rezultata analize zemljišta (Gui et al., 2023).



**Slika 21.** Šematski prikaz korelacione analize koncentracija toksičnih elemenata

#### 4.4.2. Klusterska analiza (HCA)

Klusterska analiza služi za formiranje grupa, odnosno klastera od različitih polaznih skupova podataka (Granato et al., 2018). Ova analiza zasniva se na metodi aglomeracije koja procenjuje udaljenost između parametara. Na osnovu udaljenosti, utvrđuju se sličnosti, odnosno razlike između grupa i na taj način se vrši njihovo grupisanje u klustere. HCA organizuje sve podatke u određenu strukturu pri čemu jačina veze između parametara zavisi od klastera kome pripadaju, odnosno udaljenosti. Parametri koji pripadaju istom klasteru imaju najjače međusobne veze. Grafički prikaz rezultata klusterske analize jeste dendrogram (Izenman, 2008). Pomoću dendograma i izvršenog grupisanja se vrši upoređivanje rezultata. Ova multivarijanta metoda je odlična u slučajevima kada je potrebno izvršiti raspodelu velikog broja podataka na grupe. Zbog toga je HCA, široko korišćena kao alat za razdvajanje podataka. HCA radi prema algoritmu koji od ulaznih podataka stvara homogene klustere. Sami rezultati HCA će zavisiti od toga koliko su parametri međusobno slični. Slični parametri se svrstavaju u iste klustere, a različiti stvaraju nove klustere (Kowalska et al., 2018). Na Slici 22. prikazan je primer dendograma nakon izvršene klusterske analize (Obiri-Nyarko et al., 2021).

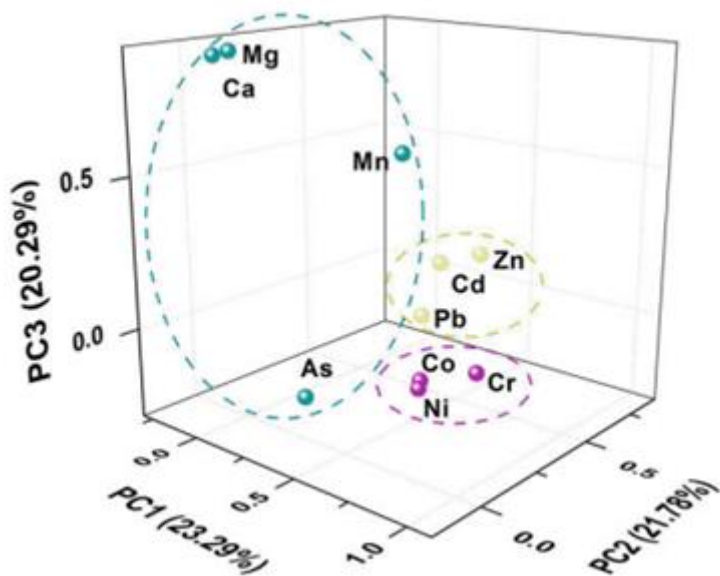


**Slika 22.** Šematski prikaz dendograma klasterske analize koncentracija toksičnih elemenata

#### 4.4.3. Analiza glavnih komponenti (PCA)

Analiza glavnih komponenti je jedna od široko korišćenih multivarijantnih metoda za određivanje izvora toksičnih elemenata u zemljištu. PCA otkriva na koji način i u kojoj meri su ulazni parametri međusobno povezani. Pomoću analize glavnih komponenti moguće je sumirati veliki broj ulaznih podataka i izvršiti njihovu aproksimaciju. Kao krajnji rezultat PCA analize izdvajaju se glavne komponente sa vrednostima svojih sopstvenih vektora za svaki ulazni parametar. (Wold et al., 1987).

Mnogobrojne studije koje se bave proučavanjem životne sredine koriste PCA za smanjenje broja podataka (Slavković et al., 2004). Na osnovu rezultata dobijenih preko analize glavnih komponentata može se odrediti distribucija toksičnih elemenata. Glavna uloga PCA jeste da izdvoji korisne i ključne informacije iz velikog skupa podataka. U PCA analizi postoji postupak rotacije, koji omogućava bolju interpretaciju rezultata (X. Zhang et al., 2018). Na Slici 23. je prikazan primer rezultata analize glavnih komponentata (Y. Zhou et al., 2018).

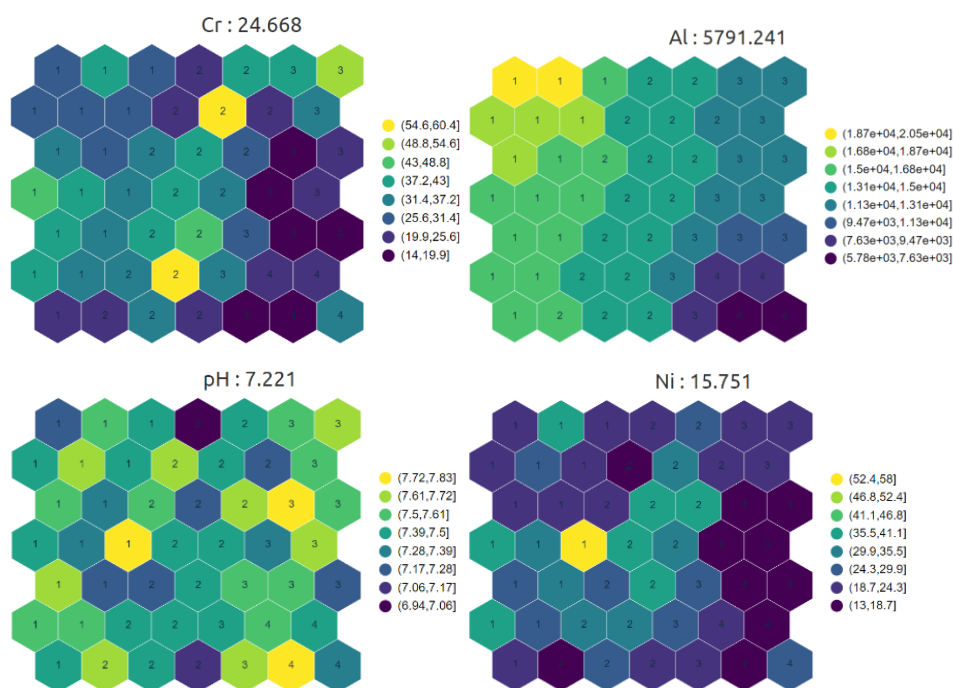


**Slika 23.** Šematski prikaz rezultata analize glavnih komponentata

#### 4.4.4. Samoorganizujuće mape (SOM)

Samoorganizujuće mape predstavljaju algoritam koji služi za interpretaciju i grupisanje nelinearnih podataka. Ovaj model predložen je od strane Kohonen-a i predstavlja vrstu veštačke neuronske mreže. Osnovni princip rada SOM algoritma jeste smanjivanje dimenzije ulaznih podataka, odnosno prikazivanje ulaznih podataka u 2D prostoru. Na osnovu toga, moguće je vršiti grupisanje velikog broja podataka, što je svakako velika prednost primene samoorganizujućih mapa. Kao krajnji rezultat SOM-a, formiraju se mape od ulaznih podataka, a povezanost između parametara se određuje na osnovu sličnih obrazaca. Svaka pojedinačna mapa predstavljena je u vidu komponentne ravni, a svaka komponentna ravan se sastoji iz neurona. Na osnovu sličnih obrazaca mapa može se utvrditi veza između polaznih parametara (S. Kumar et al., 2021).

Takođe, kombinacija SOM-a i drugih multivarijantnih statističkih metoda pomaže u identifikaciji različitih grupa parametara. SOM algoritam vrši grupisanje ulaznih podataka i na osnovu dobijenih mapa moguće je izvršiti kategorizaciju polaznih promenljivih. SOM metoda se takođe može kombinovati i sa PMF modelom i na taj način precizno utvrditi doprinose pojedinačnih toksičnih elemenata svakom izvoru zagađenja (Bhuiyan et al., 2021). Na Slici 24. dat je prikaz samoorganizujućih mapa za koncentracije četiri toksična elementa.



**Slika 24.** Grafički prikaz samoorganizujućih mapa koncentracija toksičnih elemenata



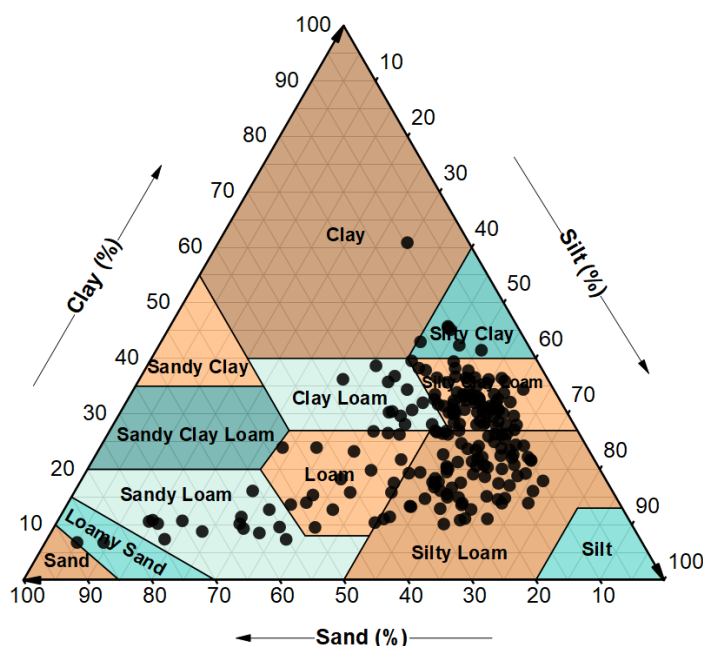
## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE ZEMLJIŠTA

Na osnovu karakteristika zemljišta i potencijalnih izvora toksičnih elemenata određeno je koji fizičko-hemijski parametri će biti analizirani u poljoprivrednom i industrijskom zemljištu. Kao ciljani toksični elementi Braničevskog okruga izabrani su As, B, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, a pored toga određeni su pH vrednost, sadržaj organskog ugljenika i teksturne klase zemljišta. Za industrijsko zemljište u Somboru određivana je koncentracija deset toksičnih elemenata As, Cd, Cr, Hg, Pb, Al, Zn, Cu, Ni, Sb, kao i pH vrednost. Na osnovu rezultata hemijske analize, a u zavisnosti od namene i tipa zemljišta izvršena je interpretacija dobijenih podataka preko osnovnih statističkih alata (srednja vrednost, medijana, iskrivljenost, kurtozis, standardna devijacija, maksimum, minimum) i prostorne distribucije koncentracija toksičnih elemenata. Dobijeni rezultati upoređeni su ne samo sa regulativom Republike Srbije (Službeni glasnik, 2018), već i sa vrednostima ispitivanih toksičnih elemenata u nekontaminiranom zemljištu, tačnije njihovim sadržajem u gornjoj kontinentalnoj kori (eng. *Upper continental crust*) (Rudnick & Gao, 2003). Takođe, dat je pregled naučnih istraživanja koja su se bavila analizom zagađenosti poljoprivrednih i industrijskih zemljišta i to konkretno zemljišta na prostorima fabrika za reciklažu olovnih baterija. Na taj način ispitivano zemljište je upoređeno sa istim tipovima zemljišta širom sveta, što može da da uvid u meru zagađenja toksičnim elementima koja je prisutna u našoj zemlji.

#### 5.1.1. Teksturni trougao zemljišta

Teksturane klase uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta određene su na osnovu mehaničkog sastava zemljišta (graunometrijski sastav zemljišta) i prikazane su na Slici 25. Za prikazivanje rezultata mehaničkog sastava korišćen je teksturni trougao zemljišta. Najzastupljenije teksturne klase zemljišta su praškasta ilovača (40,5%) i praškasto glinovita ilovača (34,5%) gde je svrstano čak 150 uzoraka. To znači da čak 75% od ukupno analiziranih uzoraka pripada ovim dvema klasama. Ostali uzorci pripadaju drugim teksturnim klasama i to: ilovača (7%), peskovita ilovača (7%), glinovita ilovača (6%), praškasta glina (3%), ilovasti pesak (1%) i glina (0,5%). Sadržaj peska, gline i praha u uzorcima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta prikazani su u Tabeli P4.



Slika 25. Teksturni trougao uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

## 5.1.2. Distribucija toksičnih elemenata u zemljištu

### 5.1.2.1. Distribucija toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu

Deskriptivna statistika karakteristika zemljišta (pH,  $C_{org}$ ), kao i sadržaja toksičnih elemenata (As, B, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) prikazana je u Tabeli 11, dok je dijagram pojedinačnih koncentracija toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu prikazan na Slici P1. Vrednosti pH zemljišta kretale su se od 4,39 do 8,12, pri čemu je srednja vrednost iznosila 6,26. Ukupno 74,5% uzoraka zemljišta pokazalo je blago kisele karakteristike, što utiče na rastvorljivost, a time i bioraspoloživost toksičnih elemenata. Ostali deo uzoraka (25,5%) zemljišta je imao blago alkalne karakteristike, što doprinosi ograničenoj dostupnosti toksičnih elemenata i utiče na njihovu adsorpciju. Kisele karakteristike većine ispitivanih zemljišta u Braničevskom okrugu mogu se pripisati upravo poljoprivrednim aktivnostima, koje uključuju primenu hemikalija za zaštitu bilja i đubriva (Yang et al., 2014; Emurotu & Onianva, 2017).

Sadržaj organskog ugljenika ( $C_{org}$ , %) u uzorcima zemljišta varirao je između 0,58 i 6,52%, pri čemu je srednja vrednost iznosila 1,71. Najveća vrednost  $C_{org}$ , 6,52%, izmerena je u uzorku broj 12 (Žagubica), a najniža u uzorku broj 128 (Veliko Gradište). Generalno, niži sadržaji  $C_{org}$  dobijeni su u severoistočnom delu okruga, u opštini Veliko Gradište i Golubac. Upravo na ovim lokacijama je i očekivan minimalni sadržaj  $C_{org}$  zbog karakterističnog tipa zemljišta (arenosol na peskovitoj podlozi). Najveći sadržaji organskog ugljenika (do 6,52%) zabeleženi su uglavnom u zemljištu južnog dela okruga (Žagubica), ali i na drugim lokacijama kao što su: uzorci broj 36 (5,18%, Petrovac), 124 (3,21%, Kostolac) i 172 (3,11%, Požarevac). Povećan sadržaj  $C_{org}$  u poljoprivrednim zemljištima može biti posledica upotrebe organskih i mineralnih đubriva (Yang et al., 2014).

Koncentracije toksičnih elemenata (mg/kg) u zemljištu Braničevskog okruga su varirale u sledećim opsezima: As (0,40–74,7); B (28,1–171,9); Cd (0,02–2,60); Cr (0,10–32,8); Cu (6,50–572,6); Mn (261,8–2823,5); Mo (1,30–14,3); Ni (0,40–182,1); Pb (12,9–212,2); Zn (17,3–160,5). Najvišu i najnižu srednju vrednost koncentracije su imali Mn (795,2 mg/kg) i Cd (0,61 mg/kg), respektivno. Stoga se opadanje srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata može prikazati sledećim redosledom: Mn > B > Pb > Zn > Ni > Cu > Cr > Mo > As > Cd. Izmerene koncentracije svih toksičnih elemenata upoređene su sa svetskim referentnim vrednostima (Rudnick & Gao, 2003), ali i sa nacionalnim propisom koji definiše njihove granične i remedijacione vrednosti (Službeni glasnik, 2018). Više od polovine ispitivanih toksičnih elemenata (As, B, Cd, Cu, Mn, Mo, Pb) je imalo srednju vrednost koncentracije veću nego u nekontaminiranom zemljištu. Jedino su As i Cu imali srednje koncentracije tek nešto veće od UCC vrednosti, dok je u slučaju ostalih elemenata povećanje iznosilo i po nekoliko puta. Što se tiče sadržaja Cr, Ni i Zn, on je bio u okviru referentnih vrednosti. Kada se uzmu u obzir maksimalno izmerene koncentracije toksičnih elemenata jedino sadržaj Cr ima vrednost daleko nižu u odnosu na nekontaminirano zemljište. Svi ostali elementi pokazuju izrazito visoke koncentracije koje su negde i preko 20 puta veće od referentne vrednosti. Najveće koncentracije izmerene kod Cd, Cu, As, Mo, Pb, B, Mn, Ni i Zn su čak 29, 20, 15, 13, 12, 10, 6, 4, 2 puta veće od UCC vrednosti. Kada su u pitanju nacionalni propisi srednje vrednosti koncentracija većine elemenata u ispitivanim uzorcima zemljišta nisu prelazile granične vrednosti, osim za Mo i Ni. Takođe, srednja koncentracija svih ispitivanih elemenata je bila niža od remedijacione vrednosti. Međutim, maksimalne izmerene koncentracije čak sedam elemenata i to As, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn su premašile granične vrednosti, što ukazuje na određen stepen kontaminacije. Jedini toksični element čija maksimalna koncentracija nije premašila ni granične ni remedijacione vrednosti jeste Cr. Samo su As i Cu na pojedinim mestima imali koncentracije veće od remedijacionih vrednosti, dok kod ostalih toksičnih elemenata to nije bio slučaj. Visoke koncentracije As i Cu ukazuju na neophodnost sanacije pojedinih lokaliteta. Međutim, sadržaj As je premašio dozvoljene granice u uzorcima na dva mesta uzorkovanja, broj 6 i 44 (47,2 i 74,7 mg/kg, respektivno). Što se tiče sadržaja Cd, najveće vrednosti 2,60 i 2,10 mg/kg zabeležene su u uzorcima 12 (Žagubica) i 68 (Žabari). Visoke koncentracije Cu, veće čak i od remedijacionih vrednosti izmerene su u uzorcima broj 5 (Žagubica, 572,6 mg/kg) i 100 (Kučevo, 214,3 mg/kg). Međutim,



maksimalne koncentracije Mo su zabeležene u uzorcima na lokacijama broj 171, 172 i 175 (13,9; 13,0 i 14,3 mg/kg, respektivno). Rezultati za Ni, Pb i Zn su pokazali veoma sličan obrazac prostorne distribucije sa visokim vrednostima koje su izmerene u zapadnom delu Braničevskog okruga (opština Žabari). Značajno povećane koncentracije Ni su dobijene na nekoliko lokacija u Žabarima, sa maksimalnom vrednošću od 182 mg/kg u uzorku broj 68. Štaviše, maksimalni nivoi i Ni i B su dobijeni na istom mestu uzorkovanja, kao i povišene vrednosti Cd, Cr, Pb i Zn. Na istim lokalitetima na kojima je povećan sadržaj Ni u Žabarima povećan je sadržaj Pb i Zn. Najveće koncentracije Pb (212 i 102,8 mg/kg) izmerene su u Žagubici u uzorcima 5, 6 i uzorku 37 u Petrovcu na Mlavi (124,0 mg/kg), dok je maksimalna vrednost Zn (160 mg/kg), dobijena u uzorku broj 100 (Kučevo).

Ukupni sadržaji toksičnih elemenata koji su akumulirani u proučavanim uzorcima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta mogu delimično poticati iz prirodnih izvora (matične stene), ali uticaj ovog faktora je generalno od malog značaja (Li et al., 2019). Ostali mogući izvori zagađenja su povezani sa širokim spektrom mogućih antropogenih uticaja kao što su đubriva, melioranti zemljišta, hemikalije za zaštitu bilja, poljoprivredna mehanizacija, atmosferske depozicije ili industrijski otpadni materijali (pepeo, otpad iz rudnika, itd.) (Barsova et al., 2019; Cai et al., 2019; Alsafran et al., 2021).

**Tabela 11.** Deskriptivna statistika sadržaja toksičnih elemenata (mg/kg),  $C_{org}$  (%) i pH u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu

	As	B	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	pH	$C_{org}$
$C_{mean}$	5,97	77,7	0,61	7,97	32,4	795,2	6,32	36,1	56,6	56,3	6,26	1,71
$C_{median}$	4,40	75,7	0,50	7,60	22,7	767,3	6,40	27,5	50,7	49,2	6,02	1,51
$C_{skew}$	6,22	0,72	1,32	1,70	9,29	2,71	0,29	2,66	2,72	1,93	0,47	2,58
$C_{kurt}$	53,7	1,84	3,60	8,92	105,3	14,7	-0,63	7,05	9,59	4,35	-0,86	10,1
$C_{stdev}$	6,95	21,3	0,40	3,97	45,1	290,4	2,80	31,2	28,7	23,9	0,94	0,79
$C_{max}$	74,7	171,9	2,60	32,8	572,6	2824	14,3	182,1	212,2	160,5	8,12	6,52
$C_{min}$	0,40	28,1	0,02	0,10	6,50	261,8	1,30	0,40	12,9	17,3	4,39	0,58
$Gv^a$	29	–	0,8	100	36	–	3	35	85	140	–	–
$Rv^b$	55	–	12	380	190	–	200	210	530	720	–	–
$UCC^c$	4,8	17	0,09	92	28	438,6	1,1	47	17	67	–	–

<sup>a</sup>Granična vrednost; <sup>b</sup>Remedijaciona vrednost (Službeni glasnik, 2018); <sup>c</sup>Gornja kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003)

### 5.1.2.2. Distribucija toksičnih elemenata u ispitivanom industrijskom zemljištu

Deskriptivna statistika za pH i deset toksičnih elemenata u sva tri sloja zemljišta (n=72) prikazana je u Tabeli 12, dok je dijagram pojedinačnih koncentracija toksičnih elemenata u ispitivanom industrijskom zemljištu prikazan na Slici P2. Vrednost pH u zemljištu utiče na pokretljivost i zastupljenost toksičnih elemenata i važan je parametar za određivanje njihove rastvorljive koncentracije (J. Yang et al., 2022). Vrednost pH je varirala između 6,80 i 8,11, što ukazuje da je zemljište neutralno do blago alkalno, dok je srednja vrednost pH iznosila 7,47. Slične varijacije pH vrednosti pronađene su u Francuskoj (Foucault et al., 2013) i Kini (Yimei Zhang et al., 2018).

Srednje vrednosti koncentracija As, Cd, Cr, Hg, Pb, Al, Zn, Cu, Ni i Sb iznosile su 7,78, 2,24, 30,9, 0,53, 203, 13,908, 80,6, 31,2, 24,9 i 0,68 mg/kg, respektivno i opadale prema sledećem redosledu: Al > Pb > Zn > Cu > Cr > Ni > As > Cd > Sb > Hg. Poređenje koncentracija toksičnih elemenata sa referentnim vrednostima (UCC) odražava različite procese koji dovode do zagađenja zemljišta (Yunxia Zhang et al., 2023). Stoga su koncentracije toksičnih elemenata upoređene sa referentnim vrednostima za nekontaminirano zemljište (Rudnick & Gao, 2003). Za ispitivano industrijsko područje, samo prosečni sadržaj Cr i Ni nije premašio odgovarajuću referentnu vrednost u zemljištu. Prosečan sadržaj Zn i Cu bio je nešto veći od UCC vrednosti, dok je sadržaj As i Sb bio skoro dva puta veći nego njihove referentne vrednosti. U poređenju sa referentnim vrednostima,

srednje vrednosti koncentracija Cd, Hg i Pb bile su 25, 10 i 12 puta veće, što ukazuje da ova tri toksična elementa mogu biti primarne zagađujuće materije na području recikliranja olovnih baterija. Pored toga, maksimalna koncentracija svih toksičnih elemenata osim Cr bila je veća od referentnih vrednosti. S obzirom da su prosečne koncentracije većine toksičnih elemenata bile veće od njihovih UCC vrednosti, može se zaključiti da su procesi tokom reciklaže uticali na zagađenje zemljišta. Osim toga, izvršeno je poređenje koncentracija toksičnih elemenata i sa nacionalnim propisima (Službeni glasnik, 2018) koji definiše granične i remedijacione vrednosti toksičnih elemenata u zemljištu. Maksimalne koncentracije Cd, Hg, Pb, Zn, Cu i Sb su veće od remedijacione vrednosti, dok osim ovih elemenata jedino Ni ima maksimalno izmerenu koncentraciju veću od granične vrednosti. Ove povišene koncentracije svih šest toksičnih elemenata izmerene su u uzorku broj 5 koji je uzet sa prostora za skladištenje otpada. Visoke koncentracije Hg i Pb izmerene su takođe i u uzorcima 3, 25 i 29, dok je koncentracija Cd bila povećana u uzorcima 3 i 29, a koncentracija Sb u uzorku 25. Ove tačke uzorkovanja nalaze se na prostoru bazena za tehničku i procesnu vodu, kao i na prostoru za odlaganje. Visoka koncentracija Ni pronađena je takođe na prostoru bazena za tehničku i procesnu vodu i to u uzorku broj 7. Između svih analiziranih toksičnih elemenata samo su Cr i As detektovani u uzorcima u koncentracijama manjim od graničnih, odnosno remedijacionih vrednosti. Iako As i Cr nisu premašili graničnu vrednost, njihove najveće koncentracije izmerene su u uzorcima 67, odnosno 3 i 26, respektivno. Kada se uzmu u obzir srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata zaključuje se da As, Cr, Zn, Cu, Ni i Sb imaju prosečne vrednosti ispod granične i remedijacione vrednosti. Tri toksična elementa i to Cd, Hg i Pb se izdvajaju kao primarne zagađujuće materije jer njihove prosečne koncentracije premašuju graničnu vrednost. Takođe, srednja vrednost koncentracije svih ispitivanih toksičnih elemenata nije veća od remedijacione vrednosti. Povećana koncentracija većine toksičnih elemenata direktno je posledica industrijske aktivnosti koja se odigravala na samom području. Poznato je da se tokom reciklaže olovnih baterija u životnu sredinu ispuštaju mnoge štetne materije među kojima su Cd, Hg, Pb, Zn i Cu.

Simetrija (eng. *Skewness*) Al i As je pokazala blago negativne i pozitivne rezultate, dok su za ostale elemente podaci bili veoma pozitivno „iskrivljeni“, ukazujući da je prisutna „iskrivljenost“ ka desnoj strani (Baltas et al., 2020). Visoke vrednosti spljoštenosti (eng. *Kurtosis*) su takođe pronađene za Cd, Hg, Pb, Zn, Cu i Sb. Relativno velike vrednosti simetrije i spljoštenosti mogu ukazivati na vezu između ovih toksičnih elemenata i antropogenih emisija zagađenja (Han et al., 2020).

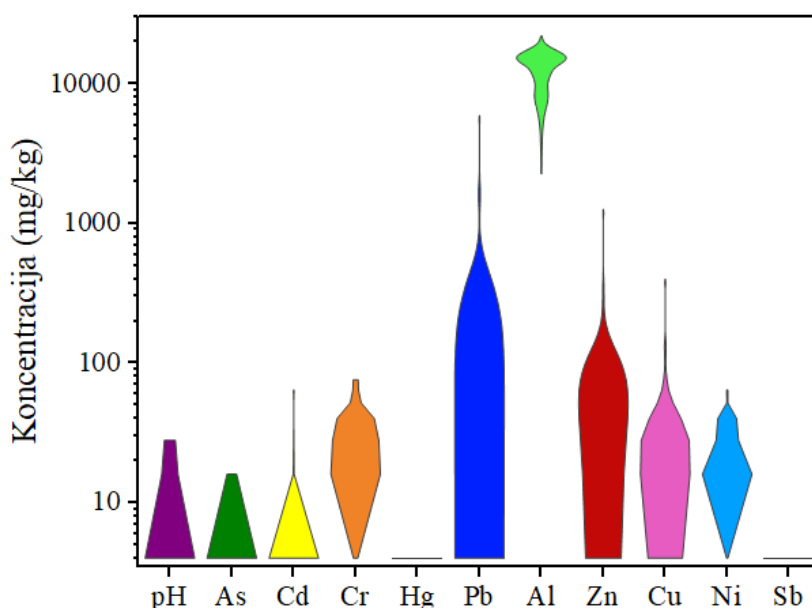
**Tabela 12.** Deskriptivna statistika sadržaja toksičnih elemenata (mg/kg) i pH u ispitivanom industrijskom zemljištu

	C <sub>mean</sub>	C <sub>median</sub>	C <sub>skew</sub>	C <sub>kurt</sub>	C <sub>stdev</sub>	C <sub>max</sub>	C <sub>min</sub>	Gv <sup>a</sup>	Rv <sup>b</sup>	UCC <sup>c</sup>
pH	7,47	7,50	-0,31	-0,38	0,28	8,11	6,80	-	-	-
As	7,78	7,17	0,95	0,57	3,84	19,4	2,11	29	55	4,8
Cd	2,24	0,41	6,26	43,6	7,90	60,6	0,076	0,8	12	0,09
Cr	30,9	25,9	1,17	1,13	14,7	74,0	11,0	100	380	92
Hg	0,53	0,11	5,75	37,6	1,66	12,33	0,014	0,3	10	0,05
Pb	203	34,0	6,28	44,2	719	5540	7,50	85	530	17
Al*	1,39	1,49	-0,75	0,052	0,34	2,10	0,47	-	-	8,1
Zn	80,6	47,5	6,82	51,6	142	1182	18,7	140	720	67
Cu	31,2	23,0	6,35	45,8	46,6	380	10,0	36	190	28
Ni	24,9	20,9	1,08	0,74	10,55	62,0	12,0	35	210	47
Sb	0,68	0,088	7,30	57,2	2,92	23,8	0,019	3	15	0,4

<sup>a</sup>Granična vrednost; <sup>b</sup>Remedijaciona vrednost (Službeni glasnik, 2018); <sup>c</sup>Gornja kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) \* Koncentracija Al je izražena u procentima

Rezultati deskriptivne statistike interpretirani su i preko violinskog grafika (Slika 26). Na violinskom grafiku prikazana je distribucija toksičnih elemenata u uzorcima zemljišta, a njihove koncentracije su prikazane na logaritamskoj skali. Na osnovu visine violine svakog pojedinačnog

toksičnog elementa može se zaključiti da su najveći rasponi i varijacije u podacima uočeni za Pb, Zn i Cu. Najniže vrednosti koncentracija zabeležene su u slučaju Hg i Sb, dok se Al izdvaja kao element sa najvećom koncentracijom pa je stoga i njegov violinski prikaz pomeren na sam vrh grafika. Sa jedne strane pH, As i Cd, a sa druge Cr i Ni pokazuju vrlo sličan oblik distribucije u zemljištu.



**Slika 26.** Distribucija toksičnih elemenata i pH u ispitivanom industrijskom zemljištu

### 5.1.3. Uporedna analiza koncentracija toksičnih elemenata ispitivanog zemljišta sa rezultatima iz drugih regiona sveta

#### 5.1.3.1. Poređenje ispitivanog poljoprivrednog zemljišta sa poljoprivrednim zemljištima iz drugih regiona sveta

Istraživanja koncentracija toksičnih elemenata u poljoprivrednim zemljištima sprovedene su u različitim regionima širom sveta. Pojedine studije prikazane su u Tabeli 13. i njihovi rezultati upoređeni su sa rezultatima dobijem analizom zemljišta u Braničevskom okrugu. Većina uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta u Braničevskom okrugu pokazala je niske do umerene količine As, Cd, Cr i nešto povišene koncentracije Cu, Mn, Mo, Ni, Pb i Zn. Na koncentraciju istraživanih toksičnih elemenata i kontaminaciju zemljišta utiču i geogeni (akumulacija erodiranih materijala matične stene) i antropogeni izvori (poljoprivredne aktivnosti, atmosfersko taloženje, itd.) (Li et al., 2019). U poređenju sa prosečnim sadržajem toksičnih elemenata u poljoprivrednim zemljištima širom sveta, srednje koncentracije As i Cr iz zemljišta Braničevskog okruga su generalno niže. Srednji sadržaj As pokazao je dva puta nižu vrednost nego u poljoprivrednim zemljištima Kine (Mamat et al., 2020), više od tri puta nižu u poređenju sa prijavljenom vrednošću u Bangladešu (Bhuiyan et al., 2010) i četiri puta nižu od vrednosti dobijene u Kataru (Alsafran et al., 2021). S obzirom na toksičnost As, može se primetiti da on nije analiziran u velikom broju studija, a izrazito visoke koncentracije As pronađene su u Kataru (27,6 mg/kg) (Alsafran et al. 2021) i Bangladešu (17,55 mg/kg) (Bhuiyan et al. 2010). Samo je u Gani (Borty-Sam et al. 2015) izmerena srednja vrednost koncentracije Cd niža od referentne vrednosti, dok je u ostalim studijama sadržaj ovog toksičnog elementa bio povećan. Koncentracija Cd u istraživanom području, generalno gledano, pokazala je približno identične vrednosti kao u poljoprivrednim zemljištima Hrvatske (Romic & Romic, 2003), Nigerije (Emurotu & Onianva, 2017) i Kine (Liao et al., 2018). Najveća srednja vrednost Mn zabeležena je u Bangladešu, dok je druga najveća zabeležena u Srbiji, sa nešto višim vrednostima u poređenju sa Hrvatskom (Romic & Romic, 2003) i Turskom (CoŞKun et al., 2006). Srednje vrednosti

koncentracija Cr i Ni u ovom istraživanju su slične prijavljenim srednjim vrednostima u poljoprivrednim zemljištima Irana (Hani & Pazira, 2010; Ghorbani et al., 2015), dok je Zn imao slične vrednosti onima prijavljenim u Španiji (Micó et al., 2006; Rodríguez Martín et al., 2006). Nizak sadržaj Cr osim u Srbiji prijavljen je u svim regionima sveta osim u Turskoj gde je srednja koncentracija iznosila 173 mg/kg (CoŞKun et al. 2006). Takođe, u Kolumbiji (Marrugo-Negrete et al. 2017) i Albaniji (Gjoka et al. 2011) je izrazito povećana koncentracija Ni gde su srednje izmerene vrednosti 661 i 305,9 mg/kg, respektivno. Ekstremno visoke koncentracije Zn zabeležene su na dva lokaliteta i to u Kolumbiji (Marrugo-Negrete et al. 2017) i Poljskoj (Miśkowiec et al. 2015). Srednja vrednost koncentracije Pb u uzorcima površinskog sloja zemljišta Braničevskog okruga, 56,6 mg/kg je na sličnom nivou kao u Kini, 55,14 mg/kg (Mamat et al., 2020) i generalno je veća u poređenju sa drugim regionima, osim Poljske (113 mg/kg) i Bangladeša (433 mg/kg). Najveća srednja koncentracija Pb prijavljena je u Bangladešu (Bhuiyan et al. 2010), a najniža u Kolumbiji (Marrugo-Negrete et al. 2017). Srednja vrednost koncentracije Cu bila je slična među različitim regionima sveta, pa se tako koncentracija prijavljena u Srbiji može porediti sa studijama iz Irana (Hani & Pazita 2010), Katara (Alsafran et al. 2021) i Kine (Mamat et al. 2020). U svim analiziranim poljoprivrednim zemljištima koncentracija Cu bila je niska do umerena, osim u Kolumbiji gde je srednja vrednost iznosila čak 1149 mg/kg (Marrugo-Negrete et al. 2017). Nijedna analizirana studija nije određivala koncentraciju B u ispitivanom zemljištu, dok je koncentracija Mo određena samo u Turskoj (0,6 mg/kg) i bila je daleko niža od vrednosti prijavljene u Srbiji (6,32 mg/kg). Analizirani rezultati su pokazali da su srednje vrednosti toksičnih elemenata u zemljištima Srbije uporedive sa onima objavljenim za druga zemljišta i regione širom sveta.

**Tabela 13.** Poređenje srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata ispitivanog poljoprivrednog zemljišta (mg/kg) sa poljoprivrednim zemljištima širom sveta

Zemlja	Sadržaj toksičnih elemenata u zemljištu (mg kg <sup>-1</sup> )	Reference
Katar	As (27,6); Cd (0,20); Cr (85,7); Cu (25,6); Ni (61,9); Pb (18,2); Zn (92,4)	Alsafran et al. 2021
Kina	As (12,21); Cd (1,49); Cr (70,09); Cu (44,6); Ni (41,97); Pb (55,14); Zn (154,20)	Mamat et al. 2020
Kina	As (2,17); Cd (0,60); Cr (26,5); Cu (9,43); Ni (8,74); Pb (22,2); Zn (39,6)	Liao et al. 2018
Gana	As (4,40); Cd (0,05); Cr (21); Cu (6,2); Ni (3,70); Pb (7,2); Zn (39)	Borty-Sam et al. 2015
Nigerija	Cd (0,60); Cu (4,80); Ni (17,0); Pb (12,8); Zn (28,0)	Emurotu & Onianwa 2017
Iran	As (9,53); Cd (0,18); Cr (60,68); Cu (22,99); Ni (36,24); Pb (13,05); Zn (70,06)	Ghorbani et al. 2015
Iran	Cd (0,77); Cr (67,96); Cu (36,09); Ni (36,92); Pb (16,46); Zn (217,99)	Hani & Pazita 2010
Turska	As (8); Cd (0,2); Cr (173); Cu (20); Mn (600); Mo (0,6); Ni (50); Pb (33); Zn (45)	CoŞKun et al. 2006
Rusija	Cd (0,13-0,36); Cu (2,11-10,2); Mn (136-541) Ni (2,78-15,6); Pb (3,43-10,2); Zn (12,5-35,6)	Selivanov and Martsev 2019
Nepal	Cd (0,08-1,52); Cu (13,76-60,56); Pb (4,76-67,43); Zn (58,67-180,62)	Kayastha 2015
Bangladeš	As (17,55); Mn (1886) Pb (433); Zn (296)	Bhuiyan et al. 2010
Poljska	Cd (2,6); Cu (10); Pb (113); Zn (1170)	Miśkowiec et al. 2015
S. Koreja	As (0,355-0,782); Cd (0,118-0,146); Cu (2,82-3,5); Pb (4,94-6,08); Zn (4,7-7,8)	Kim & Kim 1999

Brazil	Cr (47,9); Cu (18,2); Ni (8,7); Pb (15,3); Zn (22,4)	Dos Santos & Alleoni 2012
Kolumbija	Cd (0,04); Cu (1149); Ni (661); Pb (0,071); Zn (1365)	Marrugo-Negrete et al. 2017
Španija	Cd (0,34); Cr (26,5); Cu (22,5); Mn (295); Ni (20,9); Pb (22,8); Zn (52,8)	Micó et al. 2006
Španija	Cd (0,42); Cr (20,3); Cu (17,3); Ni (20,5); Pb (17,5); Zn (57,5)	Rodríguez Martín et al. 2006
Hrvatska	Cd (0,66); Cu (20,8); Mn (613); Ni (49,5); Pb (25,9); Zn (77,9)	Romic & Romic 2003
Albanija	Cd (0,30); Cr (174,2); Cu (42,7); Ni (305,9); Pb (19,7); Zn (95,5)	Gjoka et al. 2011
Srbija	As (5,97); B (77,7) Cd (0,61); Cr (7,97); Cu (32,4); Mn (795,2); Mo (6,32); Ni (36,1); Pb (56,6); Zn (56,3)	Braničevski okrug

### 5.1.3.2. Poređenje ispitivanog industrijskog zemljišta sa industrijskim zemljištima iz drugih regiona sveta

Industrija proizvodnje ali i recikliranja olovnih baterija prisutna je u mnogim zemljama sveta, pa stoga i ne čudi što se mnoga istraživanja baziraju na utvrđivanju stepena kontaminacije ovakvih područja. U Tabeli 14. prikazane su studije koje su sprovedene na 17 različitih lokacija u 8 zemalja i njihovi rezultati upoređeni su sa rezultatima koji su dobijeni analizom zemljišta napuštene fabrike „Trgosirovina“ u Somboru. Ova uporedna analiza obuhvatila je zemljišta fabrika za proizvodnju/reciklažu olovnih baterija ali i zemljišta koja se nalaze u njihovoj neposrednoj blizini. Može se zaključiti da je jedan od ključnih faktora koji je uticao na koncentraciju toksičnih elemenata upravo udaljenost od izvora zagađenja, tako da su niže koncentracije zabeležene na mernim mestima koja su bila dalje od izvora zagađenja (X. Gao et al., 2023; G. Liu et al., 2014). Svakako i uprkos udaljenosti mernih mesta od fabrike, povećane koncentracije toksičnih elemenata su izmerene u Vijetnamu (Chu et al., 2019; Thinh et al., 2021) i Francuskoj (Schneider et al., 2016). Najviše analizirani toksični elementi među autorima su Pb, As, Cr, Zn, Cu, Cd i Ni. Koncentracije Pb u zemljištu iz Srbije su slične onima prijavljenim u Bangladešu (Akber et al., 2019). Pošto su u pitanju proizvodni procesi koji uključuju Pb, svakako da su koncentracije ovog toksičnog elementa generalno povišene u većini studija, ali značajno visoke vrednosti, kao što je 10.019; 122.404; 47.400; 42.400/16.778; i 104.000 mg/kg prijavljene su u Bangladešu (Kumar et al., 2022), Meksiku (González-Chávez et al., 2019), Vijetnamu (Chu et al., 2019), Francuskoj (Foucault et al., 2013; Schneider et al., 2016) i Kini (Wang et al., 2016), respektivno. Koncentracija As je slična vrednostima prijavljenim u Kini (G. Liu et al., 2014), Bangladešu (Akber et al., 2019) i Vijetnamu (Chu et al., 2019). Izuzetno visoke koncentracije As pronađene su u studijama iz Kine (Cao et al., 2015) i Francuske (Foucault et al., 2013), gde je medijana, odnosno maksimalna koncentracija iznosila 384 i 288 mg/kg, respektivno. Sve studije koje su analizirale Cd prijavile su veće koncentracije u odnosu na referentne (UCC) vrednosti (G. Liu et al., 2014; Luo et al., 2018; Ogundele et al., 2019). Međutim, koncentracija Cd u Srbiji bila je čak preko sto puta veća od onih u Bangladešu (Kumar et al., 2022) i Kini (X. Gao et al., 2023), a uporediva je sa vrednošću izmerenoj u Francuskoj (Foucault et al., 2013). Većina industrijskih zemljišta širom sveta imala je izmerene koncentracije Cr veće nego u Srbiji, dok manje koncentracije prijavljene u Nigeriji (Ogundele et al., 2019), Kini (X. Gao et al., 2023) i Bangladešu (Kumar et al., 2022). Većina studija u istraživanju nije uključila Hg, osim studije u Kini (X. Gao et al., 2023). Maksimalno izmerene koncentracije Hg (12,33 mg/kg) u Srbiji daleko su veće od gorepomenute studije gde maksimalna vrednost iznosi 0,144 mg/kg. Opseg koncentracija Al može se porediti sa studijom iz Francuske (Schneider et al., 2016), dok je koncentracija Sb na drugom lokalitetu u Francuskoj (Foucault et al., 2013) izrazito veća nego u Srbiji. Sadržaj Zn je u većini slučajeva bio veći od referentnih (UCC) vrednosti (Cao et al., 2015; X. Gao et al., 2023; Thinh et al., 2021), a koncentracija Zn u Srbiji bila je slična onima izmerenim u Kini (Luo et al., 2018) i

Francuskoj (Foucault et al., 2013). Jedna od najvećih koncentracija Cu prijavljena je u Meksiku (González-Chávez et al., 2019) i iznosi 3.044 mg/kg, dok su studije iz Vijetnama (Chu et al., 2019) i Francuske (Foucault et al., 2013) pronašle sličan sadržaj ovog toksičnog elementa kao u Srbiji. Koncentracija Ni je premašila UCC vrednost u Meksiku (González-Chávez et al., 2019) i Kini (Cao et al., 2015; G. Liu et al., 2014), pri čemu je najniža koncentracija od 0,87 mg/kg izmerena u Nigeriji (Ogundele et al., 2019). Sadržaj Ni u Srbiji vrlo je slučan vrednostima prijavljenim na nekoliko lokaliteta u Kini (X. Gao et al., 2023), (Cao et al., 2015), (Yimei Zhang et al., 2018), (G. Liu et al., 2014). Na osnovu ove uporedne analize, može se zaključiti da su rezultati koncentracija toksičnih elemenata dobijeni u Srbiji uporedivi sa rezultatima objavljenim u regionima širom sveta.

**Tabela 14.** Poređenje srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata ispitivanog industrijskog zemljišta (mg/kg) sa zemljištima fabrika za proizvodnju/reciklažu olovnih baterija širom sveta

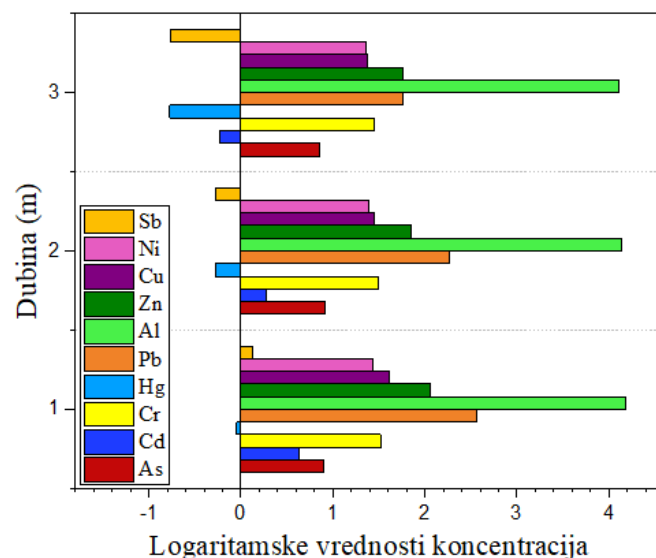
Zemlja	Sadržaj toksičnih elemenata u zemljištu (mg kg <sup>-1</sup> )	Reference
Bangladeš**	Pb (18,5–10,019); Fe (22,108–50,511); Mn (346–608); Cr (16,8–29,1); Co (5,76–8,92); Ni (13,9–24,1); Cu (14,7–23,4); Zn (28,8–42,0); Al (14,352–40,818); Sb (0,41–51,16); As (3,16–7,76); Cd (0,1–0,33)	(Kumar et al., 2022)
Kina**	Pb (11–43); Cr (52–68); Cd (0,05–0,41); Ni (23–37); Cu (12–42); Zn (82–144); As (1,20–4,35); Sb (0,011–0,147); Hg (0,015–0,144)	(X. Gao et al., 2023)
Meksiko*	Pb (303–122,404); Cu (24–3044); Zn (31–574); Mn (178–856); Ni (22–208); Cd (2–13)	(González-Chávez et al., 2019)
Vijetnam**	Al (6200–32,600); Fe (11,300–55,500); As (5,4–26,8); Cr (24,9–290); Cu (66,0–252); Zn (143–455); Cd (0,71–1,67); Pb (370–47,400)	(Chu et al., 2019)
Nigerija*	Pb (0,70–8,30); Cr (2,16–21,49); Cu (0,90–26,00); Mn (2,07–22,80); Cd (3,40–7,00); Ni (0,87–12,23); Zn (0,17–7,05)	(Ogundele et al., 2019)
Bangladeš*	Pb (6–3902); As (1,8–9,6); Zn (45,4–563)	(Akber et al., 2019)
Vijetnam**	Pb (809,8-3606,6); Cu (228,7-724,2); Zn (214,4-545,9); As (14,8-24,9);	(Thinh et al., 2021)
Francuska*	Pb (297-42,400); As (5,8-288); Cu (13,6-286); Cd (0,69-80,9); Zn (37,1-545); Sb (9,15-2175)	(Foucault et al., 2013)
Francuska**	Al (2043-28,623); Fe (4109-187,927); Mn (57,0-2030); Pb (70,8-16,778); Sn (21,2-598); Sr (9,1-78,2); Zn (10,6-413)	(Schneider et al., 2016)
Kina**	Cu (43,7-127,03); Cd (0,37-6,97); Pb (24,1-223,76); Zn (74,3-203,66); Cr (47,3-153,93)	(Luo et al., 2018)
Kina**	Pb (10,07–424,73)	(F. Zhang et al., 2016)
Kina**	Pb (92,52); Cr (107,77); Mn (1127,13); Co (15,21); Ni (48,86); Cu (62,07); Zn (186,09); Cd (0,71); V (206,53); As (348,24); Se (243,86); Sb (12,64)	(Cao et al., 2015)
Kina***	Pb (18,50-120,00); Zn (35,42-105,42); Ni (25,02-41,40); Cr (73,00-88,00); Cu (23,00-52,82); Cd (0,12-0,47); As (6,99-10,44)	(Yimei Zhang et al., 2018)
Tanzanija**	Zn (0,778689-16,80328); Cu (0-18,92157); Pb (2,205882-6,617647)	(Kwikima & Mhagama, 2023)
Argentina**	Pb (23,49–1050,72); Zn (20,00–51,50)	(Rodriguez et al., 2014)
Kina**	As (10,1-12,0); Cd (0,25-1,15); Cr (72,9-99,2); Cu (23,9-37,8); Mn (520,0-616,1); Ni (40,0-62,7); Pb (46,0-89,0); Zn (99,4-134,2)	(G. Liu et al., 2014)
Kina*	Pb (15,0-104,000)	(Wang et al., 2016)

Srbija*	As (2,11-19,4); Cd (0,076-60,6); Cr (11,0-74,0); Hg (0,014-12,33), Pb (7,5-5540); Al (4730-20,961); Zn (18,7-1182); Cu (10,0-380); Ni (12,0-62,0); Sb (0,019-23,8)	Grad Sombor
---------	--	-------------

Svi rezultati su predstavljeni kao opsezi koncentracija osim studije u Kini (Cao et al., 2015), gde su bile dostupne samo srednje vrednosti. \*uzorci zemljišta sa područja u postrojenju vezanom za olovne baterije; \*\*uzorci zemljišta iz oblasti u blizini postrojenja za preradu olovnih baterija; \*\*\*uzorci zemljišta sa područja u/i u blizini postrojenja za preradu olovnih baterija

#### 5.1.4. Prostorna distribucija toksičnih elemenata

Zbog prirode procesa koji se odvija u fabrici „Trgosirovina“ u Somboru i mogućnosti kontaminacije dubljih slojeva zemljišta, analizirane su koncentracije odabranih toksičnih elemenata u tri sloja zemljišta. Srednje vrednosti koncentracija As, Cd, Cr, Hg, Pb, Al, Zn, Cu, Ni i Sb u vertikalnom profilu zemljišta prikazane su u Tabeli 15. i ilustrovane na Slici 27. Na vertikalnu distribuciju toksičnih elemenata u dubljim slojevima zemljišta mogu uticati faktori kao što su udaljenost od izvora zagađenja i lokacija mesta uzorkovanja (Yunxia Zhang et al., 2023). Utvrđivanje vertikalne distribucije i zastupljenosti toksičnih elemenata može biti od koristi pri donošenju odluka o neophodnim merama sanacije i proceni rizika. Svakako da vertikalna distribucija toksičnih elemenata u zemljištu zavisi od kombinacije prirodnih i antropogenih faktora (Xue et al., 2023). Zbog raznolikosti opsega koncentracija toksičnih elemenata na Slici 25. prikazane su logaritamske vrednosti njihovih srednjih koncentracija u sva tri sloja. Sa jedne strane najveću srednju koncentraciju ima Al i njegova vrednost ne varira mnogo sa promenom dubine. Takođe, pored Al primećuje se da srednja vrednost koncentracije As zadržava skoro istu vrednost u sva tri sloja zemljišta. Sa druge strane najniže vrednosti zabeležene su u slučaju Cd, Hg i Sb. Sa povećavanjem dubine, koncentracija svih toksičnih elemenata se smanjuje, pri čemu su u slučaju Al i As te promene najmanje vidljive.



**Slika 27.** Vertikalna distribucija sadržaja toksičnih elemenata u slojevima ispitivanog industrijskog zemljišta

Sa izuzetkom As, najveće srednje koncentracije ispitivanih toksičnih elemenata su određene u prvom sloju zemljišta u odnosu na druge slojeve. Njihov sadržaj u zemljištu migrirao je prema najnižem sloju. Najveća srednja koncentracija As prisutna je u drugom sloju na dubinu od 2 m. Iz ovoga se može zaključiti da postoji efekat filtriranja toksičnih elemenata u zemljištu što je potvrđeno i od strane drugih autora (Yunxia Zhang et al., 2023). Srednja koncentracija toksičnih elemenata u profilima zemljišta nije prekoračila referentne vrednosti (UCC) samo za Cr i Ni u sva tri sloja. Takođe, samo srednje koncentracije Zn, Cu i Sb u trećem sloju zemljišta su niže od odgovarajućih

referentnih vrednosti. Iako postoji trend smanjivanja koncentracije toksičnih elemenata po dubini, u svim ostalim slučajevima UCC vrednost je prekoračena. Stoga se može zaključiti da je obogaćivanje i migracija toksičnih elemenata u dubljim slojevima zemljišta poreklom iz antropogenih izvora. Ove povećane koncentracije, posebno za Cd, Hg, Pb i Sb, povezane su sa aktivnostima u okviru reciklaže olovnih baterija. Štaviše, varijacije u srednjoj koncentraciji između prvog i trećeg sloja bile su najveće upravo za ova četiri elementa.

**Tabela 15.** Srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata po slojevima ispitivanog industrijskog zemljišta (mg/kg)

	Prvi sloj	Drugi sloj	Treći sloj
As	7,9	8,2	7,2
Cd	4,2	1,9	0,60
Cr	33,2	31,7	27,9
Hg	0,90	0,53	0,17
Pb	364	187	57,9
Al	15218	13690	12815
Zn	114	71,2	56,9
Cu	41,1	28,5	23,9
Ni	27,2	24,6	22,9
Sb	1,3	0,53	0,17

## 5.2. MULTIVARIJANTNA ANALIZA TOKSIČNIH ELEMENATA U ZEMLJIŠTU

### 5.2.1. Korelaciona analiza

#### 5.2.1.1. Pirsonova korelaciona analiza ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

Korelacije između ispitivanih toksičnih elemenata i odabranih karakteristika zemljišta (pH i  $C_{org}$ ) razmatrane su pomoću Pirsonove korelacione analize čiji su rezultati prikazani u Tabeli 16. Za interpretaciju podataka u obzir su uzete statistički značajne korelacije sa vrednošću koeficijenta korelacije iznad 0,5. Dobijeni rezultati pokazuju jake pozitivne veze sa koeficijentom korelacije preko 0,7 između B–Cd (0,835), B–Pb (0,799), B–Zn (0,722), Cd–Pb (0,722), Ni–Pb (0,707), Pb–Zn (0,783). Ovako jake pozitivne korelacije sugerišu zajedničke izvore ovih toksičnih elemenata u zemljištu Braničevskog okruga. Uočeno je postojanje umerene korelacije između Cr–Ni (0,545). Ova dva elementa su obično povezana, što sugerise postojanje prirodnog, odnosno litogenog uticaja nad njihovom distribucijom u zemljištu (Zheng et al., 2005; Rodríguez Martín et al., 2006. Pan et al., 2016). Takođe, umerena korelacija postoji između B–Ni (0,583) i Ni–Zn (0,650), dok je Mn pokazao statistički značajne korelacije samo sa Cd (0,554) i Cr (0,617). Pored toga, pozitivne korelacije uočene su i između As i Cd, Pb, kao i između Cd i Zn, Pb, Cr, Mn,  $C_{org}$ . Međutim, primećen je nedostatak korelacije između Cu i Mo i ostalih toksičnih elemenata. Pirsonova korelaciona analiza je pokazala da su Cd i  $C_{org}$  bili pozitivno povezani na statistički značajnom nivou, dok druge pozitivne korelacije  $C_{org}$  sa As, B, Cr, Cu, Mn i Zn nisu bile tako visoke. Kao što je objavljeno u prethodnim studijama (Gjoka et al., 2011; Mazurek et al., 2017; Raffa et al., 2021), organska materija zemljišta je jedan od glavnih sorbenata u čvrstoj fazi i utiče na adsorpciju, kompleksiranje i akumulaciju toksičnih elemenata u zemljištu. Međutim, većina toksičnih elemenata ima veću dostupnost u kiselim zemljištima, osim Cd, čija su dostupnost i mobilnost favorizovani pri alkalnim pH vrednostima (Rodríguez Martín et al., 2006). Korelacije između pH i sadržaja toksičnih elemenata u alkalnim zemljištima nisu veoma visoke, dok su u kiselim zemljištima veće (Rodríguez Martín et al., 2006). U ovoj studiji, pH je varirao između blago kisele i blago alkalne vrednosti. Dakle, pH zemljišta pokazuje relativno slabu pozitivnu korelaciju sa Mo (0,310), Ni (0,295), Zn (0,253), a negativne korelacije sa



Cd, Cr i Mn. Na osnovu ovoga, može se zaključiti da pH zemljišta daje mali doprinos rastvorljivosti, pokretljivosti i biodostupnosti Mo, Ni i Zn i zadržavanju Cd, Cr i Mn u zemljištu.

**Tabela 16.** Rezultati Pirsonove korelacione analize izmerenih parametara ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

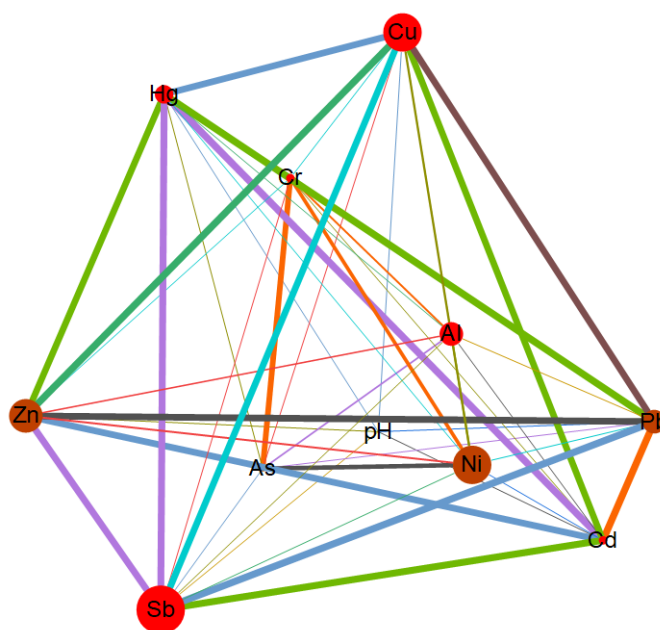
	As	B	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	pH
B	0,472										
Cd	<b>0,502</b>	<b>0,835</b>									
Cr	0,275	<b>0,696</b>	<b>0,566</b>								
Cu	0,240	0,288	0,343	0,066							
Mn	0,238	0,478	<b>0,554</b>	<b>0,617</b>	0,016						
Mo	0,073	0,293	0,273	0,111	0,132	-0,108					
Ni	0,263	<b>0,583</b>	0,346	0,545	-0,014	0,111	0,280				
Pb	<b>0,516</b>	<b>0,779</b>	<b>0,722</b>	<b>0,617</b>	0,237	0,335	0,211	<b>0,707</b>			
Zn	0,438	<b>0,722</b>	<b>0,671</b>	<b>0,521</b>	0,268	0,312	0,287	<b>0,650</b>	<b>0,783</b>		
pH	0,041	0,033	-0,031	-0,064	0,008	-0,204	0,310	0,295	0,014	0,253	
C <sub>org</sub>	0,238	0,352	<b>0,561</b>	0,168	0,352	0,382	0,006	-0,012	0,310	0,266	-0,077

#### 5.2.1.2. Pirsonova korelaciona analiza ispitivanog industrijskog zemljišta

Da bi se utvrdila povezanost između analita, izvršena je Pirsonova korelaciona analiza za sva tri sloja zemljišta, odnosno 72 uzorka, a rezultati su prikazani u Tabeli 17. i na Slici 28. Koeficijenti korelacije  $> 0,7$ ,  $0,5 < r < 0,7$  i  $< 0,5$  označavaju postojanje jake, umerene i slabe korelacije između ispitivanih parametara (Radomirović i sar., 2023). Vrednosti koeficijenta korelacije iznad 0,5 su podebljane. Koeficijent korelacije ukazuje na moguće poreklo analita, ali i određuje intenzitet interakcija između njih (Xu et al., 2021). Dobijeni rezultati Pirsonove korelacione analize zemljišta napuštene fabrike „Trgosirovina“ su pokazali izdvajanje dve grupe toksičnih elemenata. Izuzetno jake pozitivne korelacije sa vrednošću koeficijenta  $r$  preko 0,9 utvrđene su između Cd, Hg, Pb, Zn, Cu i Sb. Parovi ovih toksičnih elemenata sa najvišim vrednostima koeficijenta korelacije su: Cd–Pb (0,994), Hg–Pb (0,996), Pb–Sb (0,983), Zn–Cu (0,988). Ovakva povezanost može ukazivati na identično poreklo i zajednički izvor kontaminacije, uglavnom zbog antropogenih aktivnosti tj. procesa reciklaže (Han et al., 2020; S. Li et al., 2020). Različite aktivnosti na reciklažnoj lokaciji doprinele su kontaminaciji zemljišta upravo ovim toksičnim elementima. Takođe pored ovih jakih korelacija, prisutna je umerena korelacija između As, Cr i Ni, što se ogleda kroz sledeće vrednosti koeficijenta korelacije: As–Cr (0,790), As–Ni (0,613) i Cr–Ni (0,502). Ova tri elementa nisu bila u korelaciji sa drugim toksičnim elementima, što ukazuje da su izvedeni iz drugog izvora, najverovatnije iz matičnog materijala (G. Liu et al., 2014; Zhang et al., 2018). Nasuprot tome, uočava se nedostatak korelacije između pH i drugih toksičnih elemenata. Iz toga proizilazi da pH nije imala veliki uticaj na sadržaj toksičnih elemenata u ispitivanom zemljištu.

**Tabela 17.** Rezultati Pirsonove korelacione analize izmerenih parametara ispitivanog industrijskog zemljišta

	pH	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Al	Zn	Cu	Ni
As	-0,060									
Cd	0,097	0,029								
Cr	-0,041	<b>0,790</b>	0,189							
Hg	0,131	0,009	<b>0,989</b>	0,140						
Pb	0,111	0,017	<b>0,994</b>	0,153	<b>0,996</b>					
Al	-0,078	0,233	0,157	0,274	0,124	0,138				
Zn	0,141	0,052	<b>0,923</b>	0,115	<b>0,912</b>	<b>0,925</b>	0,218			
Cu	0,155	0,062	<b>0,912</b>	0,115	<b>0,911</b>	<b>0,920</b>	0,204	<b>0,988</b>		
Ni	-0,084	<b>0,613</b>	0,123	<b>0,502</b>	0,103	0,115	0,264	0,266	0,321	
Sb	0,078	0,023	<b>0,972</b>	0,146	<b>0,965</b>	<b>0,983</b>	0,165	<b>0,929</b>	<b>0,919</b>	0,124

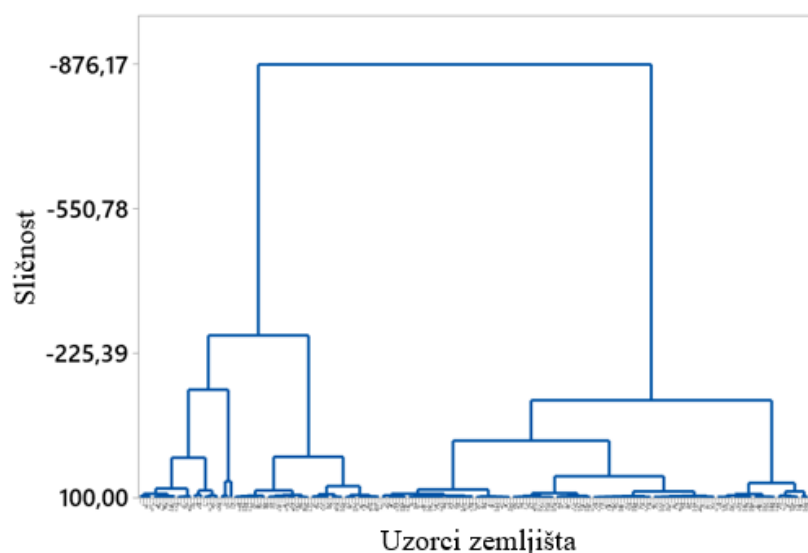


**Slika 28.** Pirsonova korelaciona mreža između svih analiziranih parametara ispitivanog industrijskog zemljišta

## 5.2.2. Klusterska analiza

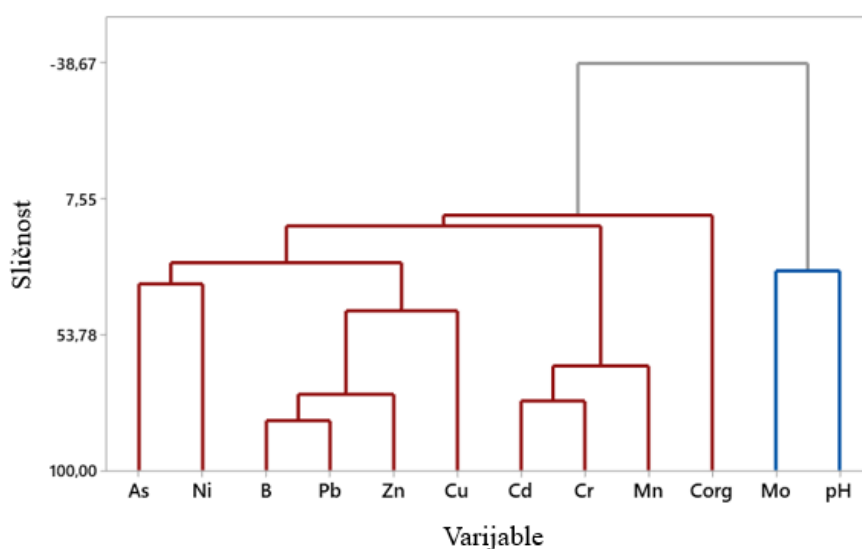
### 5.2.2.1. Klusterska analiza ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

U cilju boljeg razumevanja sličnosti između hemijskog sastava uzoraka poljoprivrednog zemljišta Braničevskog okruga sprovedena je hijerarhijska klaster analiza (HCA) koja je prikazana na Slici 29. Dendrogram je dobijen korišćenjem Wardove metode povezivanja i Euklidskog rastojanja. Grupisanje u klusterskoj analizi uključivalo je uzorke zemljišta na 200 lokacija koje su svrstane u dva glavna klastera. Ovi glavni klasteri naknadno se razvrstavaju na još dva podklastera, a svaki od ovih podklastera formira nove podgrupe. Manje rastojanje između postojećih klastera ukazuje na njihov veći nivo sličnosti kada je u pitanju hemijski sadržaj toksičnih elemenata u ispitivanim uzorcima zemljišta. Prva dva podklastera karakteriše visok sadržaj B, Ni, Cd, Cr, C<sub>org</sub>, Mo, Pb i Zn u uzorcima zemljišta na lokacijama definisanih klasa. Nalazi iz hijerarhijske klaster analize su pokazali da su uzorci zemljišta svakog podklastera prostorno raspoređeni na lokalitetima u oblasti istraživanja na osnovu njihovog izvora i porekla.



**Slika 29.** Dendrogram uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

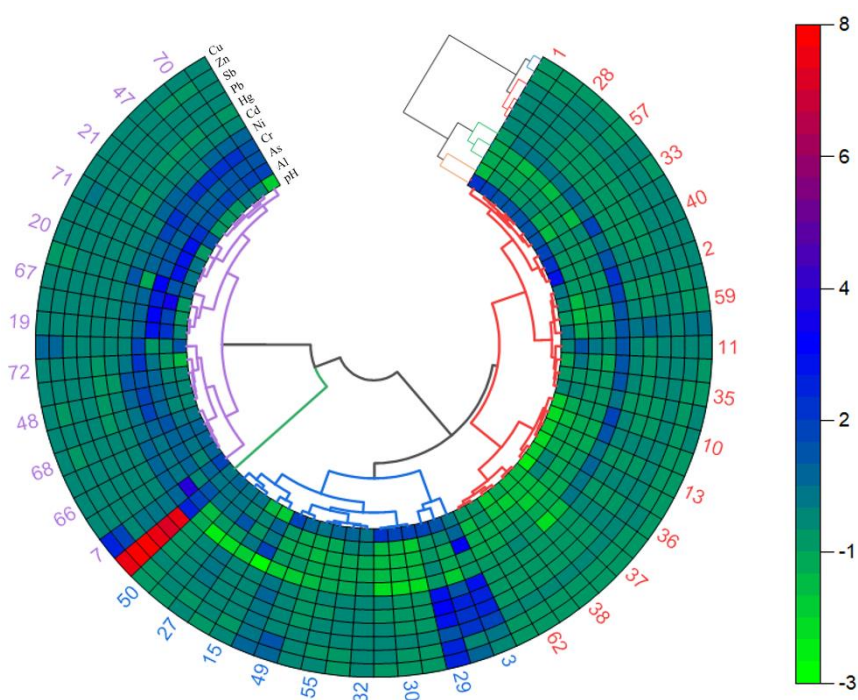
Osim klaster analize ispitivanih uzoraka, izvršena je klaster analiza i svih promenljivih koje su određivane u uzorcima zemljišta. Pored deset toksičnih elemenata (As, B, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) u promenljive su uključeni i  $C_{org}$  i pH, a njihov dendrogram prikazan je na Slici 30. Može se uočiti postojanje dva glavna klastera, pri čemu se prvi klaster dalje razvrstava na nekoliko podklastera. Pokazalo se da sadržaj organske materije utiče na devet toksičnih elemenata koji se nalaze u prvom klasteru. Ovakvo grupisanje objašnjava činjenica da  $C_{org}$  utiče na adsorpciju i akumulaciju toksičnih elemenata u zemljištu (Mazurek et al., 2017). Ovi elementi su razvrstani u tri podklastera i uključuju sledeće grupacije: prvi podklaster sa As i Ni, drugi podklaster sa B, Pb, Zn i Cu i treći podklaster sa Cd, Cr i Mn. Jasno je da je poreklo ovih toksičnih elemenata zajedničko u pogledu antropogenog uticaja, a njihovo međusobno razvrstavanje ukazuje na postojanje više različitih izvora zagađenja. U saglasnosti sa Pirsonovom korelacionom analizom, Mo nije pokazao grupisanje ni sa jednim toksičnim elementom.



**Slika 30.** Dendrogram analiziranih parametara ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

### 5.2.2.2. Klusterska analiza ispitivanog industrijskog zemljišta

Hijerarhijska klaster analiza (HCA) je korišćena za utvrđivanje sličnosti između proučavanih promjenljivih zemljišta i ukupnog broja uzoraka. Pomoću ove metode moguće je utvrditi vezu između odabranih parametara formiranjem klastera. Svaki klaster se odlikuje određenim karakteristikama, a to se posebno odnosi na poreklo toksičnih elemenata (Onjia et al., 2022). Rezultati HCA su kategorisali jedanaest parametara u dva glavna klastera, kao što je ilustrovano na Slici 31. Oba klastera se mogu podeliti u dva podklastera. Na osnovu toga se može zaključiti da su formirana četiri značajna klastera, što ukazuje na postojanje četiri različita izvora. HCA evaluacija je pokazala da parametri u ova dva glavna klastera imaju različito poreklo. Al i pH su smešteni u prvi podklaster, a As, Cr i Ni u drugi podklaster. Najverovatniji potencijalni izvor ova tri toksična elementa može biti prirodno poreklo, što pokazuju i rezultati ostalih studija (Y. Zhou et al., 2022). Toksični elementi koji su svrstani u treći podklaster su Cd, Hg, Pb i Sb, dok je četvrti podklaster uključivao Zn i Cu. Poznato je da se koncentracija ovih toksičnih elemenata u zemljištu povećava usled različitih procesa koji se odvijaju tokom recikliranja olovnih baterija. HCA za sve (n= 72) uzorke zemljišta je pokazala da su klasifikovani u tri različita klastera. Uzorci su raspoređeni prema određenom delu ispitivanog područja, a u zavisnosti od proizvodnog procesa. Prvi klaster (crveni) grupisao je uzorke sa prostora za odlaganje, za demontažu baterija, topionice olova i otvorenog prostora. Uzorci drugog (plavog) klastera nalazili su se u delu gde su smešteni bazeni za tehničku i procesnu vodu. Uzorci sa zemljišta na kome je bio smešten radni prostor, skladište i deo za dekompoziciju otpada grupisani su u trećem (ljubičastom) klasteru. Uzorak pet (zeleni) imao je najveću koncentraciju Pb, ali i Hg, Zn, Cu i Sb i nije bio deo nijednog klastera.



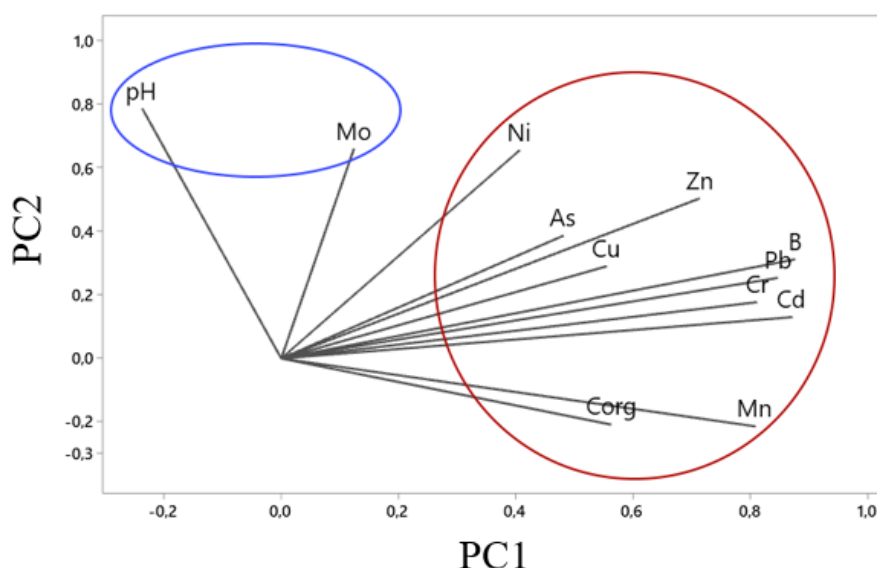
Slika 31. Kružni dendrogram uzoraka i parametara ispitivanog industrijskog zemljišta

### 5.2.3. Analiza glavnih komponenti ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

Analiza glavnih komponenti izvršena je da bi se ispitali izvori i interpretirale korelacije elemenata i parametara zemljišta na proučavanom području. Dve glavne komponente su izvedene i rotirane kako bi se postigla maksimalna varijansa. Grafik prve dve glavne komponente prikazan je na Slici 32. Vrednosti vektora za prve dve komponente prikazane su u Tabeli P1. Povezani elementi su podeljeni u dve grupe (PC1, PC2), identifikujući dominantni uticaj koji se pripisuje određenim izvorima

zagađenja. Prva glavna komponenta (PC1) grupiše devet toksičnih elemenata (Ni, As, Cu, Zn, B, Pb, Cr, Cd, Mn) sa organskom materijom. Druga komponenta opisuje povezanost između Mo i pH. Može se primetiti da je razvrstavanje parametara identično sa rezultatima hijerarhijske klaster analize. Molibden je smešten odvojeno od ostalih elemenata, što je ukazivalo na potpuno antropogeni uticaj na njegovu koncentraciju. Ostali toksični elementi grupisani su u centralnom delu grafika, što sugerise da ovi elementi najverovatnije potiču iz mešovityh izvora. Dalje, treba napomenuti da grupisanje antropogenih elemenata u PC1 ne isključuje uticaj prirodnih procesa na prisustvo ovih elemenata.

Maksimalne koncentracije B i Ni su zabeležene na mestu uzorkovanja broj 68, kao i povišeni nivoi Pb, Zn, Cd i Cr, dok su maksimalni sadržaji Mn, Cd, Cu i  $C_{org}$  dobijeni u uzorku 12. Značajne pozitivne korelacije između ove dve grupe elemenata potvrdile su rezultate PCA analize i blisku povezanost rezultata povišenih koncentracija toksičnih elemenata na gore navedenim lokacijama, što ukazuje na njihovo isto i/ili mešovito poreklo. Iako trošenje matičnog materijala ima tendenciju da utiče na koncentraciju toksičnih elemenata u sedimentu i poljoprivrednom zemljištu (Botello et al., 2022; Radomirović et al., 2021), emisija ovih elemenata je generalno povezana sa antropogenim aktivnostima. Najvažniji izvori koji prvenstveno mogu da utiču na distribuciju i akumulaciju koncentracija toksičnih elemenata u zemljištu uključuju primenu organskih i mineralnih đubriva (Varol et al., 2021) i atmosferskih izvora (transportovanih čestica aerosola) taloženjem iz industrijskih aktivnosti (energetika uglja, rudarstvo) i uticaj saobraćajnica (Rodríguez Martín et al., 2006; Raffa et al., 2021).

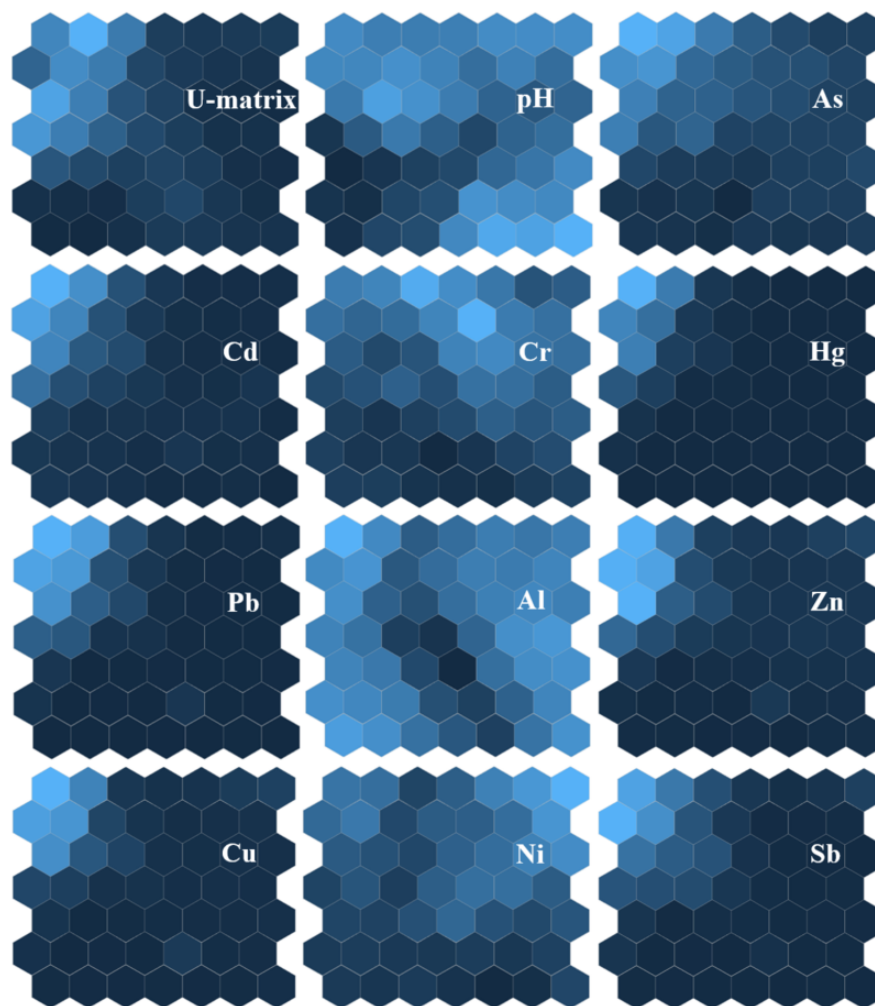


**Slika 32.** Analiza glavnih komponenti rezultata analize ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

#### 5.2.4. Samoorganizujuće mape ispitivanog industrijskog zemljišta

Među različitim multivarijantnim statističkim tehnikama, Kohonenova samoorganizujuća mapa (SOM) se široko koristi za utvrđivanje različitih izvora zagađenja i identifikaciju zajedničkih obrazaca toksičnih elemenata u zemljištu (Dragović et al., 2023; Ghosh et al., 2023; X. Li et al., 2022). Korišćenjem ovog pristupa postiže se uspostavljenje korelacija između parametara i njihovo klasifikovanje u klastere (L. Gao et al., 2023). Mapa U-matrice, zajedno sa jedanaest komponentnih ravni dobijenih za sve parametre, ilustrovana je na Slici 33. Svaka komponentna ravan je sačinjena iz heksagona koji predstavljaju neurone, a različite boje prikazuju različite vrednosti parametara. Slična distribucija boja u komponentnim ravnima ukazuje na pozitivnu korelaciju među parametrima dok različite boje upućuju na negativnu korelaciju (X. Li et al., 2022). Niske, odnosno visoke vrednosti parametara su predstavljene tamno i svetlo plavom bojom, respektivno. Obrasci sličnosti između parametara mogu se utvrditi poređenjem gradijenta boje svake komponentne ravni. Najveće

koncentracije Cd, Hg, Pb, Zn, Cu i Sb su bile u gornjem levom uglu komponentnih ravni, što ukazuje na pozitivnu korelaciju između ovih toksičnih elemenata. Takođe, uočavaju se slični obrasci raspodele koncentracija za Cr i Ni u gornjem delu komponentnih ravni. Visoka koncentracija Cr zapaža se oko centralnih neurona, dok je Ni bio visoko koncentrisan u gornjem desnom delu. Za razliku od njih As je imao neurone sa visokim vrednostima u gornjem levom delu komponentne ravni. Ovakvo razdvajanje toksičnih elemenata na dve grupacije ukazuje na njihovo različito poreklo. Al i pH su pokazali dosta komplikovanije obrasce boja neurona u odnosu na druge toksične elemente, pri čemu su niske vrednosti bile locirane u centru i donjem levom uglu, respektivno. Ovo može biti zbog različitih efekata koji utiču na ova dva parametra u odnosu na ostale.



**Slika 33.** Samoorganizujuće mape toksičnih elemenata u tri sloja ispitivanog industrijskog zemljišta

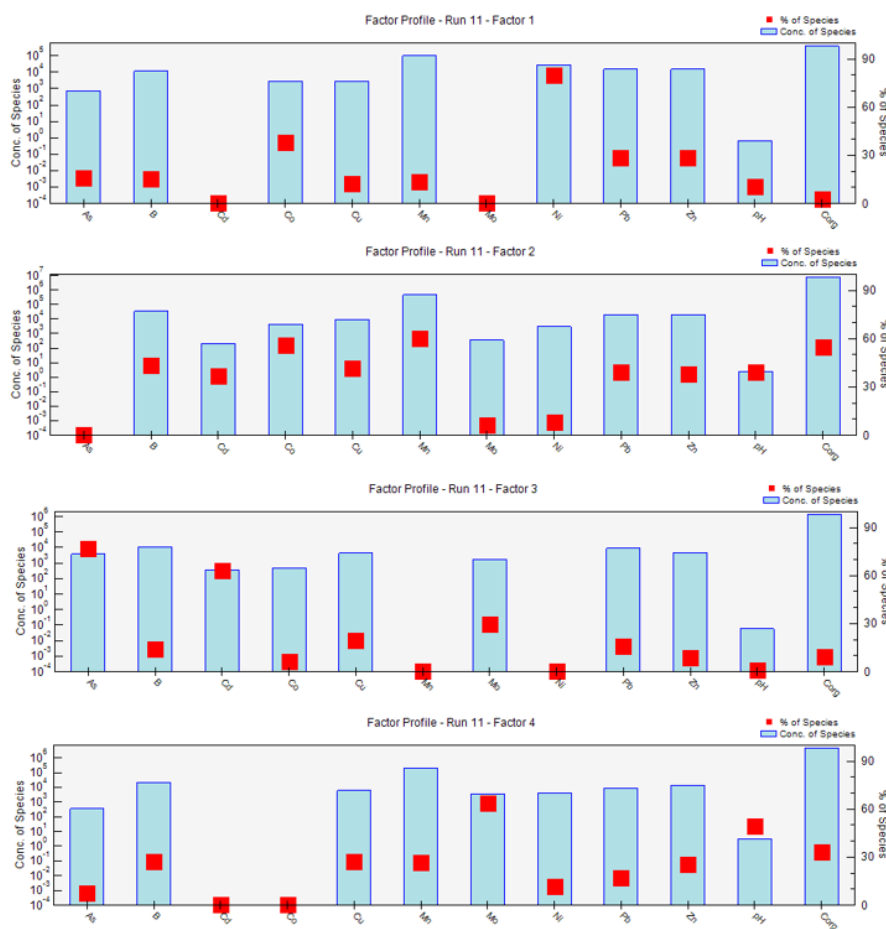
### 5.3. ODREĐIVANJE IZVORA ZAGAĐENJA PRIMENOM PMF MODELA

#### 5.3.1. Faktorizacija pozitivne matrice koncentracija toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu

Grafički prikaz doprinosa svih analiziranih parametara u poljoprivrednom zemljištu Braničevskog okruga nalazi se na Slici 34. U cilju lakšeg razumevanja udela svakog parametra ponaosob u Tabeli P2. prikazane su bročane vrednosti doprinosa za svaki analizirani parametar u sva četiri identifikovana faktora i takođe grafički predstavljeni na Slici P5. Na osnovu PMF modela određena su četiri glavna faktora, odnosno izvora zagađenja koji dominiraju u Braničevskom okrugu. Za razliku od PCA i HCA, faktorizacija pozitivne matrice je prvobitna dva faktora, razdvojila na četiri. U faktoru 1 prisutan je samo Ni i njegov doprinos iznosi 80%. Poznato je da se Ni oslobađa



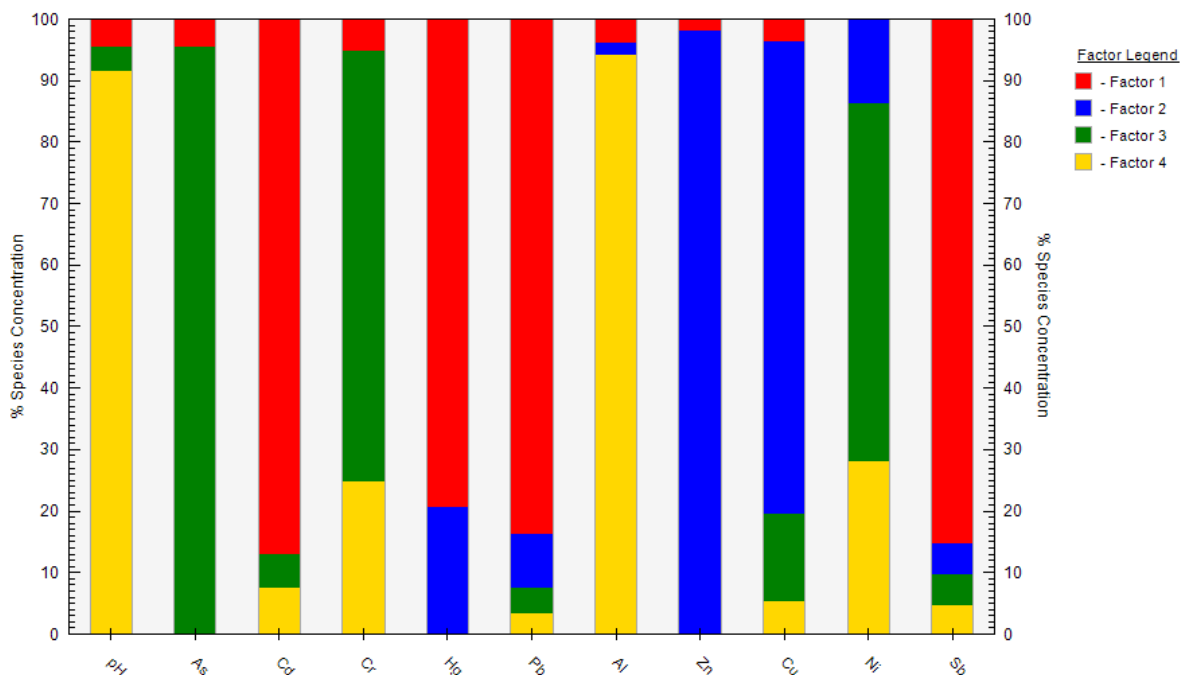
tokom sagorevanja uglja ili obrade metala (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), pa je ovo najverovatnije poreklo Ni na ispitivanom području. Toksični elementi Zn, Pb, Mn, Cu, Co i B ali i  $C_{org}$  su najveći doprinos pokazali u faktoru 2. Velike količine Cu mogu dospeti u zemljište poreklom iz rudnika, a upravo se u blizini mesta istraživanja nalazi rudnik Cu u Majdanpeku (Culicov et al., 2021). Takođe, poznato je da se velike količine Pb ispuštaju putem sagorevanja goriva i emisija iz saobraćaja (Rodríguez Martin et al., 2006; Li et al., 2019). Jedan od mogućih izvora B jeste kanalizacija (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), pa se stoga faktor 2 može smatrati kombinacijom više izvora antropogenog zagađenja i to: rudarskih aktivnosti, emisija iz saobraćaja i kanalizacionog otpada. Faktor 3 je objašnjen sa dva toksična elementa i to sa As i Cd. Ova dva elementa usko su povezana sa intenzivnom poljoprivrednom koja se odvija na ovom prostoru jer se veliki procenat stanovništva bavi poljoprivrednom. Upotreba različitih pesticida, hemijskih đubriva i drugih agrohemijskih dovodi do obogaćivanja zemljišta ovim toksičnim elementima (Cai et al., 2019; Jiang et al., 2019). Samo Mo i pH su svrstani u faktor 4 i oni takođe potiču iz antropogenih izvora. Visoke koncentracije Mo mogu biti poreklom iz industrijskog zagađenja, kao što je atmosfersko taloženje letećeg pepela i ostataka sagorevanja uglja (industrijsko zagađenje iz obližnjih elektrana i rudnika lignita). Na osnovu ovoga se može zaključiti da antropogeni izvori zagađenja dominiraju iako postoji procenat toksičnih elemenata koji je prirodnog porekla. Najveći uticaj na zagađenje ima industrija, saobraćaj i naravno poljoprivreda.



**Slika 34.** Grafički prikaz doprinosa četiri faktora identifikovana u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu

### 5.3.2. Faktorizacija pozitivne matrice koncentracija toksičnih elemenata u ispitivanom industrijskom zemljištu

Na osnovu PMF modela, identifikovana su četiri faktora koji objašnjavaju izvore toksičnih elemenata u zemljištu u industrijskom zemljištu grada Sombora. Rezultati PMF-a za tri sloja zemljišta prikazani su na Slici 35. Faktor 1 uključuje Cd, Hg, Pb i Sb. Najveće stope doprinosa faktoru 1 bile su za Cd (86,9%), zatim Sb (85,1%), Pb (83,7%) i Hg (79,3%). Srednji sadržaji ovih elemenata u zemljištu bili su mnogo veći od referentne vrednosti, što ukazuje da je faktor 1 bio pod jakim uticajem antropogenih aktivnosti reciklaže. Neke studije su pokazale značajno veće koncentracije ovih elemenata u zemljištu koje okružuje ovaj tip industrije (X. Gao et al., 2023; Kumar et al., 2022). Dakle, faktor 1 je izveden iz industrijskih aktivnosti zasnovanih na reciklaži. U faktoru 2 dominirali su Zn i Cu, sa doprinosima od 98,2% i 76,6%, respektivno. Povećane koncentracije Zn i Cu sugerišu da je zagađenje prouzrokovano ljudskim aktivnostima vezanim za rad same fabrike (X. Gao et al., 2023; Zhang et al., 2018). Faktor 2 se može tumačiti kao mešavina antropogenih izvora, a koje uključuju aktivnosti koje nisu reciklaža na proučavanom zemljištu. PMF analiza je pokazala da faktor 3 sadrži As (95,6%), Cr (70,1%) i Ni (58,3%). Pedogeneza matičnog materijala može rezultirati akumulacijom Cr i Ni (H. Liu et al., 2021; Y. Zhou et al., 2022). Pored toga, As je prisutan u matičnom materijalu i može se smatrati indikatorom prirodnog porekla (Shi et al., 2022). Prosečan sadržaj Cr i Ni bio je ispod njihovih referentnih vrednosti. Uprkos tome što je srednji sadržaj As veći od referentne vrednosti, elementi faktora 3 su možda bili izvedeni iz prirodnih izvora. Nekoliko studija je takođe potvrdilo da su osnovni materijali koji formiraju zemljište bili glavni izvori As, Cr i Ni (G. Liu et al., 2014; Zhang et al., 2018). Shodno tome, faktor 3 se može smatrati prirodnim izvorom matičnog materijala zemljišta. Faktor 4 je uglavnom bio opterećen sa pH (91,5%) i Al (94,3%). Može se smatrati da vrednost pH nešto iznad sedam potiče od nanošenja peska i drugog zemljišnog materijala, kao i površinskog oticanja. Usled različitih procesa na proučavanom području, sloj materijala, posebno peska, bio je nanesen na zemljište. Dakle, faktor 4 se može smatrati površinskim oticanjem i nanošenjem materijala. Doprinosi analiziranih parametara u industrijskom zemljištu grada Sombora za četiri identifikovana faktora za tri sloja zemljišta prikazani su u Tabeli P3. i grafički ilustrovani na Slici P9.



Slika 35. Identifikacija izvora zagađenja u tri sloja ispitivanog industrijskog zemljišta



### *Prvi sloj zemljišta*

S obzirom na prirodu procesa koji se odigravao u fabrici za reciklažu olovnih baterija, deset toksičnih elemenata zajedno sa pH vrednošću je analizirano u tri sloja zemljišta. U Tabeli 18. prikazani su doprinosi analiziranih parametara za sva četiri faktora u prvom sloju zemljišta. Može se zaključiti da je raspored elemenata po faktorima za prvi sloj identičan kao za sva tri sloja zajedno samo se razlikuju procenti učešća svakog elementa u svakom pojedinačnom faktoru. Faktor 1 uključivao je Cd, Hg, Pb i Sb sa sledećim stopama doprinosa 92,3%, 94,9%, 91,9% i 88,9%, respektivno. U faktoru 2 nalazili su se Zn i Cu sa stopama od 80% i 65,7%. Toksični elementi prirodnog porekla svrstani su u faktor tri i to As, Cr i Ni, dok su se Al i pH vrednost posebno izdvojili u faktoru 4. U skladu sa prethodnim zaključcima faktor 1 potiče od reciklažnih aktivnosti, faktor 2 takođe od antropogenih aktivnosti povezanih sa radom fabrike, faktor 3 je prirodnog porekla, a faktor 4 predstavlja površinsko oticanje i nanošenje materijala. Identifikacija izvora zagađenja u prvom sloju ispitivanog industrijskog zemljišta prikazana je na Slici P6.

### *Drugi sloj zemljišta*

U Tabeli 18. prikazani su udeli analiziranih parametara za sva četiri faktora u drugom sloju zemljišta. Raspored elemenata po faktorima je skoro identičan kao za sva tri sloja zemljišta, sa izuzetkom Ni koji u drugom sloju pripada više faktoru 4 sa udelom od 56,6%. Ni takođe ima doprinos i u faktoru 3 ali u znatno manjoj meri od 36,3%. Raspored elemenata u prvom faktoru je identičan kao u prethodnim slučajevima, ali u drugom sloju Cd, Hg, Pb i Sb imaju znatno manji doprinos faktoru 1. Drugi faktor objašnjava poreklo Zn i Cu, pri čemu doprinos Zn u drugom sloju dostiže čak 100%. U faktoru 3, koji predstavlja prirodno poreklo najviše figurišu As, Cr i gorepomenuti Ni, pri čemu su vrednosti doprinosa za As i Cr veće nego u prvom sloju. Faktor 4 postaje dominantan u drugom sloju sa udelima Al i pH od 97,7% i 96,4%, respektivno. Iako se Ni izdvaja delimično u faktoru 4, može se smatrati da je poreklo toksičnih elemenata ostalo nepromenjeno. Identifikacija izvora zagađenja u drugom sloju ispitivanog industrijskog zemljišta prikazana je na Slici P7.

### *Treći sloj zemljišta*

Zajedno sa doprinosima toksičnih elemenata u svakom pojedinačnom faktoru prvog i drugog sloja i rezultati za treći sloj prikazani su u Tabeli 18. Identično kod drugog sloja, raspored toksičnih elemenata po faktorima je isti, sa izuzetkom Ni koji ovoga puta najveći udeo ima u faktoru 2. U faktoru 1 smešteni su Cd, Hg, Pb i Sb pri čemu su njihovi doprinosi manji od doprinosa koji ovi elementi imaju u prethodna dva sloja. Poreklo Zn i Cu definisano je faktorom 2 i kao i u slučaju elementa faktora 1, njihovi doprinosi su znatno manji u odnosu na doprinose koje imaju u prva dva sloja. Faktor 3 se izdvaja kao izuzetak jer u njemu figurišu As i Cr, pri čemu se Ni sada javlja u faktoru 2 u udelu od 53,8%. Kao i u prethodnim slučajevima Al i pH vrednost se u procentima od 78% i 80,1% izdvajaju u faktoru 4. I u ovom slučaju objašnjenja za faktore ostaju identična kao za prva dva sloja. Identifikacija izvora zagađenja u trećem sloju ispitivanog industrijskog zemljišta prikazana je na Slici P8.

Za faktore 1 i 2, udeli doprinosa toksičnih elemenata opadaju sa dubinom, osim za Zn, koji je imao najveći doprinos u faktoru 2 u drugom sloju zemljišta. Ovo ukazuje na postojanje sličnih izvora zagađenja za ove metale. Utvrđeno je da prva dva faktora potiču od antropogenih aktivnosti povezanih sa fabričkom proizvodnjom, što je ovim i potvrđeno. Sva tri sloja imaju veoma sličan raspored toksičnih elemenata po faktorima kao zajednički sloj zemljišta, osim Ni, koji prevladuje u faktoru 4 i faktoru 2 u drugom i trećem sloju, respektivno.

**Tabela 18.** Udeo svih parametara u četiri identifikovana faktora u tri sloja ispitivanog industrijskog zemljišta

	Prvi sloj				Drugi sloj				Treći sloj			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
pH	2,3	8,3	18,2	71,2	3,6	0	0	96,4	4,5	0	15,4	80,1
As	8,6	0	91,4	0	2,1	0	97,9	0	3,2	0	96,8	0
Cd	92,3	3,0	0	4,7	77,7	0	17,8	4,5	58,2	35,8	5,9	0
Cr	10,6	0	70,5	18,9	0	3,6	78,9	17,4	0	29,5	70,1	0,43
Hg	94,9	0	0,96	4,2	77,0	22,5	0,51	0	66,7	12,3	5,4	15,7
Pb	91,9	2,7	3,4	2,0	80,4	8,0	6,0	5,6	69,6	13,9	0	16,6
Al	0	14,7	0	85,3	0	2,3	0	97,7	0	0	22,0	78,0
Zn	19,7	80,0	0	0,34	0	100	0	0	18,9	70,9	4,6	5,6
Cu	18,0	65,7	16,3	0	11,8	53,0	5,0	30,1	16,7	49,1	0	34,2
Ni	0	18,8	71,5	9,7	0,68	6,4	36,3	56,6	0	53,8	19,5	26,7
Sb	88,9	1,4	9,7	0	86,0	0	0	14,0	77,7	0	0	22,3

## 5.4. RIZIK OD TOKSIČNIH ELEMENATA U ZEMLJIŠTU

### 5.4.1. Ekološki status ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

#### 5.4.1.1. Faktor obogaćenja

Za identifikaciju antropogenog uticaja na sadržaj toksičnih elemenata, neophodno je da se odredi referentni element litogenog porekla, koji se odlikuje malom varijabilnosti na području proučavanja (Mazurek et al., 2017). U cilju normalizacije koncentracija toksičnih elemenata u uzorcima zemljišta, Mn je korišćen kao referentni element. Nivo kontaminacije zemljišta je klasifikovan u nekoliko različitih kategorija (Jiang et al., 2019; Monged et al., 2020). Rezultati koji se odnose na obogaćivanje zemljišta (EF) za 10 toksičnih elemenata prikazani su u Tabeli 19. Srednja vrednost EF za As, B, Cr, Cu, Ni i Zn bila je niža od jedan, što ukazuje na takozvano neobogaćenje zemljišta ovim toksičnim elementima. Uzorci zemljišta na istraživanom području su pokazali nešto veće srednje vrednosti EF za Pb ali bez obogaćivanja zemljišta, pri čemu je bilo primećeno umereno obogaćenje Cd ( $2 < EF < 5$ ), i značajno obogaćivanje zemljišta Mo ( $5 < EF < 20$ ). Srednji EF dobijeni za Cd i Mo odražavaju efekte spoljašnjih izvora, što sugerise da na njihovu distribuciju u površinskom sloju zemljišta utiču ljudske aktivnosti. Prema maksimalnim vrednostima EF, uzorci zemljišta su pokazali umereno obogaćenje B (2,18), dok je značajno obogaćenje zabeleženo za Pb (5,43), As (7,38), Cd (15,5) i Cu (17,8), a veoma visoko obogaćenje za Mo (21,4). Antropogene aktivnosti su verovatno bile glavni izvor ovih toksičnih elemenata. Potencijalni izvori odgovorni za povišene koncentracije Mo mogu biti kanalizacioni mulj i mulj namenjen za nanošenje ili atmosfersko taloženje letećeg pepela i ostataka sagorevanja uglja (industrijsko zagađenje iz obližnjih elektrana i rudnika lignita). Dostupnost Mo može biti povećana alkalnom reakcijom letećeg pepela (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Visoke vrednosti EF dobijene za Cd i As odražavaju uticaj nepravilnih distribucija izvora zagađenja. Veće vrednosti EF za Cd, Cu, As verovatno su povezane sa poljoprivrednom praksom, jer se veći procenat stanovništva (oko 50 % opštine Žabari) bavi poljoprivredom (stočarstvo, ratarstvo, voćarstvo, vinogradarstvo). Dugotrajni pesticidi, hemijska đubriva i mulj na obradivim površinama na kraju kontaminiraju zemljište As, Cu i Cd (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Cai et al., 2019; Jiang et al., 2019). Takođe, određene industrijske aktivnosti (rudnički otpad, prerada metala, sagorevanje uglja) predstavljaju značajne antropogene izvore ovih toksičnih elemenata (Rajaković et al., 2013). Osim toga, Cu je indikator primene stočnog stajnjaka i poljoprivrednih aktivnosti (Jiang et al., 2019), a visoko obogaćenje Cu može se naći u površinskim slojevima zemljišta u blizini rudarskih područja (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Pretpostavlja se da izvor Cu u blizini mesta uzorkovanja u istočnom delu okruga može biti rezultat ispuštanja efluenta iz obližnjeg rudnika bakra Majdanpek

(Culicov et al., 2021). Umereno obogaćivanje zemljišta Pb može se pripisati antropogenom uticaju, kao što je sagorevanje fosilnih goriva i emisija iz saobraćaja (olovni benzin i izduvni gasovi), posebno u blizini autoputa i regionalnih puteva (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Rodríguez Martín et al., 2006; Li et al., 2019).

**Tabela 19.** Faktor obogaćenja toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu

EF	As	B	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
EFmean	0,70	0,96	3,66	0,05	0,70	1,00	6,45	0,44	1,89	0,49
EFstdev	0,71	0,26	2,15	0,02	1,30	0,00	3,39	0,35	0,80	0,19
EFmax	7,38	2,18	15,5	0,11	17,8	1,00	21,4	1,73	5,43	1,22
EFmin	0,03	0,39	0,10	0,00	0,70	1,00	1,14	0,01	0,54	0,17

#### 5.4.1.2. Indeks geoakumulacije

Drugi metod koji je primenjen za kontrolu kvaliteta zemljišta i razlikovanje nivoa kontaminacije toksičnim elementima je indeks geoakumulacije ( $I_{geo}$ ). Kao što je prikazano u Tabeli 20, srednje  $I_{geo}$  vrednosti Pb i Cd ukazuju na umereno zagađenje zemljišta, a srednja vrednost za Mo je naveća i iznosi 2,65. To ukazuje na umereno do jako zagađenje Mo. Srednje  $I_{geo}$  vrednosti As, Cr, Cu, Ni i Zn bile su ispod 0, što sugeriše da većina uzoraka zemljišta u Braničevskom okrugu nije bila zagađena ovim toksičnim elementima. Maksimalne  $I_{geo}$  vrednosti za As (3,38), Cu (3,77), Mo (3,99) i Pb (3,06) klasifikuju zemljište kao jako zagađeno, dok su u pogledu Cd (4,27) neki uzorci zemljišta „jako do izuzetno zagađeni“. Zbog toga je veća količina As, Cu, Mo, Pb, Cd i njihova akumulacija u zemljištu najverovatnije povezana sa antropogenim izvorima. Iako je maksimalna  $I_{geo}$  vrednost za Mn (2,10) ukazivala na umereno zagađenje, Mn se ne smatra zagađujućim toksičnim elementom u zemljištu i obično se akumulira u površinskim slojevima zemljišta. U slučaju B i Ni, zemljišta su bila umereno zagađena ( $1 < I_{geo} < 2$ ), što ukazuje da se njihova akumulacija u zemljištu može izvesti i iz prirodnih i iz antropogenih izvora. Iako je B u mikronutrijent u nedostataku u većini zemljišta, značajni antropogeni izvori ovog toksičnog elementa mogu biti kanalizacioni mulj i leteći pepeo. Povećan sadržaj Ni u zemljištu se obično može pripisati određenim poljoprivrednim đubrivima i muljevima i često se oslobađa tokom sagorevanja uglja ili obrade metala (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

**Tabela 20.** Indeks geoakumulacije toksičnih elemenata ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

$I_{geo}$	As	B	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
$I_{geo}$ mean	-0,83	0,09	1,71	-4,40	-0,71	0,20	2,65	-1,31	1,02	-0,94
$I_{geo}$ stdev	1,41	0,41	1,49	1,23	0,80	0,47	0,73	1,01	0,60	0,53
$I_{geo}$ max	3,38	1,29	4,27	-2,07	3,77	2,10	3,99	1,37	3,06	0,68
$I_{geo}$ min	-4,17	-1,33	-3,02	-10,4	-2,69	-1,33	0,53	-7,46	-0,98	-2,54

#### 5.4.1.3. Faktor kontaminacije

Za definisanje stepena zagađenja i detektovanje povišenih nivoa toksičnih elemenata u odnosu na referentne vrednosti korišćen je faktor kontaminacije (CF). Vrednosti CF odabranih toksičnih elemenata su bile u sledećim opsezima: As (0,08–15,6), B (0,60–3,66), Cd (0,19–28,9), Cr (0,00–0,36), Cu (0,23–20,5), Mn (0,60–6,44), Mo (2,17–23,8), Ni (0,01–3,87), Pb (0,76–12,5) i Zn (0,26–2,40). Ove vrednosti ukazuju na nizak do veoma visok nivo kontaminacije zemljišta. Na osnovu srednjih vrednosti CF prikazanih u Tabeli 21, toksični elementi su pratili sledeći rastući redosled: Cr < Ni < Zn < Cu < As < B < Mn < Pb < Cd < Mo. Srednje vrednosti CF odabranih toksičnih elemenata sugerisale su nisku kontaminaciju Cr, Ni, Zn, umerenu kontaminaciju B, As, Cu, Mn, praćenu značajnom kontaminacijom Pb, i veoma visokom kontaminacijom Cd i Mo. Na osnovu rezultata CF, opšte zapažanje je da je Mo jedan od prioriternih toksičnih elemenata u analiziranom poljoprivrednom

zemljištu. Jedino je maksimalna koncentracija Cr bila ispod vrednosti jedan, što ukazuje na nisku kontaminaciju ovim toksičnim elementom. Maksimalna koncentracija Zn pokazala je umerenu kontaminaciju zemljišta, dok su te vrednosti za B i Ni ukazivale na značajnu kontaminaciju. U slučaju svih ostalih elemenata maksimalne koncentracije su premašile vrednost šest, pokazujući veoma visoku kontaminaciju na datim mestima.

#### 5.4.1.4. Indeks opterećenja zagađenjem

Indeks opterećenja zagađenjem, PLI, izračunat je na osnovu faktora kontaminacije deset odabranih toksičnih elemenata. Izmerene PLI vrednosti su se kretale od 0,24 do 3,67, dok je srednja vrednost iznosila 1,37. Na osnovu srednje vrednosti PLI indeksa može se zaključiti da postoji umereno zagađenje ispitivanog poljoprivrednog zemljišta. Maksimalna vrednost PLI od 3,76 izmerena je u zapadnom delu okruga u uzorku 68 i na tom području zemljište je okarakterisano kao jako zagađeno. Generalno, povećane vrednosti PLI primećene su u zapadnim (uzorci 68, 69, 80, 175) i južnim delovima okruga (uzorci 5, 6, 12). Rezultati sveobuhvatne procene zagađenja korišćenjem indeksa opterećenja zagađenjem (PLI) su istakli da je 21,5 %, 67,5 % i 11 % mesta uzorkovanja imalo nezagađene, umereno i jako zagađene nivoe, respektivno. Stoga se može zaključiti da je većina uzoraka zemljišta klasifikovana kao umereno zagađena. Vrednosti PLI indeksa za 200 uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta prikazani su u Tabeli P5.

**Tabela 21.** Faktor kontaminacije i indeks opterećenja zagađenjem toksičnih elemenata ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

CF	CF <sub>As</sub>	CF <sub>B</sub>	CF <sub>Cd</sub>	CF <sub>Cr</sub>	CF <sub>Cu</sub>	CF <sub>Mn</sub>	CF <sub>Mo</sub>	CF <sub>Ni</sub>	CF <sub>Pb</sub>	CF <sub>Zn</sub>	PLI
CF mean	1,24	1,65	6,78	0,09	1,16	1,81	10,5	0,77	3,33	0,84	1,37
CF stdev	1,45	0,45	4,41	0,04	1,61	0,66	4,67	0,66	1,69	0,36	–
CF max	15,6	3,66	28,9	0,36	20,5	6,44	23,8	3,87	12,5	2,40	3,67
CF min	0,08	0,60	0,19	0,00	0,23	0,60	2,17	0,01	0,76	0,26	0,24

#### 5.4.2. Procena zdravstvenog rizika ispitivanog industrijskog zemljišta

##### 5.4.2.1. Deterministički model procene zdravstvenog rizika

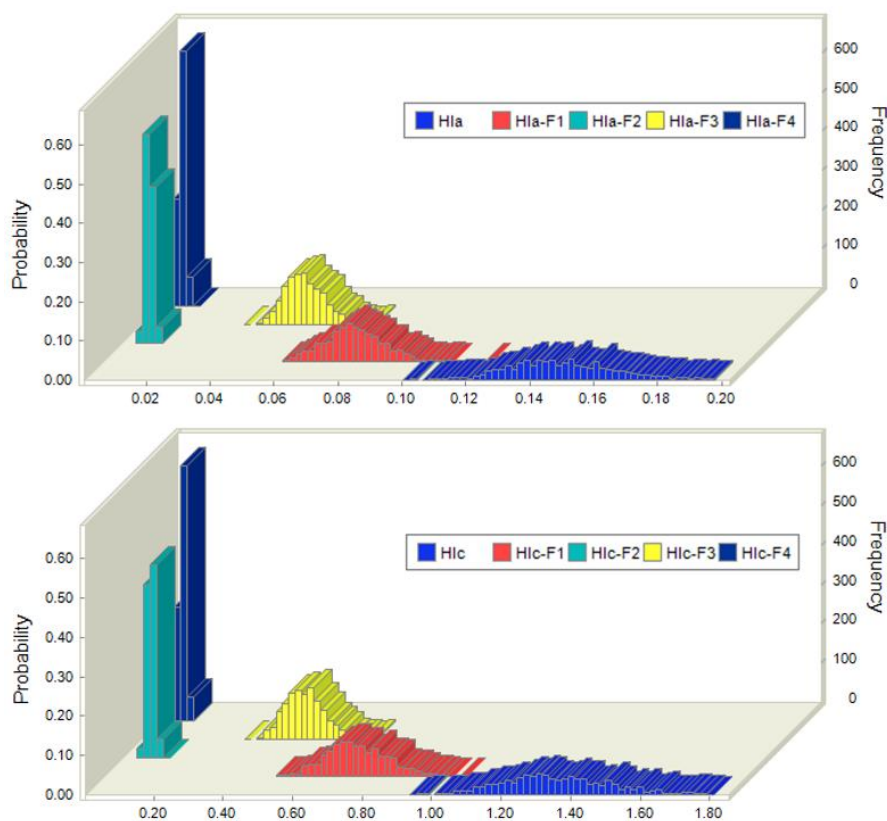
Nekancerogeni i kancerogeni rizici su procenjeni za dve grupe stanovništva, odrasle i decu. Najvažniji put izloženosti bila je ingestija, praćena dermalnim kontaktom i inhalacijom. Druge studije su takođe pokazale da inhalacija ima najmanji efekat na zdravstveni rizik (Shi et al., 2022; Zerizghi et al., 2022). Rezultati determinističkog HRA su kvantifikovani u Tabeli 22. Srednje vrednosti HQ za odrasle i decu bile su ispod granične vrednosti jedan, dok su maksimalne vrednosti za Pb bile veće od 1 za obe grupe. Olovo je imalo najveći uticaj na nekancerogeni rizik u oba slučaja, ali su za decu nekancerogenom riziku takođe doprineli i Cr i As. Što se tiče odraslih, samo jedan uzorak je imao HI vrednost veću od 1, dok su maksimalne i srednje vrednosti HI za decu bile 23,7 i 1,35, respektivno. Ovo ukazuje da su deca patila od većeg nekancerogenog rizika u ovoj oblasti, jer je 26% uzoraka premašilo dozvoljenu granicu. Slični zaključci proizašli su iz procene kancerogenog rizika, gde su deca bila izložena višim vrednostima TCR. Srednje vrednosti CR i TCR za decu i odrasle bile su u opsegu prihvatljivog rizika. Štaviše, 98% i 94% uzoraka se kretalo od  $1 \times 10^{-4}$  do  $1 \times 10^{-6}$  za odrasle i decu, što sugerise da postoje vrlo male mogućnosti za razvitak kancerogenih bolesti i kod odraslih i kod dece. Što se tiče obe grupe, najveći doprinos kancerogenom riziku poticao je od Cd. U skladu sa drugim istraživanjima, ovi rezultati su pokazali da je veća verovatnoća da deca pate od nekancerogenog i kancerogenog rizika, nego odrasli (Yuan et al., 2023; L. Zhou et al., 2022). Vrednosti HI i TCR indeksa za odrasle i decu u svim uzorcima ispitivanog industrijskog zemljišta prikazani su u Tabelama P8. i P9, respektivno.

**Tabela 22.** Rezultati zdravstvenog rizika toksičnih elemenata iz ispitivanog industrijskog zemljišta

Risk	Elem,	Odrasli			Deca		
		Srednja vr,	Min	Max	Srednja vr,	Min	Max
HQ	As	$3,6 \times 10^{-2}$	$9,7 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-1}$	$9,1 \times 10^{-2}$	$8,3 \times 10^{-1}$
	Cd	$4,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-1}$
	Cr	$1,7 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-1}$	$5,4 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-1}$
	Hg	$2,6 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-1}$
	Pb	$8,2 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{+0}$	$7,6 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{+1}$
	Zn	$3,8 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-2}$
	Cu	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-1}$
	Ni	$1,7 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$7,8 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$
	Sb	$2,3 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-1}$
HI	Ukupno	0,15	0,02	2,57	1,35	0,22	23,7
CR	As	$5,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-5}$
	Cd	$6,5 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-4}$
	Cr	$8,5 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-5}$
	Pb	$8,1 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^{-5}$
TCR	Ukupno	$2,13 \times 10^{-5}$	$5,68 \times 10^{-6}$	$2,15 \times 10^{-4}$	$4,87 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-5}$	$4,99 \times 10^{-4}$

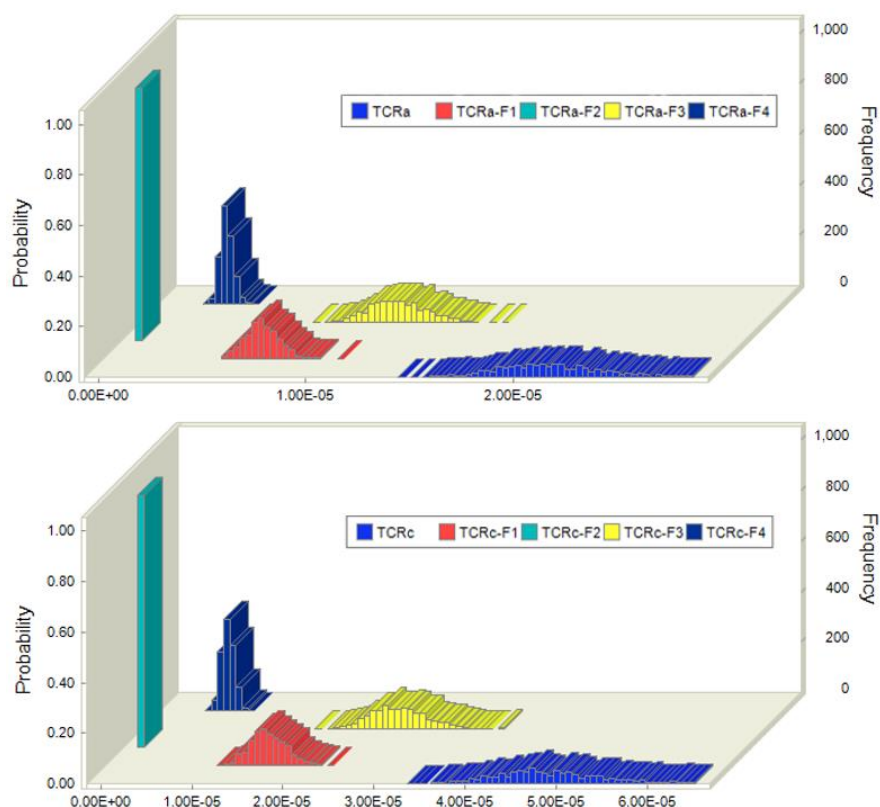
#### 5.4.2.2. Probabilistički model procene zdravstvenog rizika

Monte Karlo simulacija korišćena za probabilističku procenu zdravstvenog rizika i distribucije verovatnoće HI i TCR za odrasle i decu prikazane su na Slici 36. Sve HI vrednosti, kao i srednja vrednost HI za odrasle, bile su ispod granične vrednosti jedan, što ukazuje na nepostojanje opasnosti od nekancerogenog rizika. U poređenju sa odraslima, deca su bila više izložena nekancerogenom riziku, a za njih je vrednost HI premašila prag rizika od jedan na 10-om procentu. Model procene rizika specifičan za izvor zagađenja, takođe je podvrgnut Monte Karlo simulaciji i ti rezultati su prikazani na Slici 36. Ova kombinacija metoda pomaže u proizvodnji realističnijih rezultata rizika koji se mogu pripisati različitim izvorima toksičnih elemenata. Što se tiče nekancerogenog rizika, vrednosti rizika na 95-om procentu, kao i srednje vrednosti HI za sve izvore zagađenja za odrasle i decu su bile ispod granične vrednosti. Monte Karlo simulacija je izdvojila faktor 1 kao primarni uticaj na nekancerogeni rizik. Kao što je pokazala PMF analiza, u faktor 1 svrstani su Pb, Cd, Hg i Sb koji potiču od reciklažnih aktivnosti. Od svih analiziranih toksičnih elemenata, Pb je pokazao najznačajniji doprinos nekancerogenom riziku. Uticaj različitih izvora na nekancerogeni rizik smanjivao se sledećim redosledom: Faktor 1 > Faktor 3 > Faktor 2 > Faktor 4.



**Slika 36.** Distribucija verovatnoće nekancerogenog rizika za odrasle i decu na ispitivanom industrijskom zemljištu

Distribucija verovatnoće determinističkih vrednosti TCR za odrasle i decu prikazane su na Slici 37. Što se tiče kancerogenog rizika, srednje vrednosti TCR za odrasle i decu bile su  $2,15 \times 10^{-5}$  i  $4,91 \times 10^{-5}$ , respektivno. Među obe populacije, vrednosti TCR na 95-om procentu nisu prelazile prag od  $1 \times 10^{-4}$ . Štaviše, sve vrednosti TCR bile su u rasponu od  $1,48 \times 10^{-5}$  do  $2,88 \times 10^{-5}$  za odrasle i  $3,39 \times 10^{-5}$  do  $6,84 \times 10^{-5}$  za decu, što ukazuje na prihvatljiv kancerogeni rizik. Kao i u slučaju nekancerogenog rizika, deca su izloženija većem uticaju kancerogenog rizika. Rezultati procene kancerogenog rizika specifični za izvor zagađenja su takođe prikazani na Slici 35. Oni su pokazali da su najznačajniji uticaj na zdravlje po pitanju razvitka kancerogenih bolesti imali faktori 3 i 1. Srednje vrednosti faktora 3 bile su  $1,18 \times 10^{-5}$  i  $2,66 \times 10^{-5}$  za odrasle i decu, respektivno, odnosno u okviru prihvatljivih vrednosti. Štaviše, vrednosti rizika na 95-om procentu za faktore 3 i 1 nisu prelazile granicu od  $1 \times 10^{-4}$ . Uzimajući u obzir obe starosne grupe, srednje vrednosti faktora 2 i 4 bile su niže od i unutar prihvatljivog opsega, respektivno. Prema rezultatima Monte Karlo simulacije zdravstvenog rizika, može se zaključiti da i nekancerogeni i kancerogeni rizici imaju sličnu vrstu distribucije, pri čemu se različiti faktori izdvajaju kao dominantni. Analiza osetljivosti (eng. *Sensitivity analysis*) indeksa nekancerogenog i kancerogenog rizika za ispitivano industrijsko zemljište prikazana je na Slici P3. Pokazalo se da na vrednost nekancerogenog i kancerogenog rizika najviše utiče telesna težina (BW), a najmanje stopa inhalacije (InhR). Takođe, značajan uticaj ima i učestalost izlaganja (EF), stopa ingestije (IngR) i faktor adherencije (AF).



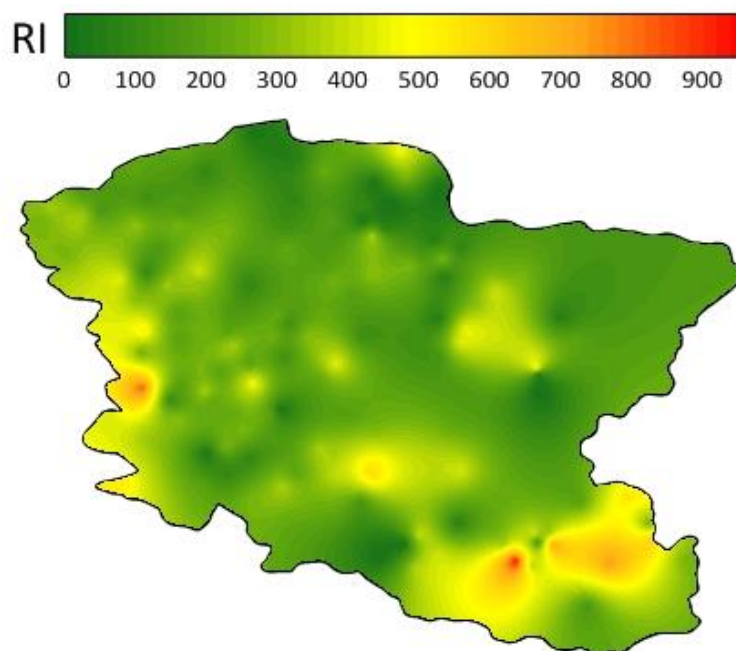
**Slika 37.** Distribucija verovatnoće kancerogenog rizika za odrasle i decu na ispitivanom industrijskom zemljištu

## 5.5. MAPIRANJE RIZIKA I KONCENTRACIJA TOKSIČNIH ELEMENATA

### 5.5.1. Mapiranje ekološkog rizika ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

Procena kvaliteta zemljišta izvršena je kroz potencijalni ekološki rizik usled izloženosti toksičnim elementima iz zemljišta (Hakanson, 1980). Na osnovu kriterijuma zagađenja prema RI indeksu (Radomirović et al., 2020), utvrđen je stepen ekološkog rizika ispitivanog poljoprivrednog zemljišta. Dobijene vrednosti RI za ukupno 200 uzoraka zemljišta su se kretale od 17,6 do 933, pri čemu je srednja vrednost iznosila 243. Ovakvi rezultati ukazuju na umeren ekološki rizik za zemljišni ekosistem. Mapiranje indeksa potencijalnog ekološkog rizika izvršeno je pomoću geografskog informacionog sistema (GIS) i prikazano je na Slici 38. Većina uzoraka na istraživanom području je pokazala nizak do umeren ekološki rizik. Povećane vrednosti RI detektovane su u južnim i zapadnim delovima okruga. Maksimalna vrednost RI (933) izmerena je u uzorku broj 12 u Žagubici što predstavlja veoma visok ekološki rizik ( $RI > 600$ ). Vrednost RI premašila je 600 na jugu Braničevskog okruga u uzorcima 2, 5, 6,7 i 12 i na zapadu u uzorcima 68 i 69. U odnosu na ukupan broj uzoraka samo 3% uzoraka je pokazalo veoma visok ekološki rizik, a 24% značajan ekološki rizik. Najveći broj uzoraka je svrstan u umeren (52%) i nizak ekološki rizik (20%). Na osnovu indeksa potencijalnog ekološkog rizika može se zaključiti da samo 27% uzoraka ima povećan ekološki rizik. Vrednosti RI indeksa za 200 uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta prikazani su u Tabeli P5.





**Slika 38.** Prostorna distribucija indeksa potencijalnog ekološkog rizika uzoraka zemljišta ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

### 5.5.2. Mapiranje zdravstvenog rizika ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

U cilju procene potencijalnih nekancerogenih efekata, izračunati su količnik opasnosti (HQ) za sedam toksičnih elemenata (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) za svaki mogući put izlaganja. Nakon toga se ukupni potencijalni nekancerogeni efekti koji potiču od različitih izvora zagađenja sabiraju i izražavaju kao indeks opasnosti (HI) (USEPA 1989; Mohammadi et al., 2019). Sprovedena procena nekancerogenog rizika ispitivanog zemljišta Braničevskog okruga prikazana je u Tabeli 23. preko srednjih vrednosti HQ i HI indeksa. Rezultati su prikazani za tri puta izlaganja za obe populacije (odrasli i deca), pri čemu su srednje vrednosti HQ indeksa date za svaki toksični element posebno. Može se primetiti da su ispitivani toksični elementi imali vrlo sličan nekancerogeni uticaj na odrasle i decu. Nekancerogeni rizici izazvani ingestijom i dermalnim kontaktom toksičnih elemenata bili su veći u odnosu na vrednosti dobijene za inhalaciju. Ovakav zaključak je bio očekivan, s obzirom na činjenicu da je inhalacija put izlaganja koji ima najmanji doprinos riziku (Pecina et al., 2021; J. Wang et al., 2019). Najveće srednje vrednosti HQ su dobijene za As (ingestija) i Cr (inhalacija i dermalni kontakt), što sugerše da As može potencijalno doprineti mogućim zdravstvenim efektima usled ingestije, a Cr usled ihalacije i dermalnog kontakta. Najniže srednje vrednosti HQ za sva tri puta izlaganja dobijene su za Zn. I povrh svega navedenog, vrednosti HQ i HI su bile ispod granične vrednosti jedan i za odrasle i za decu, što pokazuje da su nekancerogeni rizici za sva tri puta izlaganja bili vrlo mali. Kod dece je uočeno postojanje jačeg nekancerogenog efekta, s obzirom da su srednje vrednosti HI za sva tri puta izlaganja bile veće u odnosu na vrednosti za odrasle. Zbog svojih specifičnih karakteristika (starosta dob, telesna težina, itd.) deca su podložnija štetnim uticajima na zdravlje, što u njihovom slučaju može rezultirati potencijalnim nekancerogenim rizicima. Srednja vrednost ukupnog indeksa opasnosti (za svaki put izlaganja i svaki ispitivani toksični element) bila je ispod granične vrednosti za odrasle i decu i iznosila je 0,077 i 0,55, respektivno. Na osnovu svega navedenog, zaključuje se da postoji zanemarljiv nekancerogeni rizik na zdravlje za obe ispitivane populacije jer su vrednosti nekancerogenih indeksa bile ispod granične vrednosti (HQ, HI < 1). Vrednosti HI indeksa za odrasle i decu u uzorcima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta prikazane su u Tabeli P6.



**Tabela 23.** Vrednosti nekancerogenih indeksa uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta za odrasle i decu za sva tri puta izlaganja

Elementi	Putevi izlaganja					
	HQ-ingestija		HQ-inhalacija		HQ-dermalni kontakt	
	odrasli	deca	odrasli	deca	odrasli	deca
As	$2,73 \times 10^{-2}$	$2,54 \times 10^{-1}$	$7,33 \times 10^{-12}$	$2,28 \times 10^{-11}$	$2,65 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-3}$
Cd	$8,36 \times 10^{-4}$	$7,80 \times 10^{-3}$	$9,22 \times 10^{-12}$	$2,87 \times 10^{-11}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-3}$
Cr	$3,64 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-2}$	$4,21 \times 10^{-11}$	$1,31 \times 10^{-10}$	$7,26 \times 10^{-3}$	$4,76 \times 10^{-3}$
Cu	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-12}$	$3,79 \times 10^{-12}$	$1,48 \times 10^{-4}$	$9,68 \times 10^{-5}$
Ni	$2,47 \times 10^{-3}$	$2,31 \times 10^{-2}$	$2,65 \times 10^{-13}$	$8,24 \times 10^{-13}$	$3,66 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$
Pb	$2,22 \times 10^{-2}$	$2,07 \times 10^{-1}$	$2,43 \times 10^{-12}$	$7,56 \times 10^{-12}$	$5,89 \times 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-3}$
Zn	$2,57 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-14}$	$8,82 \times 10^{-14}$	$5,13 \times 10^{-5}$	$3,36 \times 10^{-5}$
HI	$5,77 \times 10^{-2}$	0,539	$6,26 \times 10^{-11}$	$1,95 \times 10^{-10}$	$1,97 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-2}$

Zbog toksičnosti i štetnih efekata na ljudsko zdravlje, dugotrajno izlaganje malim količinama toksičnih elemenata može potencijalno povećati rizik od mnogih vrsta raka. Stoga, je izvršena procena kancerogenog rizika na osnovu dostupnih faktora nagiba za kancerogenost za svaki toksični element. Od 10 ispitivanih toksičnih elemenata, As, Cd, Cr i Pb se smatraju potencijalno kancerogenim i upravo su za njih izračunati indeksi kancerogenog rizika CR i TCR. Srednje vrednosti CR za četiri odabrana toksična elementa i srednje vrednosti TCR za odrasle i decu prikazane su u Tabeli 24. Doprinos puteva izlaganja kancerogenom riziku od toksičnih elemenata, određen na osnovu srednjih vrednosti kancerogenog rizika, imao je sledeći redosled: ingestija > dermalni kontakt > inhalacija. Kao i u slučaju nekancerogenog rizika najveća opasnost postoji usled ingestije čestica zemljišta. Srednje vrednosti CR za sva četiri toksična elementa bile su veće od  $1 \times 10^{-6}$ , što sugerise nepostojanje kancerogenog rizika od svakog pojedinačnog elementa za sva tri puta izlaganja. Takođe, ni srednje vrednosti ukupnog TCR indeksa nisu bile ispod granične vrednosti  $1 \times 10^{-6}$ , osim u slučaju vrednosti TCR-ingestija za decu koji je iznosio  $1,47 \times 10^{-5}$ . Međutim, ova vrednost i dalje ne predstavlja kancerogenu opasnost jer se nalazi u prihvatljivom opsegu rizika (od  $1 \times 10^{-6}$  do  $1 \times 10^{-4}$ ). Može se zaključiti da ne postoji povećan kancerogeni rizik usled izlaganja odraslih i dece poljoprivrednom zemljištu Braničevskog okruga. Vrednosti TCR indeksa za odrasle i decu u uzorcima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta prikazane su u Tabeli P7.

**Tabela 24.** Vrednosti kancerogenih indeksa uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta za odrasle i decu za sva tri puta izlaganja

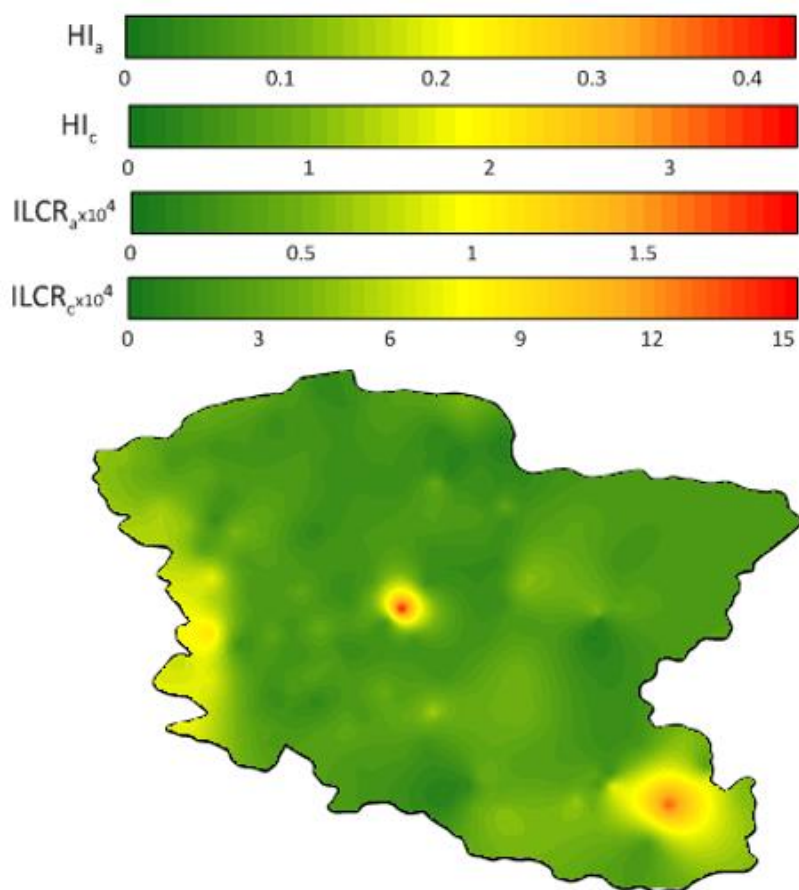
Elementi	Putevi izlaganja					
	CR-ingestija		CR-inhalacija		CR-dermalni kontakt	
	odrasli	deca	odrasli	deca	odrasli	deca
As	$4,20 \times 10^{-6}$	$9,81 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^{-18}$	$1,03 \times 10^{-18}$	$4,09 \times 10^{-7}$	$6,70 \times 10^{-8}$
Cd	–	–	$1,99 \times 10^{-16}$	$1,55 \times 10^{-16}$	–	–
Cr	$1,87 \times 10^{-6}$	$4,37 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-14}$	$1,35 \times 10^{-14}$	$2,99 \times 10^{-6}$	$4,89 \times 10^{-7}$
Pb	$2,26 \times 10^{-7}$	$5,27 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-16}$	$9,58 \times 10^{-17}$	–	–
TCR	$6,30 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-14}$	$1,37 \times 10^{-14}$	$3,40 \times 10^{-6}$	$5,56 \times 10^{-7}$

Kako bi se bolje razumeo procenjeni zdravstveni rizik izvršeno je geoprostorno mapiranje rezultata nekancerogenog i kancerogenog rizika koje je prikazano na Slici 39. Najveće vrednosti ukupnog indeksa opasnosti i za odrasle (HIIa) i za decu (HIIc) dobijene su na dve lokacije i to u uzorcima broj 44 (HIIc= 3,47; HIIa= 0,42) i broj 6 (HIIc= 2,91; HIIa= 0,37). Ovi rezultati ukazuju na to da nepostoji nekancerogeni rizik za odrasle, jer nijedan uzorak nema vrednost HI veću od jedan. U slučaju dece, samo je 15 uzoraka, od ukupno 200, imalo HI vrednost iznad granice. Spram toga, može se zaključiti da postoji određeni nekancerogeni uticaj na decu ali samo u 7,5% slučajeva. Prostorna

distribucija HI ista je za decu i odrasle tako da se žarišne tačke uzoraka 44 i 6 poklapaju. Ove visoke vrednosti HI indeksa uočene su u južnom delu (uzorci 5, 12) i zapadnom delu okruga (uzorci 66-69, 80-82, 175).

Mapa kancerogenog rizika poklapa se sa prostornom distribucijom HI indeksa, pa je i distribucija TCR indeksa prikazana na Slici 37. Geoprostorno mapiranje otkrilo je da su najveće vrednosti TCR i za decu i za odrasle, lokalizovane u centralnom delu okruga, u uzorku 44. Maksimalna vrednost ukupnog kancerogenog rizika za decu ( $TCR = 1,29 \times 10^{-4}$ ) bila je iznad prihvatljivog opsega ( $> 1 \times 10^{-4}$ ). Ova vrednost ukazuje na postojanje kancerogenog rizika za decu koji je detektovan u uzorku 44, ali s obzirom da je ovo jedina vrednost koja je premašila dozvoljenu granicu, može se smatrati da na celom ispitivanom području ne postoji opasnost od razvitka kancerogenih bolesti za decu. Što se tiče odraslih, maksimalna vrednost je iznosila  $6,28 \times 10^{-5}$ , što svakako spada u prihvatljiv kancerogeni rizik ( $1 \times 10^{-6}$  do  $1 \times 10^{-4}$ ). Opšte zapažanje je da je oko 99,5% uzoraka zemljišta imalo TCR vrednosti unutar zanemarljivog ( $< 1 \times 10^{-6}$ ) i/ili prihvatljivog opsega ( $1 \times 10^{-6}$  do  $1 \times 10^{-4}$ ), a samo 0,5% uzoraka zemljišta je pokazalo mogući rizik od štetnih efekata na zdravlje ( $> 1 \times 10^{-4}$ ).

Može se zaključiti da je najveći deo uzoraka ispitivanog poljoprivrednog zemljišta klasifikovan sa izuzetno niskim nekancerogenim i kancerogenim rizikom. Samo se dve tačke izdvajaju kao mesta sa povećanim HI i TCR indeksima. I pored toga, može se reći da je ukupan zdravstveni rizik u okviru dozvoljenih vrednosti za obe populacije.

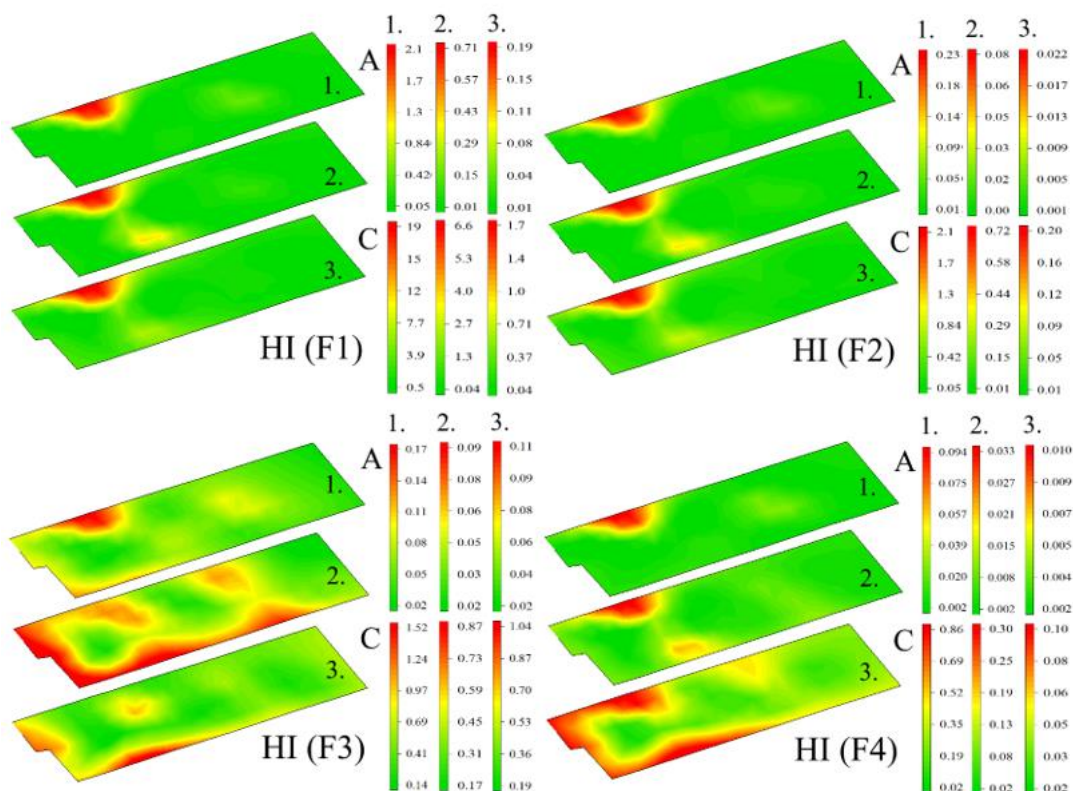


**Slika 39.** Prostorna distribucija nekancerogenog i kancerogenog rizika ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

### 5.5.3. Mapiranje zdravstvenog rizika ispitivanog industrijskog zemljišta od specifičnih izvora zagađenja

Procena zdravstvenog rizika specifična za izvor zagađenja izvršena je kombinovanjem PMF modela i determinističke procene zdravstvenog rizika. Za bolju reprezentaciju HI i TCR indeksa specifičnih za izvor, napravljena je prostorna distribucija faktora koji doprinose zdravstvenom riziku u tri sloja zemljišta. Kombinacijom GIS-a sa rezultatima rizika stiče se bolji uvid i lociraju se mesta na ispitivanom području koja navise doprinose zdravstvenom riziku i predstavljaju najveću opasnost za odrasle i decu. U slučaju i nekancerogenog i kancerogenog rizika, odrasli i deca su imali sličnu prostornu distribuciju.

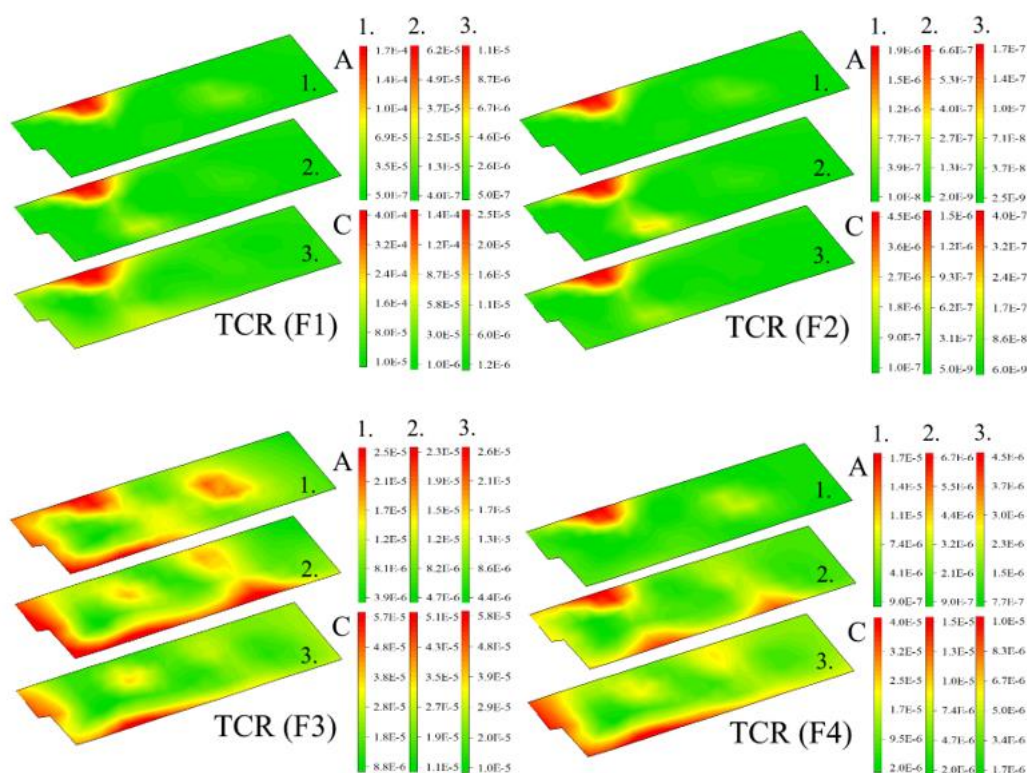
Na Slici 40. prikazani su doprinosi četiri identifikovana faktora nekancerogenom riziku koji su predstavljeni preko prostorne distribucije za tri sloja zemljišta. Glavno žarište za sva tri sloja zemljišta nalazilo se na prostoru dela za odlaganje. Ostala manje kritična žarišta su se nalazila u delovima za demontažu baterija i bazenima za tehničke i procesne vode, kao i u delu na kome se odvijala dekompozicija otpada. Prostorni obrasci faktora 1, 2 i 4 u prvom i drugom sloju i faktora 1 i 2 u trećem sloju su skoro identični. Vrednost HI za odrasle je premašila vrednost jedan samo u prvom sloju zemljišta za faktor 1. Jedino je za faktor 1 u drugom sloju izmerena maksimalna vrednost HI za odrasle blizu granične vrednosti jedan, dok je u svim drugim slučajevima maksimalna vrednost HI bila daleko ispod granice ukazujući da je na tim mestima zanemarljiv nekancerogeni rizik za odrasle. Međutim, deca su bila sklonija nekancerogenom riziku zbog povećanih vrednosti HI u prvom sloju za faktore 1, 2 i 3, u drugom sloju za faktor 1, a u trećem sloju za faktor 1 i faktor 3. Vrednosti nekancerogenog rizika opadale su sa povećanjem dubine za sve izvore, a najmanji doprinos u nekancerogenom riziku za obe grupe imao je faktor 4. Može se primetiti da su u odnosu na odrasle deca bila daleko sklonija mogućim nekancerogenim posledicama, jer su samo koncentracije toksičnih elemenata u trećem sloju u faktoru 2 i drugom i trećem sloju u faktoru 4 imale vrednosti daleko ispod jedinice. U svim ostalim slučajevima ta granica je bila premašena.



Slika 40. Prostorna distribucija nekancerogenog rizika ispitivanog industrijskog zemljišta

Prostorna distribucija četiri izvora zagađenja i njihovi doprinosi kancerogenom riziku prikazani su na Slici 41. Područja sa najvećim vrednostima kancerogenog rizika poklopila su se sa rezultatima prostorne distribucije nekancerogenog rizika specifičnog za izvor zagađenja, što pokazuje da određene aktivnosti na reciklažnom mestu mogu imati negativne efekte na zdravlje ljudi. Žarišne tačke smeštene su u delu prostora za odlaganje, gde su prisutne najviše vrednosti TCR indeksa, a zatim i na prostoru za demontažu baterija, prostoru sa bazenima za tehničke i procesne vode, kao i u delu na kome se odvijala dekompozicija otpada. Za odrasle i decu, izračunate vrednosti faktora 3 bile su u prihvatljivom opsegu u sva tri sloja zemljišta. Vrednosti TCR faktora 2 i faktora 4 u svim slojevima zemljišta bile su niže od ili unutar regulatorne granice, dok je samo faktor 1 pokazao vrednosti veće od  $1 \times 10^{-4}$  u prvom sloju za odrasle i u prvom i drugom sloju za decu. Kao što je i očekivano deca su izložena većem kancerogenom riziku u odnosu na odrasle.

Rezultati distribucije rizika specifičnih za izvor ukazuju na to da određene oblasti u reciklažnom centru zahtevaju više pažnje kada je u pitanju sanacija zagađenja. Najviše pažnje bi trebalo posvetiti faktoru 1 (Pb, Cd, Hg, Sb) i 3 (As, Cr, Ni), tačnije elementima koji su ispušteni u zemljište u toku procesa reciklaže i drugih procesnih aktivnosti koje su se odigravale na ispitivanom zemljištu.



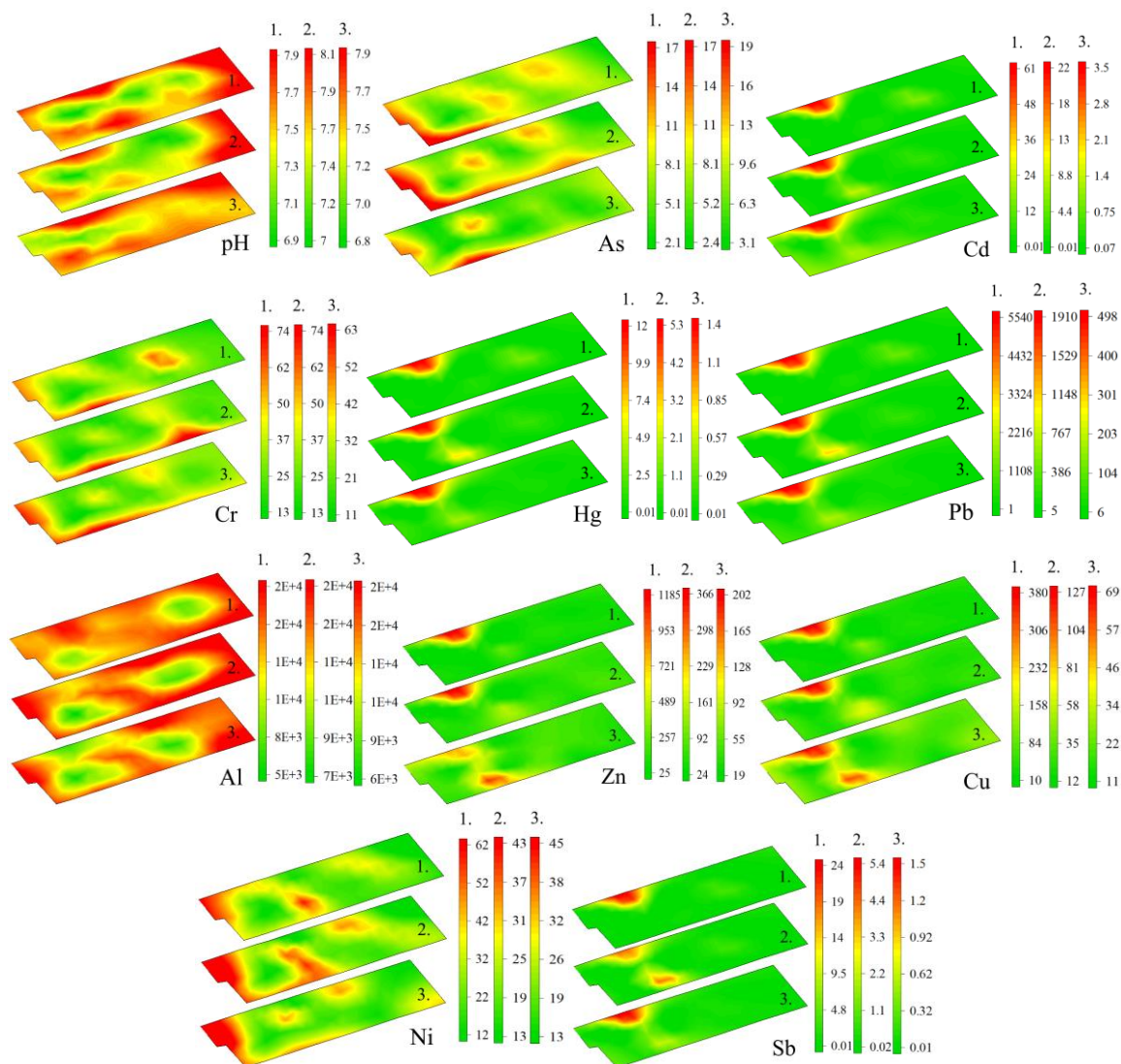
Slika 41. Prostorna distribucija kancerogenog rizika ispitivanog industrijskog zemljišta

#### 5.5.4. Mapiranje koncentracija toksičnih elemenata u industrijskom zemljištu

Prostorna distribucija izmerenih vrednosti pH, As, Cd, Cr, Hg, Pb, Al, Zn, Cu, Ni i Sb sprovedena je sa ciljem da se utvrdi na kojim lokacijama i u toku kojih proizvodnih procesa je došlo do najvećeg ispuštanja toksičnih elemenata u zemljište. Na Slici 42. prikazana je horizontalna distribucija izmerenih parametara u tri sloja zemljišta, pri čemu zelena boja označava najniže, a crvena najviše koncentracije. Zbog uticaja i prirodnih i antropogenih izvora zagađenja, prostorna distribucija toksičnih elemenata je imala značajne varijacije (Xue et al., 2023). Većina žarišta nalazila se u gornjem delu područja istraživanja. Koncentracije Cd, Hg, Pb, Zn, Cu i Sb su pokazale slične prostorne varijacije, a njihova glavna odlika je da su najviše vrednosti pronađene u delu prostora za



odlaganje. Sadržaji As, Cr i Ni su imali većinu visokih vrednosti lociranih po obodu područja istraživanja i to u blizini dela za skladište i dekompoziciju otpada. Takođe, žarišna tačka koja je karakteristična samo za ova tri elementa nalazi se na nekadašnjem prostoru bazena za tehničku i procesnu vodu. Nasuprot tome, pH vrednosti su bile niske u centralnom regionu, dok je prostorni obrazac Al imao dve niske oblasti, takođe u centralnom delu. Ove različite prostorne distribucije ukazuju na različito poreklo ispitivanih toksičnih elemenata. Na osnovu grafikona horizontalnog mapiranja utvrđeno je da je prostorna varijabilnost u slojevima zemljišta niska jer se slični obrasci koncentracija toksičnih elemenata ponavljaju sa povećanjem dubine. Može se primetiti da su se parametri izmereni u uzorcima zemljišta grada Sombora prostorno razvrstali po istom principu po kojem je PMF model identifikovao četiri izvora zagađenja. Samim tim, mapiranje koncentracija toksičnih elemenata u sva tri sloja pomoću GIS modela samo je potvrdilo utvrđene izvore zagađenja.



**Slika 42.** Horizontalna distribucija koncentracija toksičnih elemenata (mg/kg) u slojevima ispitivanog industrijskog zemljišta

## 6. ZAKLJUČAK

Metodologija procene ekološkog i zdravstvenog rizika koja se koristi za obradu rezultata analize zemljišta postaje sve atraktivnija poslednjih nekoliko godina. Istraživači širom sveta koriste ove metode da odgovore na pitanje da li toksični elementi predstavljaju određenu opasnost po okolinu i ljudsko zdravlje. O povećanom interesovanju za oblasti procene ekološkog i zdravstvenog rizika od toksičnih elemenata u zemljištu svedoče brojne novije publikacije i citirani radovi koji se bave ovom temom. Takođe, vrši se kombinovanje više metoda radi boljeg tumačenja rezultata i procene kvaliteta zemljišta. Najčešće se vrši integrisanje faktorizacije pozitivne matrice (PMF) i procene zdravstvenog rizika u cilju određivanja uticaja svakog pojedinačnog izvora zagađenja na zdravlje ljudi. Pored toga, u upotrebi je i primena geografskog informacionog sistema (GIS) pomoću kojeg je moguće prostorno predstaviti dobijene rezultate.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije mogu se podeliti na tri dela. U prvom delu izvršena je detaljna analiza proračuna ekološkog i zdravstvenog rizika (deterministički i probabilistički metod). Iako se svi bave istim problemom, među naučnicima postoje velika neslaganja u vezi sa označavanjem, nazivima, vrstom, brojčanim vrednostima parametara i metodom izračunavanja indeksa rizika. Stoga je ovo istraživanje obuhvatilo postupak sagledavanja metodologije procene ekološkog i zdravstvenog rizika i formiranje svojevrsnog vodiča za ovu problematiku. Na taj način je prikazan proračun i istaknute su razlike koje postoje u ovim metodologijama. Upoređivanjem svih detalja i koraka procene ekološkog i zdravstvenog rizika, napravljen je pregled koji bi mogao da posluži kao vodič za određivanje stepena opasnosti po životnu sredinu i zdravlje ljudi od toksičnih elemenata u zemljištu. Iz ovog dela istraživanja mogu se izvesti sledeći najvažniji zaključci:

- Procena ekološkog rizika veoma je popularna među naučnicima širom sveta jer se kombinacijom različitih ekoloških indeksa može bolje sagledati opterećenost zemljišta toksičnim elementima. U tu svrhu najviše se koristi pet indeksa zagađenja: EF,  $I_{geo}$ , CF, PLI i RI. Većina autora koristi sve ili pojedine indekse, ali je praksa da se uvek upotrebi više od jednog indeksa kako bi se rezultati bolje protumačili. Glavna razlika koja se uočava među autorima jeste klasifikacija zagađenja zemljišta. Tačnije, za sve indekse zagađenja postoji nekoliko načina za razvrstavanje zagađenja, te stoga ne postoji usaglašenost među autorima.
- Može se primetiti da među toksičnim elementima postoji određeni trend kada je u pitanju procena zdravstvenog rizika. Naime, procena rizika za Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn i As dominira u literaturi, a zatim slede Hg, Mo i Co, koji su bili predmet interesovanja naučnika u znatno manjoj meri. Na kraju, tu su V, Fe, Mn, Ba i Sb, koji se gotovo i ne uzimaju u obzir u procenama rizika. Razlog zašto je Hg izostavljen u prvoj grupi toksičnih elemenata najverovatnije je vezan za teškoće u analitičkom određivanju niskih nivoa Hg. Konkretno, dve uobičajene analitičke tehnike koje se koriste za analize toksičnih elemenata, plamena atomska apsorpciona spektrometrija (FAAS) i optička emisiona spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES), nisu u stanju da mere tragove Hg, koji se obično nalaze u zemljištu. Ove tehnike imaju jako visoke vrednosti LOD i LOQ, a koncentracija Hg u zemljištu je niža od ovih granica.
- U slučaju determinističke procene zdravstvenog rizika, u literaturnim podacima se razlike uočavaju i u samim jednačinama, načinu obeležavanja parametara, vrednosti parametara i klasifikaciji rizika. Utvrđeno je da se rizik procenjuje za stanovnike koji žive na ispitivanom području (eng. *residential*). Nekancerogeni rizik se procenjuje preko indeksa opasnosti (HI), a u zavisnosti od toga da li je njegova vrednost manja ili veća od jedinice. Ukupni kancerogeni rizik (TCR) se određuje u zavisnosti od toga da li je vrednost ovog indeksa veća ili manja od  $10^{-4}$ . Što se tiče probabilističke procene rizika (Monte Karlo simulacija), najčešći problem koji se uočava jeste utvrđivanje tipa distribucije za stopu ingestije (IngR), stopu inhalacije (InhR), učestalost izlaganja (EF), faktor adherencije (AF) i telesnu težinu (BW).

- Zaključuje se da najveći broj autora koristi ekološki i zdravstveni rizik u kombinaciji kako bi što preciznije i sveobuhvatnije procenili rizik od zagađenja. Stoga se može smatrati da su procene ekološkog i zdravstvenog rizika dva neodvojiva segmenta u pogledu procene uticaja koji mogu imati toksični elementi iz zemljišta.

Nakon detaljne analize proračuna ekološkog i zdravstvenog rizika, ove metode primenjene su na realnom primeru. Ove metode unapređene su primenom faktorizacije pozitivne matrice u cilju identifikovanja izvora zagađenja, ali i primenom geoprostornog mapiranja indeksa rizika. Za tu potrebu odabrana su dva tipa zemljišta i to poljoprivredno na području Braničevskog okruga i industrijsko na području grada Sombora na mestu nekadašnjeg reciklažnog centra olovnih baterija.

Drugi deo istraživanja obuhvata određivanje statusa zagađenja poljoprivrednog zemljišta, usled distribucije deset toksičnih elemenata (As, B, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn). Iz ovog dela mogu se izvesti sledeći najvažniji zaključci:

- Na osnovu mehaničkog sastava zemljišta utvrđeno je da su najzastupljenije klase ispitivanog poljoprivrednog zemljišta praškasta ilovača (40,5%) i praškasto glinovita ilovača (34,5%). U ove dve klase svrstano je čak 150 uzoraka, od ukupno 200 analiziranih.
- Deskriptivna statistika pokazala je da je ukupno 74,5% uzoraka pokazalo blago kisele karakteristike sa srednjom vrednošću pH od 6,26. Srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata opadale su sledećim redosledom: Mn > B > Pb > Zn > Ni > Cu > Cr > Mo > As > Cd. Više od polovine ispitivanih toksičnih elemenata, tačnije As, B, Cd, Cu, Mn, Mo, Pb su imali srednju vrednost koncentracije veću nego u nekontaminiranom zemljištu. U slučaju nacionalnih propisa, samo su srednje koncentracije Mo i Ni prešle graničnu vrednost, dok remedijacione vrednosti nisu premašene ni u jednom slučaju. Međutim, maksimalne izmerene koncentracije čak sedam elemenata i to As, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb i Zn bile su veće od graničnih vrednosti.
- U poređenju sa prosečnim sadržajem toksičnih elemenata u poljoprivrednim zemljištima širom sveta većina uzoraka poljoprivrednog zemljišta pokazala je niske do umerene količine As, Cd, Cr i nešto više koncentracije Cu, Mn, Mo, Ni, Pb i Zn.
- Pearsonova korelaciona analiza pokazala je jake pozitivne korelacije između B, Cd, Pb, Zn i Ni. Umerene korelacije utvrđene su između Mn, Cd i Cr, ali i između As i Cd. Generalno svi toksični elementi bili su međusobno korelisani u određenoj meri naglašavajući njihove zajedničke izvore. Toksični elementi su razvrstani u tri podklastera i uključuju sledeće grupacije: prvi podklaster sa As i Ni, drugi podklaster sa B, Pb, Zn i Cu i treći podklaster sa Cd, Cr i Mn. Jedino Mo nije pokazao grupisanje ni sa jednim toksičnim elementom. Analiza glavnih komponenti potvrdila je razvrstavanje promenljivih koje je izvršeno klusterskom analizom.
- Faktorizacija pozitivne matrice (PMF) identifikovala je četiri glavna izvora zagađenja ispitivanog poljoprivrednog zemljišta: sagorevanje uglja, kombinovani antropogeni uticaji (rudarske aktivnosti, emisija iz saobraćaja i kanalizacioni otpad), poljoprivreda i industrija. U faktor 1 izdvojen je samo Ni, faktor 2 objašnjava poreklo Zn, Pb, Mn, Cu, Co i B ali i C<sub>org</sub>, faktor 3 uključuje As i Cd, a u faktoru 4 figurišu Mo i pH.
- Srednja vrednost faktora obogaćenja (EF) za As, B, Cr, Cu, Ni i Zn bila je niža od jedan, što ukazuje na takozvano neobogaćenje zemljišta ovim toksičnim elementima. Primećeno je umereno obogaćenje Cd i značajno obogaćivanje zemljišta Mo. Maksimalne vrednosti EF pokazale su značajno obogaćenje zemljišta Pb, As, Cd i Cu i visoko obogaćenje Mo. Srednje

$I_{geo}$  vrednosti Pb i Cd ukazuju na umereno zagađenje zemljišta, dok postoji pojačano zagađenje zemljišta sa Mo. Srednje  $I_{geo}$  vrednosti As, Cr, Cu, Ni i Zn bile su ispod 0, što sugeriše da većina uzoraka zemljišta u Braničevskom okrugu nije bila zagađena ovim toksičnim elementima. Srednje vrednosti CF toksičnih elemenata sugerisale su nisku kontaminaciju Cr, Ni, Zn, umerenu kontaminaciju B, As, Cu, Mn, praćenu značajnom kontaminacijom Pb, i veoma visoku kontaminaciju Cd i Mo. Rezultati procene zagađenja korišćenjem indeksa opterećenja zagađenjem (PLI) su istakli da je 21,5 %, 67,5 % i 11 % mesta uzorkovanja imalo nezagađene, umereno i jako zagađene nivoe, respektivno.

- Na osnovu determinističke procene zdravstvenog rizika zaključeno je da je ingestija glavni put izlaganja toksičnim elementima. Vrednosti HQ i HI indeksa bile su manje od 1 u većini slučajeva za odrasle i decu, što sugeriše nepostojanje nekancerogenog rizika u ovoj oblasti. Takođe, može se zaključiti da ne postoji povećan kancerogeni rizik usled izlaganja odraslih i dece poljoprivrednom zemljištu Braničevskog okruga.
- Mapiranje indeksa potencijalnog ekološkog rizika pokazalo je da su povećane vrednosti RI detektovane u južnim (uzorci 2, 5, 6,7 i 12) i zapadnim delovima (uzorci 68 i 69) okruga. Maksimalna vrednost RI (933) izmerena je u uzorku broj 12 u Žagubici. U odnosu na ukupan broj uzoraka samo 3% uzoraka je pokazalo veoma visok ekološki rizik, a 24% značajan ekološki rizik. Najveći broj uzoraka je svrstan u umeren (52%) i nizak ekološki rizik (20%). Mapiranje zdravstvenog rizika pokazalo je kritične vrednosti nekancerogenog rizika za uzorke 44 i 6, dok su povećane vrednosti kancerogenog rizika detektovane samo u uzorku 44. Dakle, samo se dve tačke izdvajaju kao mesta sa povećanim HI i TCR indeksima. I pored toga, može se reći da je ukupan zdravstveni rizik u okviru dozvoljenih vrednosti za obe populacije.
- Glavni zaključak ispitivanja poljoprivrednog zemljišta u Braničevskom okrugu jeste da ne postoji intezivno zagađenje zemljišta jer je procena ekološkog rizika pokazala nisku do umerenu obogaćenost ispitivanim toksičnim elementima. Takođe, ne postoji opasnost od nekancerogenih i kancerogenih efekata kod ljudi, s obzirom da je najveći broj uzoraka zemljišta imao niske vrednosti HI i TCR indeksa.

Treći deo istraživanja obuhvata ispitivanje kvaliteta industrijskog zemljišta, usled prisustva deset toksičnih elemenata (As, Cd, Cr, Hg, Pb, Al, Zn, Cu, Ni, Sb). Zaključci koji se mogu izvesti iz ovog dela istraživanja su:

- Ispitivano industrijsko zemljište pokazalo je neutralne do blago alkalne karakteristike. Srednje vrednosti koncentracija opadale su prema sledećem redosledu:  $Al > Pb > Zn > Cu > Cr > Ni > As > Cd > Sb > Hg$ . Samo prosečni sadržaj Cr i Ni nije premašio odgovarajuću referentnu vrednost u zemljištu. U poređenju sa referentnim vrednostima, srednje vrednosti koncentracija Cd, Hg i Pb bile su 25, 10 i 12 puta veće, što ukazuje da ova tri toksična elementa mogu biti primarne zagađujuće materije na području recikliranja olovnih baterija. U slučaju nacionalnih propisa, srednje vrednosti koncentracija toksičnih elemenata As, Cr, Zn, Cu, Ni i Sb su ispod granične i remedijacione vrednosti. Tri toksična elementa i to Cd, Hg i Pb se izdvajaju kao primarne zagađujuće materije jer njihove prosečne koncentracije premašuju graničnu vrednost. Takođe, srednja vrednost koncentracije svih ispitivanih toksičnih elemenata nije veća od remedijacione vrednosti.
- U poređenju sa prosečnim sadržajem toksičnih elemenata u industrijskim zemljištima širom sveta većina uzoraka je pokazala povišene vrednosti Pb, Cd, Hg, Zn, Cu, a opseg koncentracija Cr, Sb, Ni, As i Al je uporediv sa vrednostima prijavljenim u drugim studijama.



- Sa povećavanjem dubine, koncentracija svih toksičnih elemenata se smanjuje, pri čemu su u slučaju Al i As te promene najmanje vidljive. Sa izuzetkom As, najveće srednje koncentracije svih toksičnih elemenata su nađene u prvom sloju zemljišta u odnosu na druge slojeve. Srednja koncentracija toksičnih elemenata u profilima zemljišta nije prekoračila referentne vrednosti (UCC) samo za Cr i Ni u sva tri sloja.
- Pirsonova korelaciona analiza pokazala je izdvajanje dve grupe toksičnih elemenata. Jake pozitivne korelacije utvrđene su između Cd, Hg, Pb, Zn, Cu i Sb. Takođe, prisutna je umerena korelacija između As, Cr i Ni. Hijerarhijska klaster analiza razvrstala je promenljive u 4 klastera. Al i pH su smešteni u prvi podklaster, a As, Cr i Ni u drugi podklaster. Toksični elementi koji su svrstani u treći podklaster su Cd, Hg, Pb i Sb, dok je četvrti podklaster uključivao Zn i Cu. HCA za uzorke zemljišta je pokazala da su oni klasifikovani u tri različita klastera. Uzorci su raspoređeni prema određenom delu ispitivanog područja, a u zavisnosti od proizvodnog procesa. Samoorganizujuće mape potvrdile su razdvajanje promenljivih na četiri grupacije kao i u slučaju klasterske analize.
- Faktorizacija pozitivne matrice identifikovala je četiri faktora koji objašnjavaju izvore toksičnih elemenata u ispitivanom industrijskom zemljištu. Faktor 1 uključuje Cd, Hg, Pb i Sb i ovi elementi su poreklom iz reciklažnih aktivnosti. U faktoru 2 dominiraju Zn i Cu i oni potiču od drugih proizvodnih procesa koji su se odvijali na reciklažnom mestu. Faktor 3 sadrži As, Cr i Ni i oni su poreklom od matične stene, dok faktor 4 opisuje pH i Al koji su rezultat površinskog oticanja. PMF analiza identična je za sva tri sloja zemljišta sa izuzetkom Ni koji je u drugom sloju svrstan u faktor 4, a u trećem sloju u faktor 2.
- Rezultati determinističkog rizika su pokazali da je Pb imalo najveći uticaj na nekancerogeni rizik u oba slučaja, ali su nekancerogenom riziku za decu takođe doprineli i Cr i As. Deca su izložena većem nekancerogenom riziku u ovoj oblasti, jer je 26% uzoraka premašilo dozvoljenu granicu za HI. U slučaju kancerogenog rizika 98% i 94% uzoraka za odrasle i decu je bilo u okviru prihvatljivog rizika. Što se tiče obe grupe, najveći doprinos kancerogenom riziku poticao je od Cd. Probabilistička procena rizika pokazala je da se uticaj različitih izvora na nekancerogeni rizik smanjivao sledećim redosledom: Faktor 1 > Faktor 3 > Faktor 2 > Faktor 4, pri čemu je faktor 1 izdvojen kao primarni. Za kancerogeni rizik najznačajniji uticaj na zdravlje po pitanju razvitka kancerogenih bolesti imali su faktori 3 i 1.
- Mapiranje rizika specifično za izvor zagađenja utvrdilo je da je najkritičniji sadržaj toksičnih elemenata u prostoru dela za odlaganje olovnih baterija. Ostala manje kritična žarišta su se nalazila u delovima za demontažu baterija i bazenima za tehničke i procesne vode, kao i u delu na kome se odvijala dekompozicija otpada. Najviše pažnje bi trebalo posvetiti faktoru 1 (Pb, Cd, Hg, Sb) i 3 (As, Cr, Ni), tačnije elementima koji su ispušteni u zemljište u toku procesa reciklaže i drugih procesnih aktivnosti koje su se odigravale na ispitivanom zemljištu. Ovaj faktor je imao najveći uticaj i na nekancerogeni i na kancerogeni rizik.
- Glavni zaključak ispitivanja industrijskog zemljišta reciklažnog centra olovnih baterija u Somboru jeste da ne postoji povećana opasnost od razvitka nekancerogenih i kancerogenih bolesti kod ljudi. Jedino je u slučaju dece, nekancerogeni rizik bio povećan u 26% uzoraka. Takođe, pojedini delovi ispitivanog područja imali su povišene koncentracije Pb, Cd, Hg i Sb i na njih bi svakako trebalo da se obrati pažnja prilikom sanacije zemljišta. Uz određene mere, u budućnosti bi mogla da se promeni namena ovog zemljišta.

## 7. LITERATURA

- Adewumi, A. J. (2022). Heavy Metals in Soils and Road Dust in Akure City, Southwest Nigeria: Pollution, Sources, and Ecological and Health Risks. *Exposure and Health*, 14(2), 375–392. <https://doi.org/10.1007/s12403-021-00456-y>
- Adhikari, K., Lalitha, M., Dharumarajan, S., Kaliraj, S., Chakraborty, R., & Kumar, N. (2024). Introduction to soils: soil formation, composition, and its spatial distribution. *Remote Sensing of Soils*, 3-11. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18773-5.00015-6>
- Adimalla, N. (2020). Heavy metals contamination in urban surface soils of Medak province, India, and its risk assessment and spatial distribution. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(1), 59–75. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00270-1>
- Akber, M. A., Rahman, M. A., Islam, M. A., & Islam, M. A. (2019). Potential ecological risk of metal pollution in lead smelter-contaminated agricultural soils in Khulna, Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(6). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7483-3>
- Alamdari, P., Golchin, A., & Saberi, H. (2022). Distribution, contents and health risk assessment of metals (loids) in soil and plants growing in the vicinity of an aluminum smelter. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(6), 4971–4986. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03700-9>
- Alloway, B. J. (Ed.). (2013). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (Vol. 22). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Alsafran, M., Usman, K., Al Jabri, H., & Rizwan, M. (2021). Ecological and Health Risks Assessment of Potentially Toxic Metals and Metalloids Contaminants: A Case Study of Agricultural Soils in Qatar. *Toxics*, 9(2), 35. <https://doi.org/10.3390/toxics9020035>
- Ammons, J. T. (2004). Soil Genesis And Classification. *Soil Science*, 169(4), 317-318, Lippincott Williams & Wilkins, Inc. doi: 10.1097/01.ss.0000126845.90520.ff
- Anaman, R., Peng, C., Jiang, Z., Liu, X., Zhou, Z., Guo, Z., & Xiao, X. (2022). Identifying sources and transport routes of heavy metals in soil with different land uses around a smelting site by GIS based PCA and PMF. *Science of the Total Environment*, 823, 153759. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153759>
- Bai, J., & Zhao, X. (2020). Ecological and Human Health Risks of Heavy Metals in Shooting Range Soils: A Meta Assessment from China. *Toxics*, 8(2), 32. <https://doi.org/10.3390/toxics8020032>
- Baltas, H., Sirin, M., Gökbayrak, E., & Ozelik, 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>
- Barsova, N., Yakimenko, O., Tolpeshta, I., & Motuzova, G. (2019). Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation—A review. *Environmental pollution*, 249, 200-207. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.020>
- Battsengel, E., Murayama, T., Fukushi, K., Nishikizawa, S., Chonokhuu, S., Ochir, A., Tsetsgee, S., & Davaasuren, D. (2020). Ecological and Human Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in the Soil of the Ger District in Ulaanbaatar, Mongolia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(13), 4668. <https://doi.org/10.3390/ijerph17134668>
- Bhuiyan, M. A. H., Karmaker, S. C., Bodrud-Doza, M., Rakib, M. A., & Saha, B. B. (2021). Enrichment, sources and ecological risk mapping of heavy metals in agricultural soils of dhaka district employing SOM, PMF and GIS methods. *Chemosphere*, 263, 128339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128339>
- Bhuiyan, M. A., Parvez, L., Islam, M. A., Dampare, S. B., & Suzuki, S. (2010). Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of hazardous materials*, 173(1-3), 384-392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.085>

- Boyd, R. S. (2010). Heavy metal pollutants and chemical ecology: exploring new frontiers. *Journal of chemical ecology*, 36, 46-58. <https://doi.org/10.1007/s10886-009-9730-5>.
- Cai, L. M., Jiang, H. H., & Luo, J. (2019). Metals in soils from a typical rapidly developing county, Southern China: levels, distribution, and source apportionment. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 19282-19293. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05329-1>.
- Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Wang, B., Ma, J., Fan, D., Sun, C., He, B., Wei, F., & Jiang, G. (2015). Health risk assessment of various metal(loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China. *Environmental Pollution*, 200, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.010>
- Chang, K. T. (2019). Geographic information system. *International encyclopedia of geography*, 1-10. John Wiley & Sons doi: 10.1002/9781118786352.wbieg0152.pub2
- Chen, H., Wang, L., Hu, B., Xu, J., & Liu, X. (2022). Potential driving forces and probabilistic health risks of heavy metal accumulation in the soils from an e-waste area, southeast China. *Chemosphere*, 289, 133182. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133182>
- Chen, H., Zhan, C., Liu, S., Zhang, J., Liu, H., Liu, Z., Liu, T., Liu, X., & Xiao, W. (2022). Pollution Characteristics and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Street Dust from a Typical Industrial Zone in Wuhan City, Central China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(17), 10970. <https://doi.org/10.3390/ijerph191710970>
- Chen, L., Zhou, M., Wang, J., Zhang, Z., Duan, C., Wang, X., Zhao, S., Bai, X., Li, Z., Li, Z., & Fang, L. (2022). A global meta-analysis of heavy metal(loid)s pollution in soils near copper mines: Evaluation of pollution level and probabilistic health risks. *Science of The Total Environment*, 835, 155441. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155441>
- Chen, R., Han, L., Liu, Z., Zhao, Y., Li, R., Xia, L., & Fan, Y. (2022). Assessment of Soil-Heavy Metal Pollution and the Health Risks in a Mining Area from Southern Shaanxi Province, China. *Toxics*, 10(7), 385. <https://doi.org/10.3390/toxics10070385>
- Chen, X., Huang, S., Xie, X., Zhu, M., Li, J., Wang, X., & Pu, L. (2020). Enrichment, Source Apportionment and Health Risk Assessment of Soil Potentially Harmful Elements Associated with Different Land Use in Coastal Tidelands Reclamation Area, Eastern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(8), 2822. <https://doi.org/10.3390/ijerph17082822>
- Chen, Z., Xu, J., Duan, R., Lu, S., Hou, Z., Yang, F., Peng, M., Zong, Q., Shi, Z., & Yu, L. (2022). Ecological Health Risk Assessment and Source Identification of Heavy Metals in Surface Soil Based on a High Geochemical Background: A Case Study in Southwest China. *Toxics*, 10(6), 282. <https://doi.org/10.3390/toxics10060282>
- Chowdhury, K. I. A., Nurunnahar, S., Kabir, M. L., Islam, M. T., Baker, M., Islam, M. S., ... & Forsyth, J. E. (2021). Child lead exposure near abandoned lead acid battery recycling sites in a residential community in Bangladesh: risk factors and the impact of soil remediation on blood lead levels. *Environmental Research*, 194, 110689. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110689>
- Chu, H. T., Vu, T. V., Nguyen, T. K., & Nguyen, H. T. (2019). Accumulation of arsenic and heavy metals in native and cultivated plant species in a lead recycling area in Vietnam. *Minerals*, 9(2), 132. <https://doi.org/10.3390/min9020132>
- Chu, Z., Lin, C., Yang, K., Cheng, H., Gu, X., Wang, B., Wu, linlin, & Ma, J. (2022). Lability, bioaccessibility, and ecological and health risks of anthropogenic toxic heavy metals in the arid calcareous soil around a nonferrous metal smelting area. *Chemosphere*, 307, 136200. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136200>
- CoŞkun, M., Steinnes, E., Frontasyeva, M. V., Sjobakk, T. E., & Demkina, S. (2006). Heavy metal pollution of surface soil in the Thrace region, Turkey. *Environmental monitoring and assessment*, 119, 545-556. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-9042-3>.
- Culicov, O. A., Trtić-Petrović, T., Balvanović, R., Petković, A., & Ražić, S. (2021). Spatial distribution of multielements including lanthanides in sediments of Iron Gate I Reservoir in

- the Danube River. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 44877-44889. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13752-6>.
- 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, 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.057>
- Doležalová Weissmannová, Mihočová, Chovanec, & Pavlovský. (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), 4495. <https://doi.org/10.3390/ijerph16224495>
- Dos Santos, S. N., & Alleoni, L. R. F. (2013). Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 5737-5748. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2980-7>.
- Dragović, S., & Onjia, A. (2007). Classification of soil samples according to geographic origin using gamma-ray spectrometry and pattern recognition methods. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(2), 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.07.005>
- Dragović, R., Gajić, B., Dragović, S., Đorđević, M., Đorđević, M., Mihailović, N., & Onjia, A. (2014). Assessment of the impact of geographical factors on the spatial distribution of heavy metals in soils around the steel production facility in Smederevo (Serbia). *Journal of cleaner production*, 84, 550-562. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.060>
- 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., Kovačević, M., Bajat, B., & Onjia, A. (2018). Support vector machines for classification of soils according to geographic origin based on their radionuclide content. *Serbian Journal of Geosciences*, 4(1), 15-26.
- Dragović, S., Smičiklas, I., Jović, M., Čupić, A., Dragović, R., Gajić, B., & Onjia, A. (2023). Spatial distribution and source apportionment of DTPA-extractable metals in soils surrounding the largest Serbian steel production plant. *Heliyon*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16307>
- Dutch Standards (2000) Circular on target values and intervention values for remediation. Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Netherlands Government Gazette.
- Egbueri, J. C., Ukah, B. U., Ubido, O. E., & Unigwe, C. O. (2022). A chemometric approach to source apportionment, ecological and health risk assessment of heavy metals in industrial soils from southwestern Nigeria. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(14), 3399-3417. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1769615>
- Emurotu, J. E., & Onianwa, P. C. Bioaccumulation of heavy metals in soil and selected food crops cultivated in Kogi state, North Central Nigeria. *Environmental Systems Research*. 2017; 6 (1): 1-9. <https://doi.org/10.1186/s40068-017-0098-1>.
- EPA (2013) Regional Screening Levels (RSLs), Risk Assessment, US EPA. Washington.
- EPA (2014) EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Environ. Prot. Agency Off. Res. Dev. Publishing House, Washington, DC 20460, p. 136. [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf\\_5.0\\_user\\_guide.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf)
- EPA (2019) Regional screening levels (RSLs)—User’s guide. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide> (accessed on 25 May 2023)
- Fan, J., Deng, L., Wang, W., Yi, X., & Yang, Z. (2022). Contamination, Source Identification, Ecological and Human Health Risks Assessment of Potentially Toxic-Elements in Soils of Typical Rare-Earth Mining Areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(22), 15105. <https://doi.org/10.3390/ijerph192215105>

- Fan, T., Pan, J., Wang, X., Wang, S., & Lu, A. (2022). Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in the Soil of an Opencast Mine in Xinjiang. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(23), 15522. <https://doi.org/10.3390/ijerph192315522>
- Ferreira, S. L., da Silva Junior, J. B., dos Santos, I. F., de Oliveira, O. M., Cerda, V., & Queiroz, A. F. (2022). Use of pollution indices and ecological risk in the assessment of contamination from chemical elements in soils and sediments—Practical aspects. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 35, e00169. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00169>
- Foucault, Y., Durand, M. J., Tack, K., Schreck, E., Geret, F., Leveque, T., Pradere, P., Goix, S., & Dumat, C. (2013). Use of ecotoxicity test and ecoscores to improve the management of polluted soils: Case of a secondary lead smelter plant. *Journal of Hazardous Materials*, 246–247, 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.042>
- Fujimori, T., Eguchi, A., Agusa, T., Tue, N. M., Suzuki, G., Takahashi, S., Viet, P. H., Tanabe, S., & Takigami, H. (2016). Lead contamination in surface soil on roads from used lead–acid battery recycling in Dong Mai, Northern Vietnam. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18(4), 599–607. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0527-7>
- Gan, Y., Huang, X., Li, S., Liu, N., Li, Y. C., Freidenreich, A., ... & Dai, J. (2019). Source quantification and potential risk of mercury, cadmium, arsenic, lead, and chromium in farmland soils of Yellow River Delta. *Journal of cleaner production*, 221, 98-107. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.157>.
- Gao, L., Zhang, W., Liu, Q., Lin, X., Huang, Y., & Zhang, X. (2023). Machine learning based on the graph convolutional self-organizing map method increases the accuracy of pollution source identification: A case study of trace metal (loid) s in soils of Jiangmen City, south China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 250, 114467. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114467>
- Gao, X., Zhou, Y., Fan, M., Jiang, M., Zhang, M., Cai, H., & Wang, X. (2023). Environmental risk assessment near a typical spent lead-acid battery recycling factory in China. *Environmental Research*, 233, 116417. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116417>
- Ghorbani, H., Moghads, N. H., & Kashi, H. (2015). Effects of land use on the concentrations of some heavy metals in soils of Golestan province, Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 17, 1025–1040.
- Ghosh, S., Banerjee, S., Prajapati, J., Mandal, J., Mukherjee, A., & Bhattacharyya, P. (2023). Pollution and health risk assessment of mine tailings contaminated soils in India from toxic elements with statistical approaches. *Chemosphere*, 324, 138267. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138267>
- Gjoka, F., Felix-Henningsen, P., Wegener, H. R., Salillari, I., & Beqiraj, A. (2011). Heavy metals in soils from Tirana (Albania). *Environmental Monitoring and Assessment*, 172, 517-527. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1351-5>.
- González-Chávez, M. del C. A., Carrillo-González, R., Cuellar-Sánchez, A., Delgado-Alvarado, A., Suárez-Espinosa, J., Ríos-Leal, E., Solís-Domínguez, F. A., & Maldonado-Mendoza, I. E. (2019). Phytoremediation assisted by mycorrhizal fungi of a Mexican defunct lead-acid battery recycling site. *Science of the Total Environment*, 650, 3134–3144. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.031>
- González-Valoys, A. C., Esbrí, J. M., Campos, J. A., Arrocha, J., García-Noguero, E. M., Montezadestro, T., Martínez, E., Jiménez-Ballesta, R., Gutiérrez, E., Vargas-Lombardo, M., Garcia-Ordiales, E., García-Giménez, R., García-Navarro, F. J., & Higuera, P. (2021). Ecological and Health Risk Assessments of an Abandoned Gold Mine (Remance, Panama): Complex Scenarios Need a Combination of Indices. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(17), 9369. <https://doi.org/10.3390/ijerph18179369>
- Gottesfeld, P., Were, F. H., Adogame, L., Gharbi, S., San, D., Nota, M. M., & Kuepouo, G. (2018). Soil contamination from lead battery manufacturing and recycling in seven African countries. *Environmental research*, 161, 609-614.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.11.055>

- Granato, D., Santos, J. S., Escher, G. B., Ferreira, B. L., & Maggio, R. M. (2018). Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. *Trends in Food Science & Technology*, 72, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.006>
- Granero, S., & Domingo, J. L. (2002). Levels of metals in soils of Alcalá de Henares, Spain: human health risks. *Environment International*, 28(3), 159-164. [https://doi.org/10.1016/s0160-4120\(02\)00024-7](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(02)00024-7).
- Gui, H., Yang, Q., Lu, X., Wang, H., Gu, Q., & Martín, J. D. (2023). Spatial distribution, contamination characteristics and ecological-health risk assessment of toxic heavy metals in soils near a smelting area. *Environmental Research*, 222, 115328. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115328>
- Guo, G., Li, K., Zhang, D., & Lei, M. (2022). Quantitative source apportionment and associated driving factor identification for soil potential toxicity elements via combining receptor models, SOM, and geo-detector method. *Science of the Total Environment*, 830, 154721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154721>
- Guo, G., Wang, Y., Zhang, D., & Lei, M. (2021). Source-specific ecological and health risks of potentially toxic elements in agricultural soils in Southern Yunnan Province and associated uncertainty analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 126144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126144>
- 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).
- Han, Q., Wang, M., Cao, J., Gui, C., Liu, Y., He, X., ... & Liu, Y. (2020). Health risk assessment and bioaccessibilities of heavy metals for children in soil and dust from urban parks and schools of Jiaozuo, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 191, 110157. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110157>
- Han, W., Gao, G., Geng, J., Li, Y., & Wang, Y. (2018). Ecological and health risks assessment and spatial distribution of residual heavy metals in the soil of an e-waste circular economy park in Tianjin, China. *Chemosphere*, 197, 325-335. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.043>
- Hani, A., & Pazira, E. (2011). Heavy metals assessment and identification of their sources in agricultural soils of Southern Tehran, Iran. *Environmental monitoring and assessment*, 176, 677-691. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1612-3>.
- Heidari, M., Darijani, T., & Alipour, V. (2021). Heavy metal pollution of road dust in a city and its highly polluted suburb; quantitative source apportionment and source-specific ecological and health risk assessment. *Chemosphere*, 273, 129656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129656>
- Hillel, D. (2008a). Soil formation, *Soil in the environment*. Academic, New York, 15-26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-348536-6.50008-3>
- Hillel, D. (2008b). Soil physical attributes, *Soil in the environment*. Academic, New York, 55-77. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-348536-6.50010-1>
- Hossain, A., Krupnik, T. J., Timsina, J., Mahboob, M. G., Chaki, A. K., Farooq, M., ... & Hasanuzzaman, M. (2020). Agricultural land degradation: processes and problems undermining future food security. *Environment, climate, plant and vegetation growth*, 17-61. Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-49732-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-49732-3_2)
- Hou, D., O'Connor, D., Nathanail, P., Tian, L., & Ma, Y. (2017). Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: A critical review. *Environmental Pollution*, 231, 1188-1200. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.021>
- Hou, S., Zheng, N., Tang, L., Ji, X., Li, Y., & Hua, X. (2019). Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust

- across China between 2009 and 2018. *Environment International*, 128, 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.046>
- Hu, B., Shao, S., Fu, T., Fu, Z., Zhou, Y., Li, Y., Qi, L., Chen, S., & Shi, Z. (2020). Composite assessment of human health risk from potentially toxic elements through multiple exposure routes: A case study in farmland in an important industrial city in East China. *Journal of Geochemical Exploration*, 210, 106443. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106443>
- Hu, B., Shao, S., Ni, H., Fu, Z., Hu, L., Zhou, Y., Min, X., She, S., Chen, S., Huang, M., Zhou, L., Li, Y., & Shi, Z. (2020). Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level. *Environmental Pollution*, 266, 114961. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114961>
- Huang, F., Xu, Y., Tan, Z., Wu, Z., Xu, H., Shen, L., ... & Hu, Z. (2018). Assessment of pollutions and identification of sources of heavy metals in sediments from west coast of Shenzhen, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 3647-3656. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0362-y>.
- Huang, J., Wu, Y., Sun, J., Li, X., Geng, X., Zhao, M., ... & Fan, Z. (2021). Health risk assessment of heavy metal (loid) s in park soils of the largest megacity in China by using Monte Carlo simulation coupled with Positive matrix factorization model. *Journal of Hazardous materials*, 415, 125629. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125629>
- Huang, S., Shao, G., Wang, L., Wang, L., & Tang, L. (2018). Distribution and Health Risk Assessment of Trace Metals in Soils in the Golden Triangle of Southern Fujian Province, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(1), 97. <https://doi.org/10.3390/ijerph16010097>
- Huang, Y., Chen, Q., Deng, M., Japenga, J., Li, T., Yang, X., & He, Z. (2018). Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China. *Journal of Environmental Management*, 207, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.072>
- Ishtiaq, M., Jehan, N., Khan, S. A., Muhammad, S., Saddique, U., Iftikhar, B., & Zahidullah. (2018). Potential harmful elements in coal dust and human health risk assessment near the mining areas in Cherat, Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15), 14666–14673. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1655-5>
- Izenman, A. J. (2008). *Clyster Analysis, Modern multivariate statistical techniques*, 1, 407-428. New York: Springer.
- Janković Mandić, L., Dragović, R. M., Đorđević, M. M., Đolić, M. B., Onjia, A. E., Dragović, S. D., & Bačić, G. G. (2014). Spatial variability of Cs-137 in the soil of Belgrade region (Serbia). *Hemijaska industrija*, 68(4), 449-455. doi: 10.2298/HEMIND130124069J
- Jia, J., Xiao, B., Yu, Y., Zou, Y., Yu, T., Jin, S., Ma, Y., Gao, X., & Li, X. (2023). Heavy metal levels in the soil near typical coal-fired power plants: Partition source apportionment and associated health risks based on PMF and HHRA. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(1), 207. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10823-0>
- Jiang, H. H., Cai, L. M., Wen, H. H., Hu, G. C., Chen, L. G., & Luo, J. (2020). An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals. *Science of the Total Environment*, 701, 134466. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134466>.
- Jiang, H.-H., Cai, L.-M., Hu, G.-C., Wen, H.-H., Luo, J., Xu, H.-Q., & Chen, L.-G. (2021). An integrated exploration on health risk assessment quantification of potentially hazardous elements in soils from the perspective of sources. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111489. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111489>
- 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>.
- Jiang, Z., Guo, Z., Peng, C., Liu, X., Zhou, Z., & Xiao, X. (2021). Heavy metals in soils around non-ferrous smelters in China: Status, health risks and control measures. *Environmental*

- Pollution*, 282, 117038. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117038>
- Jiménez-Oyola, S., Chavez, E., García-Martínez, M.-J., Ortega, M. F., Bolonio, D., Guzmán-Martínez, F., García-Garizabal, I., & Romero, P. (2021). Probabilistic multi-pathway human health risk assessment due to heavy metal(loid)s in a traditional gold mining area in Ecuador. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 224, 112629. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112629>
- Kabata-Pendias A, Pendias H (2019) Trace elements in soils and plants, 3rd edn., CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.
- Kalev, S. D., & Toor, G. S. (2018). The composition of soils and sediments. *Green Chemistry*, 339-357. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00014-5>
- Kaya, E. E., Kaya, O., Stopic, S., Gürmen, S., & Friedrich, B. (2021). NdFeB magnets recycling process: An alternative method to produce mixed rare earth oxide from Scrap NdFeB magnets. *Metals*, 11(5), 716. <https://doi.org/10.3390/met11050716>
- Kayastha, S. P. (2014). Heavy metal pollution of agricultural soils and vegetables of Bhaktapur district, Nepal. *Scientific world*, 12(12), 48-55. <https://doi.org/10.3126/sw.v12i12.13597>
- Ke, W., Zeng, J., Zhu, F., Luo, X., Feng, J., He, J., & Xue, S. (2022). Geochemical partitioning and spatial distribution of heavy metals in soils contaminated by lead smelting. *Environmental Pollution*, 307, 119486. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119486>
- Khademi, H., Gabarrón, M., Abbaspour, A., Martínez-Martínez, S., Faz, A., & Acosta, J. A. (2019). Environmental impact assessment of industrial activities on heavy metals distribution in street dust and soil. *Chemosphere*, 217, 695–705. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.045>
- Kim, K. H., & Kim, S. H. (1999). Heavy metal pollution of agricultural soils in central regions of Korea. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111, 109-122. <https://doi.org/10.1023/A:1005056310428>.
- Konstantinova, E., Minkina, T., Mandzhieva, S., Nevidomskaya, D., Bauer, T., Zamulina, I., Sushkova, S., Lychagin, M., Rajput, V. D., & Wong, M. H. (2023). Ecological and Human Health Risks of Metal–PAH Combined Pollution in Riverine and Coastal Soils of Southern Russia. *Water*, 15(2), 234. <https://doi.org/10.3390/w15020234>
- Kou, J., Gan, Y., Lei, S., Meng, W., Feng, C., & Xiao, H. (2022). Soil health and ecological risk assessment in the typical coal mines on the Mongolian Plateau. *Ecological Indicators*, 142, 109189. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.109189>
- Kowalska, J. B., Mazurek, R., Gąsiorek, M., & Zaleski, T. (2018). Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environmental geochemistry and health*, 40, 2395-2420. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0106-z>
- Kuang, Z., Gu, Y., Rao, Y., & Huang, H. (2020). Biological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments and Health Risk Assessment in Marine Organisms from Daya Bay, China. *Journal of Marine Science and Engineering*, 9(1), 17. <https://doi.org/10.3390/jmse9010017>
- Kumar, A., Cabral-Pinto, M., Kumar, A., Kumar, M., & Dinis, P. A. (2020). Estimation of Risk to the Eco-Environment and Human Health of Using Heavy Metals in the Uttarakhand Himalaya, India. *Applied Sciences*, 10(20), 7078. <https://doi.org/10.3390/app10207078>
- Kumar, A., Tripti, Raj, D., Maiti, S. K., Maleva, M., & Borisova, G. (2022). Soil Pollution and Plant Efficiency Indices for Phytoremediation of Heavy Metal(loid)s: Two-Decade Study (2002–2021). *Metals*, 12(8), 1330. <https://doi.org/10.3390/met12081330>
- Kumar, S., Islam, A. R. M. T., Hasanuzzaman, M., Salam, R., Khan, R., & Islam, M. S. (2021). Preliminary assessment of heavy metals in surface water and sediment in Nakuvadra-Rakiraki River, Fiji using indexical and chemometric approaches. *Journal of environmental management*, 298, 113517. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113517>
- Kumar, S., Rahman, M. A., Islam, M. R., Hashem, M. A., & Rahman, M. M. (2022). Lead and other elements-based pollution in soil, crops and water near a lead-acid battery recycling factory in Bangladesh. *Chemosphere*, 290, 133288.



<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133288>

- Kumar, V., Pandita, S., & Setia, R. (2022). A meta-analysis of potential ecological risk evaluation of heavy metals in sediments and soils. *Gondwana Research*, 103, 487-501. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.10.028>
- Kusin, F. M., Azani, N. N. M., Hasan, S. N. M. S., & Sulong, N. A. (2018). Distribution of heavy metals and metalloid in surface sediments of heavily-mined area for bauxite ore in Pengerang, Malaysia and associated risk assessment. *CATENA*, 165, 454-464. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.02.029>
- Kwikima, M. M., & Mhagama, A. M. (2023). Assessment of soil quality along river Ng'ombe impacted by battery recycling factory at Ubungo in Dar-es-Salaam. *Environmental Challenges*, 13, 100772. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2023.100772>
- Lei, M., Li, K., Guo, G., & Ju, T. (2022). Source-specific health risks apportionment of soil potential toxicity elements combining multiple receptor models with Monte Carlo simulation. *Science of The Total Environment*, 817, 152899. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152899>
- 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, J., Wang, G., Liu, F., Cui, L., & Jiao, Y. (2021). Source Apportionment and Ecological-Health Risks Assessment of Heavy Metals in Topsoil Near a Factory, Central China. *Exposure and Health*, 13(1), 79-92. <https://doi.org/10.1007/s12403-020-00363-8>
- Li, S., Zhao, B., Jin, M., Hu, L., Zhong, H., & He, Z. (2020). A comprehensive survey on the horizontal and vertical distribution of heavy metals and microorganisms in soils of a Pb/Zn smelter. *Journal of Hazardous Materials*, 400(February), 123255. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123255>
- Li, X., Liu, H., Meng, W., Liu, N., & Wu, P. (2022). Accumulation and source apportionment of heavy metal(loid)s in agricultural soils based on GIS, SOM and PMF: A case study in superposition areas of geochemical anomalies and zinc smelting, Southwest China. *Process Safety and Environmental Protection*, 159, 964-977. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.072>
- Li, Y., Zhu, Q., Tang, X., Wang, C., & Zhai, S. (2022). Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland in the South of Zhangbei County, Hebei Province, China. *Applied Sciences*, 12(23), 12425. <https://doi.org/10.3390/app122312425>
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the total environment*, 468, 843-853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>
- Liao, X., Zhang, C., Sun, G., Li, Z., Shang, L., Fu, Y., ... & Yang, Y. (2018). Assessment of metalloid and metal contamination in soils from Hainan, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(3), 454. <https://doi.org/10.3390/ijerph15030454>
- Liu, G., Yu, Y., Hou, J., Xue, W., Liu, X., Liu, Y., Wang, W., Alsaedi, A., Hayat, T., & Liu, Z. (2014). An ecological risk assessment of heavy metal pollution of the agricultural ecosystem near a lead-acid battery factory. *Ecological Indicators*, 47, 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.04.040>
- Liu, H., Zhang, Y., Yang, J., Wang, H., Li, Y., Shi, Y., Li, D., Holm, P. E., Ou, Q., & Hu, W. (2021). Quantitative source apportionment, risk assessment and distribution of heavy metals in agricultural soils from southern Shandong Peninsula of China. *Science of the Total Environment*, 767, 144879. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144879>
- Liu, Z., Du, Q., Guan, Q., Luo, H., Shan, Y., & Shao, W. (2023). A Monte Carlo simulation-based health risk assessment of heavy metals in soils of an oasis agricultural region in northwest China. *Science of The Total Environment*, 857, 159543. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159543>

- Lučić, M., Miletić, A., Savić, A., Lević, S., Ignjatović, I. S., & Onjia, A. (2022). Dietary intake and health risk assessment of essential and toxic elements in pepper (*Capsicum annuum*). *Journal of Food Composition and Analysis*, *111*, 104598. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104598>
- Lučić, M., Momčilović, M., Marković, J., Jović, M., Smičiklas, I., & Onjia, A. (2023). Monte Carlo simulation of health risk from cadmium, lead, and nickel in cigarettes. *Toxicological and Environmental Chemistry*, *105*(1–7), 92–110. <https://doi.org/10.1080/02772248.2023.2177291>
- Luo, Z., Ma, J., Chen, F., Li, X., & Zhang, S. (2018). Effects of Pb smelting on the soil bacterial community near a secondary lead plant. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *15*(5). <https://doi.org/10.3390/ijerph15051030>
- Mamat, A., Zhang, Z., Mamat, Z., Zhang, F., & Yinguang, C. (2020). Pollution assessment and health risk evaluation of eight (metalloid) heavy metals in farmland soil of 146 cities in China. *Environmental Geochemistry and Health*, *42*, 3949–3963. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00634-y>.
- Marković, J., Jović, M., Smičiklas, I., Pezo, L., Šljivić-Ivanović, M., Onjia, A., & Popović, A. (2016). Chemical speciation of metals in unpolluted soils of different types: Correlation with soil characteristic and an ANN modelling approach. *Journal of Geochemical Exploration*, *165*, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.03.004>
- Marković, J., Jović, M., Smičiklas, I., Šljivić-Ivanović, M., Onjia, A., Trivunac, K., & Popović, A. (2019). Cadmium retention and distribution in contaminated soil: effects and interactions of soil properties, contamination level, aging time and in situ immobilization agents. *Ecotoxicology and environmental safety*, *174*, 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.001>
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., & Díez, S. (2017). Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environmental research*, *154*, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.021>.
- Martín, J. A. R., Arias, M. L., & Corbí, J. M. G. (2006). Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations. *Environmental pollution*, *144*(3), 1001–1012. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.045>.
- Mazurek, R., Kowalska, J., Gašiorek, M., Zadrożny, P., Józefowska, A., Zaleski, T., ... & Orłowska, K. (2017). Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, *168*, 839–850. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.126>.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., & Sánchez, J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, *65*(5), 863–872. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.016>.
- Miletić, A., Lučić, M., & Onjia, A. (2023). Exposure factors in health risk assessment of heavy metal (loid) s in soil and sediment. *Metals*, *13*(7), 1266. <https://doi.org/10.3390/met13071266>
- Miletić, A., Lučić, M., Đorđević, A., & Onjia, A. (2021). Pollution indices of trace elements in soils of Pčinja and Jablanica districts. *Soils for Future under Global Challenges, Book of abstracts*, 91.
- Miletić, A., Radomirović, M., Đorđević, A., Bogosavljević, J., Lučić, M., & Onjia, A. (2022). Geospatial Mapping of Ecological Risk From Potentially Toxic Elements in Soil in the Pannonian-Carpathian Border Area South of the Danube. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, *17*(2), 351–363. <https://doi.org/10.26471/cjees/2022/017/227>
- Miletić, A., Savić, A., Slavković-Beškoski, L., Đorđević, A., Dragovic, S., Dragovic, R., & Onjia, A. (2020). Geospatial mapping of health risk from trace metal (loid) s in the soil at an abandoned painting factory. *Serbian Journal of Geosciences*, *6*(1), 1–7. <https://doi.org/10.18485/srbjgeosci.2020.6.1.1>.

- Miskowiec, P., Laptas, A., & Zieba, K. (2015). Soil pollution with heavy metals in industrial and agricultural areas: a case study of Olkusz District. *Journal of Elementology*, 20(2). <https://doi.org/10.5601/jelem.2014.19.3.691>.
- Mohammadi, A. A., Zarei, A., Esmailzadeh, M., Taghavi, M., Yousefi, M., Yousefi, Z., Sedighi, F., & Javan, S. (2020). Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risks Assessment in Soils Around an Industrial Zone in Neyshabur, Iran. *Biological Trace Element Research*, 195(1), 343–352. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01816-1>
- Mohammadi, A. A., Zarei, A., Majidi, S., Ghaderpoury, A., Hashempour, Y., Saghi, M. H., ... & Ghaderpoori, M. (2019). Carcinogenic and non-carcinogenic health risk assessment of heavy metals in drinking water of Khorramabad, Iran. *MethodsX*, 6, 1642-1651. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.07.017>.
- Mohammed, A. S., Kapri, A., & Goel, R. (2011). Heavy metal pollution: source, impact, and remedies. *Biomanagement of metal-contaminated soils*, 1-28. Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-1914-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1914-9_1)
- Monged, M. H., Hassan, H. B., & El-Sayed, S. A. (2020). Spatial distribution and ecological risk assessment of natural radionuclides and trace elements in agricultural soil of northeastern Nile Valley, Egypt. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(7), 338. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04678-9>.
- Morgado, R. G., Loureiro, S., & González-Alcaraz, M. N. (2018). Changes in soil ecosystem structure and functions due to soil contamination. *Soil pollution*, 59-87. Academic Press. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00003-0>
- Müller G (1969) Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river. *Geojournal*, 2, 108-118.
- Obiri-Nyarko, F., Duah, A. A., Karikari, A. Y., Agyekum, W. A., Manu, E., & Tagoe, R. (2021). Assessment of heavy metal contamination in soils at the Kpone landfill site, Ghana: Implication for ecological and health risk assessment. *Chemosphere*, 282, 131007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131007>
- Ogundele, L. T., Adejoro, I. A., & Ayeku, P. O. (2019). Health risk assessment of heavy metals in soil samples from an abandoned industrial waste dumpsite in Ibadan, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(5). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7454-8>
- Onjia, A. (2021). Chemometrics for soil pollution monitoring. *Book of Abstracts/3rd International and 15th National Congress Soils for Future Under Global Challenges, 21-24 September 2021 Sokobanja, Serbia, 7*. Belgrade: Serbian Society of Soil Science.
- Onjia, A. E. (2017). *Chemometric approach to the experiment optimization and data evaluation in analytical chemistry*. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Onjia, A., Huang, X., Trujillo González, J. M., & Egbueri, J. C. (2022). Chemometric approach to distribution, source apportionment, ecological and health risk of trace pollutants. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 1107465. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1107465>
- Orosun, M. M. (2021). Assessment of arsenic and its associated health risks due to mining activities in parts of North-central Nigeria: Probabilistic approach using Monte Carlo. *Journal of Hazardous Materials*, 412, 125262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125262>
- Oves, M., Khan, M. S., Zaidi, A., & Ahmad, E. (2012). Soil Contamination, Nutritive Value, and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals: An Overview. In A. Zaidi, P. A. Wani, & M. S. Khan (Eds.), *Toxicity of Heavy Metals to Legumes and Bioremediation* (pp. 1–27). Springer Vienna. [https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0730-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0730-0_1)
- Pan, L. B., Ma, J., Wang, X. L., & Hou, H. (2016). Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: levels, sources and spatial distribution. *Chemosphere*, 148, 248-254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.049>.
- Pan, L., Wang, Y., Ma, J., Hu, Y., Su, B., Fang, G., Wang, L., & Xiang, B. (2018). A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(2), 1055–1069. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0513-1>
- Papadopoulos, C. E., & Yeung, H. (2001). Uncertainty estimation and Monte Carlo simulation

- method. *Flow Measurement and Instrumentation*, 12(4), 291-298. [https://doi.org/10.1016/S0955-5986\(01\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0955-5986(01)00015-2)
- Pecina, V., Brtnický, M., Baltazár, T., Juříčka, D., Kynický, J., & Vašinová Galiová, M. (2021). Human health and ecological risk assessment of trace elements in urban soils of 101 cities in China: A meta-analysis. *Chemosphere*, 267, 129215. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129215>
- Peng, J., Zhang, S., Han, Y., Bate, B., Ke, H., & Chen, Y. (2022). Soil heavy metal pollution of industrial legacies in China and health risk assessment. *Science of The Total Environment*, 816, 151632. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151632>
- Pobi, K. K., Nayek, S., Gope, M., Rai, A. K., & Saha, R. (2020). Sources evaluation, ecological and health risk assessment of potential toxic metals (PTMs) in surface soils of an industrial area, India. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(12), 4159–4180. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00517-2>
- Právělie, R., Patriche, C., Borrelli, P., Panagos, P., Roșca, B., Dumitrașcu, M., ... & Bandoc, G. (2021). Arable lands under the pressure of multiple land degradation processes. A global perspective. *Environmental Research*, 194, 110697. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110697>
- Radomirović, M., Čirović, Ž., Maksin, D., Bakić, T., Lukić, J., Stanković, S., & Onjia, A. (2020). Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Soil at a Former Painting Industry Facility. *Frontiers in Environmental Science*, 8, 560415. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.560415>
- Radomirović, M., Mijatović, N., Vasić, M., Tanaskovski, B., Mandić, M., Pezo, L., & Onjia, A. (2021). The characterization and pollution status of the surface sediment in the Boka Kotorska Bay, Montenegro. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(38), 53629-53652. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14382-8>
- Radomirović, M., Miletić, A., & Onjia, A. (2023). Accumulation of heavy metal (loid) s and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of the Prahovo Port (Danube) and associated risks. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(2), 323. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10926-2>
- Radomirović, M., Stanković, S., Mandić, M., Jović, M., Mandić, L. J., Dragović, S., & Onjia, A. (2021). Spatial distribution, radiological risk assessment and positive matrix factorization of gamma-emitting radionuclides in the sediment of the Boka Kotorska Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 169, 112491. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112491>
- Radomirović, M., Tanaskovski, B., Pezo, L., Ceccotto, F., Cantaluppi, C., Onjia, A., & Stanković, S. (2021). Spatial and temporal distribution of pollution indices in marine surface sediments—a chemometric approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 42496-42515. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13644-9>
- Radulović, J., Lučić, M., Nešić, A., & Onjia, A. (2023). Multivariate assessment and risk ranking of pesticide residues in Citrus fruits. *Foods*, 12(13), 2454. <https://doi.org/10.3390/foods12132454>
- Raffa, C. M., Chiampo, F., & Shanthakumar, S. (2021). Remediation of metal/metalloid-polluted soils: A short review. *Applied Sciences*, 11(9), 4134. <https://doi.org/10.3390/app11094134>
- Rajaković, L. V., Todorović, Ž., Rajaković-Ognjanović, V. N., Onjia, A. (2013) Analytical methods for arsenic speciation analysis, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(10): 1461-1479. <https://doi.org/10.2298/JSC130315064R>
- Raymond, R. (1986). Out of the Fiery Furnace: The Impact of Metals on the History of Mankind. *Penn State Press*. University Park, PA, USA.
- Rehman, I. ur, Ishaq, M., Ali, L., Khan, S., Ahmad, I., Din, I. U., & Ullah, H. (2018). Enrichment, spatial distribution of potential ecological and human health risk assessment via toxic metals in soil and surface water ingestion in the vicinity of Sewakht mines, district Chitral, Northern Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 154, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.033>

- Rezvani, N., Bolduc D.L. (2014) Monte Carlo Analysis, *Encyclopedia of Toxicology*, 3, 393-396 <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00631-X>
- Rodriguez, J. H., Salazar, M. J., Steffan, L., Pignata, M. L., Franzaring, J., Klumpp, A., & Fangmeier, A. (2014). Assessment of Pb and Zn contents in agricultural soils and soybean crops near to a former battery recycling plant in Córdoba, Argentina. *Journal of Geochemical Exploration*, 145, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.05.025>
- Romic, M., & Romic, D. (2003). Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental geology*, 43, 795-805. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0694-9>.
- Rudnick R.L., Gao S. (2003). Composition of the continental crust. In *The Crust* (ed. R.L. Rudnick) Vol. 3 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian). Elsevier–Pergamon, Oxford, pp. 1–64
- Saljnikov, E., Mrvic, V., Cakmak, D., Nikoloski, M., Perovic, V., Kostic, L., & Brebanovic, B. (2009). Spatial distribution of selected heavy metals and soil fertility status in south-eastern Serbia. *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 1376.
- Schneider, A. R., Morvan, X., Saby, N. P. A., Cancès, B., Ponthieu, M., Gommeaux, M., & Marin, B. (2016). Multivariate spatial analyses of the distribution and origin of trace and major elements in soils surrounding a secondary lead smelter. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(15), 15164–15174. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6624-2>
- Schober, P., Boer, C., & Schwarte, L. A. (2018). Correlation coefficients: appropriate use and interpretation. *Anesthesia & analgesia*, 126(5), 1763-1768.
- Schwarz, G., Ratick, S. (2009). *Monte Carlo Simulation*, Elsevier Ltd.
- Selivanov, O., & Martsev, A. (2019). Heavy metals content in agricultural soils of Vladimir region, Russia. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 403 (1), 012170. IOP Publishing.
- She, W., Guo, L., Gao, J., Zhang, C., Wu, S., Jiao, Y., & Zhu, G. (2022). Spatial Distribution of Soil Heavy Metals and Associated Environmental Risks near Major Roads in Southern Tibet, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(14), 8380. <https://doi.org/10.3390/ijerph19148380>
- Shen, L., Zeng, J., Guo, E., Cheng, Y., Li, L., Niu, C., Yuan, Y., & Ma, L. (2023). Source apportionment and risk assessment of heavy metals in urban soils from a central China city by using positive matrix factorization model coupled with Monte Carlo simulation. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 37, 291–304.
- Shen, W., Hu, Y., Zhang, J., Zhao, F., Bian, P., & Liu, Y. (2021). Spatial distribution and human health risk assessment of soil heavy metals based on sequential Gaussian simulation and positive matrix factorization model: A case study in irrigation area of the Yellow River. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 225, 112752. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112752>
- Shi, X. M., Liu, S., Song, L., Wu, C. S., Yang, B., Lu, H. Z., Wang, X., & Zakari, S. (2022). Contamination and source-specific risk analysis of soil heavy metals in a typical coal industrial city, central China. *Science of the Total Environment*, 836, 155694. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155694>
- Shi, X.-M., Liu, S., Song, L., Wu, C.-S., Yang, B., Lu, H.-Z., Wang, X., & Zakari, S. (2022). Contamination and source-specific risk analysis of soil heavy metals in a typical coal industrial city, central China. *Science of The Total Environment*, 836, 155694. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155694>
- Slavković, L., Škrbić, B., Miljević, N., & Onjia, A. (2004). Principal component analysis of trace elements in industrial soils. *Environmental Chemistry Letters*, 2, 105-108. <https://doi.org/10.1007/s10311-004-0073-8>
- Slavković-Beškoski, L., Ignjatović, L., Čujić, M., Vesković, J., Trivunac, K., Stojaković, J., ... & Onjia, A. (2024). Ecological and Health Risk Attributed to Rare Earth Elements in Coal Fly Ash. *Toxics*, 12(1), 71. <https://doi.org/10.3390/toxics12010071>

- Službeni glasnik Republike Srbije (2018) Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu, Službeni glasnik Republike Srbije br. 30/2018. Dostupno na: <https://www.paragraf.rs/propisi/uredba-granicnim-vrednostima-zagadjujucih-stetnih-opasnih-materija-zemljistu.html>.
- Smith, P., House, J. I., Bustamante, M., Sobocká, J., Harper, R., Pan, G., ... & Pugh, T. A. (2016). Global change pressures on soils from land use and management. *Global change biology*, 22(3), 1008-1028. <https://doi.org/10.1111/gcb.13068>
- Sun, J., Zhao, M., Huang, J., Liu, Y., Wu, Y., Cai, B., Han, Z., Huang, H., & Fan, Z. (2022). Determination of priority control factors for the management of soil trace metal(loid)s based on source-oriented health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127116. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127116>
- Šljivić-Ivanović, M., Smičiklas, I., Jović, M., Dimović, S., & Onjia, A. (2018). Amendment type and dose effects onto coexisting copper, lead, and nickel ions distribution in soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3981-0>
- Štetić S, Trišić I (2018) Strengthening the tourism offer – Case study Braničevo District. The 3rd International Thematic Monograph: Modern Management Tools and Economy of Tourism Sector in Present Era. 637–650. <https://doi.org/10.31410/tmt.2018.637>.
- Tanić, M. N., Dinić, D., Kartalović, B., Mihaljev, Ž., Stupar, S., Čujić, M., & Onjia, A. (2023). Occurrence, Source Apportionment, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Urban Parks in a Mid-Sized City. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(7), 484. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06504-4>
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of geophysics*, 33(2), 241-265.
- Thinh, N. Van, Osanai, Y., Adachi, T., Vuong, B. T. S., Kitano, I., Chung, N. T., & Thai, P. K. (2021). Removal of lead and other toxic metals in heavily contaminated soil using biodegradable chelators: GLDA, citric acid and ascorbic acid. *Chemosphere*, 263, 127912. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127912>
- Thompson A, Goynes KW (2012) Introduction to the sorption of chemical constituents in soils. *Nature Education Knowledge*, 4(4):7.
- Tian, X., Xiao, H., Liu, Y., & Ding, W. (2021). Design and simulation of a secondary resource recycling system: A case study of lead-acid batteries. *Waste Management*, 126, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.038>
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer meeresuntersuchungen*, 33, 566-575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.
- Trujillo-González, J. M., Torres-Mora, M. A., Serrano-Gómez, M., Castillo-Monroy, E. F., Ballesta, R. J., & Rodrigo-Comino, J. (2022). Mapping Potential Toxic Elements in Agricultural and Natural Soils of the Piedemonte Llanero in Colombia. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(4), 102.
- Uluturhan, E. (2010). Heavy metal concentrations in surface sediments from two regions (Saros and Gökova Gulfs) of the Eastern Aegean Sea. *Environmental monitoring and assessment*, 165, 675-684. <https://doi.org/10.1007/s106615-009-0978-6>.
- USEPA (1989) Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. 1, Human Health Evaluation Manual (Part A) (Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, 1989).
- USEPA (1996) EPA 3050b Method, Acid digestion of sediments, sludges, and soils, Washington, DC.
- USEPA (2012) Integrated Risk Information System of the US Environmental Protection Agency; US Environmental Protection Agency (USEPA): Washington, DC, USA, 2012.
- USEPA. Regional Screening Levels (RSLs)—User’s Guide; Available online: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide> (accessed on November 13, 2023).
- Ustaoğlu, F., & Islam, M. S. (2020). Potential toxic elements in sediment of some rivers at Giresun,

- Northeast Turkey: A preliminary assessment for ecotoxicological status and health risk. *Ecological indicators*, 113, 106237. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106237>
- Vesković, J., Bulatović, S., Miletić, A., Tadić, T., Marković, B., Nastasović, A., & Onjia, A. (2024a). Source-specific probabilistic health risk assessment of potentially toxic elements in groundwater of a copper mining and smelter area. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00477-023-02643-6>
- Vesković, J., Deršek-Timotić, I., Lučić, M., Miletić, A., Đolić, M., Ražić, S., & Onjia, A. (2024). Entropy-weighted water quality index, hydrogeochemistry, and Monte Carlo simulation of source-specific health risks of groundwater in the Morava River plain (Serbia). *Marine Pollution Bulletin*, 201, 116277. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116277>
- Vesković, J., Lučić, M., Ristić, M., Perić-Grujić, A., & Onjia, A. (2024b). Spatial Variability of Rare Earth Elements in Groundwater in the Vicinity of a Coal-Fired Power Plant and Associated Health Risk. *Toxics*, 12(1), 62. <https://doi.org/10.3390/toxics12010062>
- Viana, C. M., Freire, D., Abrantes, P., Rocha, J., & Pereira, P. (2022). Agricultural land systems importance for supporting food security and sustainable development goals: A systematic review. *Science of the total environment*, 806, 150718. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150718>
- Vidal, O., Rostom, F., François, C., & Giraud, G. (2017). Global Trends in Metal Consumption and Supply: The Raw Material–Energy Nexus. *Elements*, 13(5), 319–324. <https://doi.org/10.2138/gselements.13.5.319>
- Walkley, A., & Black, I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science*, 37(1), 29–38. <https://doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003>
- Wang, G., Liu, H.-Q., Gong, Y., Wei, Y., Miao, A.-J., Yang, L.-Y., & Zhong, H. (2017). Risk Assessment of Metals in Urban Soils from a Typical Industrial City, Suzhou, Eastern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(9), 1025. <https://doi.org/10.3390/ijerph14091025>
- Wang, H.-Z., Cai, L.-M., Wang, Q.-S., Hu, G.-C., & Chen, L.-G. (2021). A comprehensive exploration of risk assessment and source quantification of potentially toxic elements in road dust: A case study from a large Cu smelter in central China. *CATENA*, 196, 104930. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104930>
- Wang, J., Gao, B., Yin, S., Xu, D., Liu, L., & Li, Y. (2019). Simultaneous Health Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Soils and Sediments of the Guishui River Basin, Beijing. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(22), 4539. <https://doi.org/10.3390/ijerph16224539>
- Wang, M., Zhang, C., Zhang, Z., Li, F., & Guo, G. (2016). Distribution and integrated assessment of lead in an abandoned lead-acid battery site in Southwest China before redevelopment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.017>
- Wang, W., Lu, N., Pan, H., Wang, Z., Han, X., Zhu, Z., & Guan, J. (2022). Heavy Metal Pollution and Its Prior Pollution Source Identification in Agricultural Soil: A Case Study in the Qianguo Irrigation District, Northeast China. *Sustainability*, 14(8), 4494. <https://doi.org/10.3390/su14084494>
- Wang, Z., Zhang, J., & Watanabe, I. (2022). Source Apportionment and Risk Assessment of Soil Heavy Metals due to Railroad Activity Using a Positive Matrix Factorization Approach. *Sustainability*, 15(1), 75. <https://doi.org/10.3390/su15010075>
- Wcisło, E., Ioven, D., Kucharski, R., & Szduj, J. (2002). Human health risk assessment case study: An abandoned metal smelter site in Poland. *Chemosphere*, 47(5), 507–515. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00301-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00301-0)
- Wei, M., Pan, A., Ma, R., & Wang, H. (2023). Distribution characteristics, source analysis and health risk assessment of heavy metals in farmland soil in Shiquan County, Shaanxi Province.

- Process Safety and Environmental Protection*, 171, 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.089>
- Wold, S., Esbensen, K., & Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 2(1-3), 37-52.
- Wu, J., Li, J., Teng, Y., Chen, H., & Wang, Y. (2020). A partition computing-based positive matrix factorization (PC-PMF) approach for the source apportionment of agricultural soil heavy metal contents and associated health risks. *Journal of Hazardous Materials*, 388, 121766. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121766>
- Wu, J., Lu, J., Li, L., Min, X., & Luo, Y. (2018). Pollution, ecological-health risks, and sources of heavy metals in soil of the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. *Chemosphere*, 201, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.122>
- Wu, L., Yue, W., Wu, J., Cao, C., Liu, H., & Teng, Y. (2023). Metal-mining-induced sediment pollution presents a potential ecological risk and threat to human health across China: A meta-analysis. *Journal of Environmental Management*, 329, 117058. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117058>
- Wu, W., Wu, P., Yang, F., Sun, D., Zhang, D.-X., & Zhou, Y.-K. (2018). Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility. *Science of The Total Environment*, 630, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.183>
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>.
- Xia, Q., Zhang, J., Chen, Y., Ma, Q., Peng, J., Rong, G., Tong, Z., & Liu, X. (2020). Pollution, Sources and Human Health Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Different Land Use Types under the Background of Industrial Cities. *Sustainability*, 12(5), 2121. <https://doi.org/10.3390/su12052121>
- Xiang, M., Li, Y., Yang, J., Lei, K., Li, Y., Li, F., ... & Cao, Y. (2021). Heavy metal contamination risk assessment and correlation analysis of heavy metal contents in soil and crops. *Environmental Pollution*, 278, 116911. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116911>
- Xiang, Q., Yu, H., Chu, H., Hu, M., Xu, T., Xu, X., & He, Z. (2022). The potential ecological risk assessment of soil heavy metals using self-organizing map. *Science of the Total Environment*, 843, 156978. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156978>
- Xu, L., Dai, H., Skuza, L., & Wei, S. (2021). Comprehensive exploration of heavy metal contamination and risk assessment at two common smelter sites. *Chemosphere*, 285, 131350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131350>
- Xu, X., Hu, X., Wang, T., Sun, M., Wang, L., & Zhang, L. (2021). Non-inverted U-shaped challenges to regional sustainability: The health risk of soil heavy metals in coastal China. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123746. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123746>
- Xue, S., Korna, R., Fan, J., Ke, W., Lou, W., Wang, J., & Zhu, F. (2023). Spatial distribution, environmental risks, and sources of potentially toxic elements in soils from a typical abandoned antimony smelting site. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 127, 780–790. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.07.009>
- Yadav, I. C., Devi, N. L., Singh, V. K., Li, J., & Zhang, G. (2019). Spatial distribution, source analysis, and health risk assessment of heavy metals contamination in house dust and surface soil from four major cities of Nepal. *Chemosphere*, 218, 1100–1113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.202>
- Yan, L., Franco, A.-M., & Elio, P. (2021). Health risk assessment via ingestion and inhalation of soil PTE of an urban area. *Chemosphere*, 281, 130964. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130964>
- Yang, J., Guo, Z., Jiang, L., Sarkodie, E. K., Li, K., Shi, J., ... & Liu, X. (2022). Cadmium, lead and arsenic contamination in an abandoned nonferrous metal smelting site in southern China: Chemical speciation and mobility. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 239, 113617.



- <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113617>
- Yang, J., Sun, Y., Wang, Z., Gong, J., Gao, J., Tang, S., ... & Duan, Z. (2022). Heavy metal pollution in agricultural soils of a typical volcanic area: Risk assessment and source appointment. *Chemosphere*, *304*, 135340. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135340>
- Yang, L., Huang, B., Mao, M., Yao, L., Hickethier, M., & Hu, W. (2015). Trace metal accumulation in soil and their phytoavailability as affected by greenhouse types in north China. *Environmental science and pollution research*, *22*, 6679-6686. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3862-z>.
- Yang, Q., Zhang, L., Wang, H., & Martín, J. D. (2022). Bioavailability and health risk of toxic heavy metals (As, Hg, Pb and Cd) in urban soils: A Monte Carlo simulation approach. *Environmental Research*, *214*, 113772. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113772>
- Yang, S., He, M., Zhi, Y., Chang, S. X., Gu, B., Liu, X., & Xu, J. (2019). An integrated analysis on source-exposure risk of heavy metals in agricultural soils near intense electronic waste recycling activities. *Environment international*, *133*, 105239. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105239>
- Yang, S., Zhao, J., Chang, S. X., Collins, C., Xu, J., & Liu, X. (2019). Status assessment and probabilistic health risk modeling of metals accumulation in agriculture soils across China: A synthesis. *Environment International*, *128*, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.044>
- Yap, C. K., Chew, W., Al-Mutairi, K. A., Nulit, R., Ibrahim, Mohd. H., Wong, K. W., Bakhtiari, A. R., Sharifinia, M., Ismail, M. S., Leong, W. J., Tan, W. S., Cheng, W. H., Okamura, H., You, C. F., & Al-Shami, S. A. (2021). Assessments of the Ecological and Health Risks of Potentially Toxic Metals in the Topsoils of Different Land Uses: A Case Study in Peninsular Malaysia. *Biology*, *11*(1), 2. <https://doi.org/10.3390/biology11010002>
- Yu, F., Zhang, J., Li, Z., & Liu, S. (2022). Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from Recycled Lead Smelting Sites. *Water (Switzerland)*, *14*(9). <https://doi.org/10.3390/w14091445>
- Yu, L., Liu, H., Liu, W., Qin, P., Yu, J., Zhou, B., Zhang, F., Chen, Z., Zhao, Y., & Shi, Z. (2022). Spatial Distribution, Pollution Characteristics, and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Typical Agricultural County, East China. *Agriculture*, *12*(10), 1565. <https://doi.org/10.3390/agriculture12101565>
- Yuan, B., Cao, H., Du, P., Ren, J., Chen, J., Zhang, H., Zhang, Y., & Luo, H. (2023). Source-oriented probabilistic health risk assessment of soil potentially toxic elements in a typical mining city. *Journal of Hazardous Materials*, *443*(PB), 130222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130222>
- Zeng, J., Ke, W., Deng, M., Tan, J., Li, C., Cheng, Y., & Xue, S. (2023). A practical method for identifying key factors in the distribution and formation of heavy metal pollution at a smelting site. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *127*, 552–563. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.06.026>
- Zeng, J., Luo, X., Cheng, Y., Ke, W., Hartley, W., Li, C., ... & Xue, S. (2022). Spatial distribution of toxic metal (loid) s at an abandoned zinc smelting site, Southern China. *Journal of Hazardous Materials*, *425*, 127970. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127970>
- Zerizghi, T., Guo, Q., Tian, L., Wei, R., & Zhao, C. (2022). An integrated approach to quantify ecological and human health risks of soil heavy metal contamination around coal mining area. *Science of the Total Environment*, *814*, 152653. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152653>
- Zhang, F., Liu, Y., Zhang, H., Ban, Y., Wang, J., Liu, J., Zhong, L., Chen, X., & Zhu, B. (2016). Investigation and evaluation of children's blood lead levels around a lead battery factory and influencing factors. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *13*(6). <https://doi.org/10.3390/ijerph13060541>

- Zhang, H., Cai, A., Wang, X., Wang, L., Wang, Q., Wu, X., & Ma, Y. (2021). Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Soils from Handan City. *Applied Sciences*, *11*(20), 9615. <https://doi.org/10.3390/app11209615>
- Zhang, H., Zhang, F., Song, J., Tan, M. L., Kung, H., & Johnson, V. C. (2021). Pollutant source, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils from coal mining areas in Xinjiang, China. *Environmental Research*, *202*, 111702. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111702>
- Zhang, L., Yang, Z., Peng, M., & Cheng, X. (2022). Contamination Levels and the Ecological and Human Health Risks of Potentially Toxic Elements (PTEs) in Soil of Baoshan Area, Southwest China. *Applied Sciences*, *12*(3), 1693. <https://doi.org/10.3390/app12031693>
- Zhang, R., Chen, T., Zhang, Y., Hou, Y., & Chang, Q. (2020). Health risk assessment of heavy metals in agricultural soils and identification of main influencing factors in a typical industrial park in northwest China. *Chemosphere*, *252*, 126591. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126591>
- Zhang, X., Wei, S., Sun, Q., Wadood, S. A., & Guo, B. (2018). Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around Hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principle components analysis and geo statistical analysis. *Ecotoxicology and environmental safety*, *159*, 354-362. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.072>
- Zhang, Y., Li, S., Chen, Z., Wang, F., Chen, J., & Wang, L. (2018). A systemic ecological risk assessment based on spatial distribution and source apportionment in the abandoned lead acid battery plant zone, China. *Journal of hazardous materials*, *354*, 170-179. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.054>
- Zhang, Y., Wang, S., Gao, Z., Zhang, H., Zhu, Z., Jiang, B., Liu, J., & Dong, H. (2021). Contamination characteristics, source analysis and health risk assessment of heavy metals in the soil in Shi River Basin in China based on high density sampling. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *227*, 112926. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112926>
- Zhang, Yunxia, Li, T., Guo, Z., Xie, H., Hu, Z., Ran, H., Li, C., & Jiang, Z. (2023). Spatial heterogeneity and source apportionment of soil metal(loid)s in an abandoned lead/zinc smelter. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *127*, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.06.015>
- Zheng, Y. M., Chen, T. B., & Zheng, G. D. (2005). Chromium and nickel accumulations in soils under different land use. *Resources Science*, *27*(6), 162-166.
- Zhou, L., Zhao, X., Meng, Y., Fei, Y., Teng, M., Song, F., & Wu, F. (2022). Identification priority source of soil heavy metals pollution based on source-specific ecological and human health risk analysis in a typical smelting and mining region of South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *242*(8), 113864. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113864>
- Zhou, Y., Jiang, D., Ding, D., Wu, Y., Wei, J., Kong, L., ... & Deng, S. (2022). Ecological-health risks assessment and source apportionment of heavy metals in agricultural soils around a super-sized lead-zinc smelter with a long production history, in China. *Environmental Pollution*, *307*, 119487. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119487>
- Zhou, Y., Niu, L., Liu, K., Yin, S., & Liu, W. (2018). Arsenic in agricultural soils across China: distribution pattern, accumulation trend, influencing factors, and risk assessment. *Science of the Total Environment*, *616*, 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.232>

## PRILOG

**Tabela P1.** Vrednosti vektora za prve dve komponente toksičnih elemenata ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

Varijabla	PC1	PC2
As	0,589	0,186
B	0,930	-0,027
Cd	0,860	-0,195
Cr	0,821	-0,129
Cu	0,623	0,069
Mn	0,677	-0,493
Mo	0,355	0,571
Ni	0,617	0,464
Pb	0,882	-0,071
Zn	0,848	0,211
pH	0,064	0,820
C <sub>org</sub>	0,449	-0,398

**Tabela P2.** Doprinosi analiziranih parametara u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu za četiri identifikovana faktora

	F1	F2	F3	F4
As	15,6	0	77	7,3
B	15,1	43,5	14	27,3
Cd	0	37,1	62,9	0
Cr	37,8	56	6,1	0
Cu	12,3	41,3	19,4	27
Mn	13,2	60	0	26,8
Mo	0	6,2	29,8	64
Ni	80	8,2	0	11,9
Pb	28,4	38,9	15,9	16,8
Zn	28,4	37,8	8,5	25,4
pH	10,4	39	0,9	49,7
C <sub>org</sub>	2,8	54,7	9,4	33,2

**Tabela P3.** Doprinosi analiziranih parametara u ispitivanom industrijskom zemljištu za četiri identifikovana faktora za tri sloja zemljišta

	F1	F2	F3	F4
pH	4,4	0	4,1	91,5
As	4,4	0	95,6	0
Cd	86,9	0	5,5	7,6
Cr	5,1	0	70,1	24,8
Hg	79,3	20,7	0	0
Pb	83,7	8,7	4,3	3,3
Al	3,8	1,9	0	94,3
Zn	1,8	98,2	0	0
Cu	3,7	76,6	14,3	5,4
Ni	0	13,6	58,3	28
Sb	85,1	5	5	4,8

**Tabela P4.** Sadržaj peska, gline i praha u uzorcima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

Uz.	Pesak	Glina	Prah	Uz.	Pesak	Glina	Prah	Uz.	Pesak	Glina	Prah	Uz.	Pesak	Glina	Prah
1	26,34	28,12	45,54	51	51,43	13,64	34,93	101	23,66	20,52	55,82	151	14	28,16	57,84
2	28,14	26,28	45,59	52	17,72	20,72	61,57	102	29,95	14,72	55,33	152	9,73	33,56	56,71
3	17,19	36,51	46,29	53	16,6	32,39	51	103	18,11	21,92	59,98	153	19,5	32,64	47,86
4	32,85	13,28	53,88	54	42,26	23,92	33,82	104	17,37	20,36	62,27	154	24,15	19,52	56,34
5	39,93	10,4	49,67	55	36,77	23,24	39,99	105	56,15	16,12	27,74	155	9,25	36,2	54,56
6	30,16	19,32	50,53	56	12,37	27,47	60,16	106	13,96	30,32	55,72	156	41,06	15,84	43,1
7	30,16	21,76	48,09	57	21,31	26,44	52,25	107	11,98	19,24	68,78	157	18,98	33,52	47,51
8	19,28	24,68	56,04	58	16,93	31,76	51,31	108	17,43	14,8	67,77	158	18,53	28,48	53
9	22,02	11,08	66,91	59	8,63	29,64	61,74	109	26,11	15,48	58,42	159	22,92	17,6	59,49
10	22,18	26,95	50,86	60	17,46	30,68	51,87	110	28,32	19,44	52,24	160	23,65	20,08	56,26
11	32,97	13,36	53,67	61	9,62	60,87	29,51	111	27,79	30,28	41,95	161	16,82	24,2	58,98
12	60,99	9,32	29,7	62	12,41	36,31	51,28	112	23,8	20,16	56,05	162	14,41	25,96	59,64
13	26,39	10,84	62,77	63	12,56	33,2	54,24	113	24,76	16,68	58,56	163	21,51	21,32	57,18
14	23,96	30,72	45,33	64	9,01	28	62,99	114	88,22	6,8	4,98	164	24,8	13,6	61,6
15	24,51	13,92	61,58	65	10,05	30,12	59,84	115	74,41	10,84	14,75	165	13,17	26,36	60,47
16	26,29	17,76	55,95	66	25,6	38,67	35,72	116	26,85	16,16	56,99	166	10,59	28	61,41
17	27,19	30,44	42,38	67	23,63	36,79	39,57	117	58,9	8,52	32,58	167	18,63	18,64	62,73
18	18,63	14,56	66,8	68	10,85	45,76	43,39	118	26,34	14,96	58,69	168	25,17	35,76	39,08
19	74,24	7,4	18,36	69	13,1	39,44	47,46	119	19,4	31,72	48,89	169	35,79	19,84	44,37
20	61,13	10,2	28,68	70	12,67	36,48	50,85	120	14,26	22,48	63,27	170	11,42	31,4	57,18
21	22,13	28,12	49,76	71	9,75	24,24	66,02	121	33,38	17,56	49,06	171	9,92	35,55	54,52
22	20,1	15,12	64,78	72	6,87	35,91	57,22	122	12,51	31,24	56,26	172	10,91	24,44	64,65
23	29,3	10,12	60,58	73	9,5	32,68	57,83	123	20,22	19,12	60,67	173	29,82	26,52	43,66
24	37,07	11,44	51,49	74	13,39	34	52,61	124	15,91	35,68	48,42	174	13,03	30,47	56,49
25	75,09	10,6	14,32	75	7,91	32,12	59,97	125	31,91	26,84	41,25	175	10,94	45,52	43,54
26	9,92	21,6	68,49	76	11,64	37,8	50,56	126	12,4	16,08	71,52	176	13,45	23,8	62,75
27	41,31	18,24	40,44	77	18,28	37,87	43,86	127	34,61	15,84	49,56	177	11,52	28,64	59,85
28	47,58	23,92	28,51	78	12,4	30,2	57,41	128	67,69	8,8	23,52	178	7,74	41,47	50,78
29	20,48	26,92	52,6	79	18,44	30,23	51,32	129	45,35	12,72	41,94	179	22,89	34,39	42,73
30	31,97	36,24	31,79	80	4,75	34,4	60,86	130	38,22	11,04	50,74	180	11,37	30,96	57,68
31	14,61	33,48	51,92	81	16,51	42,99	40,5	131	14,66	33,11	52,22	181	17,6	30,63	51,76
32	10,77	42,36	46,87	82	12,45	32,8	54,76	132	27,46	16,8	55,75	182	8,1	33,75	58,15
33	11,32	26,4	62,29	83	10,12	22,2	67,68	133	17,08	17,48	65,45	183	17,5	30,11	52,38
34	15,22	28,08	56,71	84	12,29	23,52	64,19	134	23,13	22,68	54,19	184	7,1	36,43	56,46
35	18,46	27	54,53	85	18,98	20,6	60,43	135	14,19	36,72	49,1	185	12,25	26,24	61,52
36	19,13	38,24	42,63	86	55,25	12,72	32,04	136	19,22	21,44	59,33	186	13,53	33,36	53,12
37	21,63	32	46,37	87	9,9	17,92	72,18	137	12,1	25,44	62,46	187	10,39	30,8	58,81
38	13,61	28,44	57,95	88	60,28	11,4	28,32	138	11,87	29,44	58,69	188	17,81	28,2	53,99
39	13,48	38,24	48,29	89	73,92	10,2	15,88	139	14,77	32,44	52,8	189	13,35	32,64	54,01
40	15,57	17,08	67,35	90	55,19	9,6	35,21	140	14,01	24,96	61,04	190	15,34	33,88	50,78
41	23,72	12,76	63,52	91	18,37	13,88	67,76	141	12,96	20,8	66,24	191	11,7	35	53,3
42	27,29	17,68	55,02	92	25,5	11,12	63,38	142	15,25	20,08	64,67	192	10,5	30,64	58,87
43	10,15	32,12	57,74	93	22,08	26,72	51,2	143	12,19	22,64	65,17	193	13,56	32	54,45
44	18,77	23,72	57,51	94	49,69	9,52	40,79	144	14,21	13,92	71,87	194	17,88	30	52,13
45	27,03	17,48	55,5	95	13,46	18,8	67,75	145	20,59	26,28	53,13	195	15,74	30,76	53,5
46	24,59	14,92	60,5	96	12,67	22,08	65,25	146	48,81	14	37,18	196	17,25	22,2	60,55
47	9,79	27,12	63,09	97	9,95	21,72	68,32	147	84,07	6,8	9,13	197	14,35	28,76	56,89
48	17,57	23,52	58,91	98	19,6	39,56	40,85	148	69,83	10,72	19,45	198	18,65	31,4	49,95
49	10,72	45,19	44,08	99	28,46	12,92	58,62	149	26,51	18,4	55,09	199	12,53	32,52	54,95
50	26,29	29,64	44,07	100	55,3	7,36	37,34	150	47,12	15,36	37,52	200	11,23	36,56	52,22

**Tabela P5. Vrednosti PLI i RI u uzorcima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta**

Uzorci	PLI	RI	Uzorci	PLI	RI	Uzorci	PLI	RI	Uzorci	PLI	RI
1	1,75	279,1	51	0,55	26,91	101	0,97	152,5	151	1,89	316,9
2	2,04	614,1	52	1,15	192,0	102	0,86	55,35	152	1,86	345,4
3	1,01	164,7	53	1,68	347,8	103	0,83	89,54	153	1,74	312,3
4	1,69	386,7	54	0,85	90,68	104	0,89	151,9	154	2,35	342,4
5	2,15	712,9	55	0,67	85,00	105	1,08	158,0	155	1,84	280,6
6	2,27	740,2	56	1,12	163,7	106	1,46	299,6	156	1,98	262,9
7	2,25	557,7	57	1,22	196,5	107	1,46	268,2	157	1,02	94,32
8	1,81	486,1	58	1,45	270,3	108	1,15	193,8	158	1,14	161,2
9	1,07	200,2	59	1,35	267,3	109	0,84	86,31	159	1,22	164,2
10	1,01	164,8	60	1,12	230,5	110	0,94	122,7	160	1,34	169,2
11	0,98	328,7	61	1,07	226,2	111	1,39	275,1	161	1,12	162,0
12	2,30	932,9	62	1,67	344,3	112	0,88	152,9	162	1,33	231,7
13	1,58	338,0	63	1,53	272,1	113	0,86	55,47	163	1,23	194,8
14	1,59	410,8	64	1,21	229,2	114	0,30	18,54	164	0,98	91,37
15	1,69	417,5	65	1,30	197,0	115	0,57	29,91	165	0,89	152,8
16	1,77	426,8	66	2,05	253,2	116	1,03	90,99	166	1,47	267,6
17	1,62	412,9	67	2,48	460,4	117	0,48	18,52	167	1,14	161,5
18	1,55	344,4	68	3,67	822,0	118	0,81	54,68	168	1,39	268,0
19	0,25	18,14	69	3,21	681,0	119	1,32	232,0	169	1,42	239,8
20	0,31	21,40	70	1,07	114,1	120	1,09	159,8	170	1,48	300,6
21	1,64	380,0	71	1,21	195,2	121	1,57	182,8	171	1,96	413,6
22	0,84	63,04	72	1,28	228,0	122	1,31	167,2	172	2,48	435,6
23	0,24	47,88	73	1,40	301,1	123	0,94	124,3	173	2,01	330,0
24	1,31	274,9	74	1,41	236,3	124	1,72	211,8	174	1,46	301,8
25	0,75	63,20	75	1,24	229,3	125	1,65	212,0	175	3,04	535,4
26	1,25	232,1	76	0,66	34,3	126	2,43	470,0	176	1,29	201,6
27	0,90	159,4	77	1,29	200,0	127	1,57	272,5	177	1,34	231,3
28	0,94	197,6	78	1,33	201,7	128	0,50	25,10	178	1,76	308,6
29	1,09	193,6	79	1,36	233,0	129	0,65	24,92	179	1,88	311,8
30	1,12	228,1	80	3,07	537,4	130	1,01	95,62	180	1,26	195,4
31	1,40	268,9	81	2,66	334,4	131	0,71	31,42	181	1,53	237,6
32	1,92	349,8	82	2,66	423,0	132	1,52	271,0	182	1,58	247,2
33	1,23	232,4	83	1,24	166,1	133	0,77	83,72	183	1,85	344,8
34	1,30	201,7	84	1,20	196,5	134	2,00	351,1	184	1,65	305,2
35	1,62	379,4	85	1,12	168,5	135	1,48	268,3	185	1,23	194,3
36	1,63	547,5	86	1,50	220,6	136	1,30	232,3	186	0,90	249,7
37	2,39	580,0	87	1,12	160,1	137	1,28	197,1	187	1,32	198,5
38	1,36	336,7	88	0,65	81,66	138	1,42	265,7	188	1,10	126,5
39	1,63	413,5	89	0,27	17,58	139	1,27	195,7	189	1,26	165,9
40	1,08	290,7	90	0,59	51,85	140	1,14	160,0	190	1,25	197,8
41	1,19	196,9	91	1,31	210,7	141	0,86	151,6	191	1,37	232,3
42	1,07	191,9	92	1,40	198,9	142	1,17	192,4	192	1,31	166,0
43	1,13	229,5	93	1,42	264,9	143	1,01	124,5	193	1,20	194,9
44	1,80	444,9	94	2,20	470,9	144	0,93	90,77	194	1,51	299,4
45	0,98	124,9	95	0,87	56,21	145	1,55	238,3	195	1,06	163,0
46	0,94	123,8	96	1,47	270,6	146	0,77	54,90	196	1,12	192,5
47	1,30	231,6	97	1,64	404,4	147	0,43	25,08	197	1,21	194,0
48	1,36	200,8	98	1,71	309,9	148	1,00	67,43	198	0,80	85,93
49	1,92	481,5	99	2,28	441,0	149	2,21	336,5	199	1,23	226,7
50	1,17	195,7	100	2,20	421,0	150	1,88	263,7	200	1,24	197,4

**Tabela P6.** Vrednosti HI za odrasle i decu u uzorcima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

Uzorci	HIa	HIc	Uzorci	HIa	HIc	Uzorci	HIa	HIc	Uzorci	HIa	HIc
1	0,13	0,78	51	0,04	0,29	101	0,04	0,24	151	0,10	0,71
2	0,19	1,44	52	0,06	0,38	102	0,04	0,29	152	0,09	0,62
3	0,06	0,44	53	0,10	0,69	103	0,04	0,32	153	0,09	0,63
4	0,10	0,73	54	0,05	0,34	104	0,04	0,22	154	0,15	1,07
5	0,20	1,57	55	0,03	0,22	105	0,05	0,34	155	0,09	0,63
6	0,37	2,91	56	0,06	0,41	106	0,07	0,45	156	0,12	0,87
7	0,13	0,92	57	0,07	0,43	107	0,08	0,53	157	0,04	0,28
8	0,11	0,80	58	0,08	0,53	108	0,06	0,39	158	0,05	0,38
9	0,06	0,47	59	0,07	0,48	109	0,04	0,23	159	0,06	0,42
10	0,06	0,47	60	0,05	0,31	110	0,04	0,31	160	0,07	0,50
11	0,05	0,29	61	0,05	0,31	111	0,09	0,63	161	0,06	0,41
12	0,14	1,01	62	0,09	0,61	112	0,04	0,23	162	0,06	0,44
13	0,08	0,55	63	0,07	0,48	113	0,04	0,30	163	0,06	0,39
14	0,09	0,62	64	0,06	0,40	114	0,02	0,18	164	0,04	0,32
15	0,11	0,80	65	0,07	0,45	115	0,03	0,26	165	0,04	0,23
16	0,13	0,94	66	0,16	1,15	116	0,05	0,33	166	0,07	0,46
17	0,09	0,63	67	0,18	1,32	117	0,02	0,11	167	0,05	0,39
18	0,10	0,73	68	0,25	1,74	118	0,04	0,28	168	0,07	0,49
19	0,02	0,18	69	0,23	1,63	119	0,06	0,45	169	0,07	0,53
20	0,03	0,22	70	0,05	0,36	120	0,05	0,38	170	0,07	0,46
21	0,10	0,72	71	0,06	0,41	121	0,09	0,69	171	0,09	0,64
22	0,07	0,48	72	0,06	0,37	122	0,06	0,45	172	0,13	0,96
23	0,02	0,16	73	0,07	0,48	123	0,05	0,33	173	0,12	0,91
24	0,08	0,60	74	0,07	0,52	124	0,09	0,62	174	0,07	0,50
25	0,06	0,48	75	0,06	0,40	125	0,09	0,62	175	0,20	1,43
26	0,07	0,48	76	0,04	0,29	126	0,12	0,84	176	0,07	0,49
27	0,05	0,36	77	0,07	0,46	127	0,07	0,51	177	0,07	0,44
28	0,06	0,47	78	0,07	0,46	128	0,03	0,25	178	0,08	0,60
29	0,06	0,38	79	0,07	0,47	129	0,03	0,18	179	0,09	0,66
30	0,06	0,41	80	0,20	1,48	130	0,04	0,31	180	0,05	0,38
31	0,08	0,52	81	0,19	1,40	131	0,04	0,28	181	0,07	0,53
32	0,09	0,62	82	0,17	1,25	132	0,07	0,47	182	0,07	0,49
33	0,07	0,46	83	0,07	0,50	133	0,03	0,20	183	0,09	0,63
34	0,06	0,41	84	0,06	0,43	134	0,10	0,68	184	0,07	0,52
35	0,09	0,66	85	0,08	0,58	135	0,07	0,46	185	0,06	0,38
36	0,10	0,69	86	0,11	0,87	136	0,07	0,47	186	0,04	0,27
37	0,15	1,11	87	0,06	0,39	137	0,06	0,42	187	0,06	0,44
38	0,07	0,51	88	0,02	0,16	138	0,07	0,46	188	0,05	0,37
39	0,09	0,64	89	0,02	0,14	139	0,06	0,40	189	0,06	0,42
40	0,05	0,30	90	0,03	0,25	140	0,05	0,37	190	0,06	0,43
41	0,06	0,42	91	0,09	0,70	141	0,04	0,23	191	0,06	0,44
42	0,05	0,32	92	0,07	0,46	142	0,05	0,36	192	0,06	0,45
43	0,06	0,39	93	0,07	0,45	143	0,05	0,35	193	0,06	0,39
44	0,42	3,47	94	0,12	0,84	144	0,05	0,33	194	0,07	0,50
45	0,05	0,34	95	0,05	0,34	145	0,07	0,52	195	0,06	0,43
46	0,05	0,33	96	0,08	0,57	146	0,04	0,29	196	0,05	0,36
47	0,06	0,44	97	0,08	0,56	147	0,03	0,27	197	0,06	0,40
48	0,08	0,51	98	0,10	0,71	148	0,06	0,47	198	0,03	0,22
49	0,10	0,67	99	0,12	0,86	149	0,13	0,97	199	0,05	0,35
50	0,05	0,37	100	0,12	0,92	150	0,12	0,90	200	0,06	0,43

**Tabela P7.** Vrednosti TCR za odrasle i decu u uzorcima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta

Uz,	TCRa	TCRc	Uz,	TCRa	TCRc	Uz,	TCRa	TCRc	Uz,	TCRa	TCRc
1	2,64×10 <sup>-5</sup>	3,37×10 <sup>-5</sup>	51	4,11×10 <sup>-6</sup>	7,78×10 <sup>-6</sup>	101	6,62×10 <sup>-6</sup>	7,17×10 <sup>-6</sup>	151	1,20×10 <sup>-5</sup>	1,95×10 <sup>-5</sup>
2	2,67×10 <sup>-5</sup>	4,92×10 <sup>-5</sup>	52	1,09×10 <sup>-5</sup>	1,33×10 <sup>-5</sup>	102	5,30×10 <sup>-6</sup>	8,02×10 <sup>-6</sup>	152	1,09×10 <sup>-5</sup>	1,66×10 <sup>-5</sup>
3	8,92×10 <sup>-6</sup>	1,32×10 <sup>-5</sup>	53	1,26×10 <sup>-5</sup>	1,99×10 <sup>-5</sup>	103	4,65×10 <sup>-6</sup>	7,76×10 <sup>-6</sup>	153	1,01×10 <sup>-5</sup>	1,61×10 <sup>-5</sup>
4	1,26×10 <sup>-5</sup>	2,01×10 <sup>-5</sup>	54	6,45×10 <sup>-6</sup>	9,32×10 <sup>-6</sup>	104	5,22×10 <sup>-6</sup>	5,77×10 <sup>-6</sup>	154	1,80×10 <sup>-5</sup>	2,89×10 <sup>-5</sup>
5	2,06×10 <sup>-5</sup>	4,05×10 <sup>-5</sup>	55	3,64×10 <sup>-6</sup>	4,21×10 <sup>-6</sup>	105	7,11×10 <sup>-6</sup>	1,04×10 <sup>-5</sup>	155	1,19×10 <sup>-5</sup>	1,81×10 <sup>-5</sup>
6	4,28×10 <sup>-5</sup>	8,56×10 <sup>-5</sup>	56	7,25×10 <sup>-6</sup>	1,07×10 <sup>-5</sup>	106	7,77×10 <sup>-6</sup>	1,12×10 <sup>-5</sup>	156	1,52×10 <sup>-5</sup>	2,35×10 <sup>-5</sup>
7	1,82×10 <sup>-5</sup>	3,03×10 <sup>-5</sup>	57	9,94×10 <sup>-6</sup>	1,30×10 <sup>-5</sup>	107	1,03×10 <sup>-5</sup>	1,52×10 <sup>-5</sup>	157	5,25×10 <sup>-6</sup>	5,85×10 <sup>-6</sup>
8	1,41×10 <sup>-5</sup>	2,33×10 <sup>-5</sup>	58	1,08×10 <sup>-5</sup>	1,52×10 <sup>-5</sup>	108	7,07×10 <sup>-6</sup>	1,06×10 <sup>-5</sup>	158	6,21×10 <sup>-6</sup>	9,37×10 <sup>-6</sup>
9	7,20×10 <sup>-6</sup>	1,24×10 <sup>-5</sup>	59	9,34×10 <sup>-6</sup>	1,34×10 <sup>-5</sup>	109	4,25×10 <sup>-6</sup>	4,82×10 <sup>-6</sup>	159	6,39×10 <sup>-6</sup>	1,05×10 <sup>-5</sup>
10	8,62×10 <sup>-6</sup>	1,40×10 <sup>-5</sup>	60	5,94×10 <sup>-6</sup>	6,57×10 <sup>-6</sup>	110	5,39×10 <sup>-6</sup>	8,23×10 <sup>-6</sup>	160	8,62×10 <sup>-6</sup>	1,39×10 <sup>-5</sup>
11	7,75×10 <sup>-6</sup>	8,36×10 <sup>-6</sup>	61	5,96×10 <sup>-6</sup>	6,61×10 <sup>-6</sup>	111	1,10×10 <sup>-5</sup>	1,88×10 <sup>-5</sup>	161	6,89×10 <sup>-6</sup>	1,12×10 <sup>-5</sup>
12	1,48×10 <sup>-5</sup>	2,69×10 <sup>-5</sup>	62	1,06×10 <sup>-5</sup>	1,60×10 <sup>-5</sup>	112	4,08×10 <sup>-6</sup>	4,65×10 <sup>-6</sup>	162	7,09×10 <sup>-6</sup>	1,10×10 <sup>-5</sup>
13	9,37×10 <sup>-6</sup>	1,57×10 <sup>-5</sup>	63	1,02×10 <sup>-5</sup>	1,35×10 <sup>-5</sup>	113	5,69×10 <sup>-6</sup>	8,59×10 <sup>-6</sup>	163	7,14×10 <sup>-6</sup>	1,07×10 <sup>-5</sup>
14	1,12×10 <sup>-5</sup>	1,74×10 <sup>-5</sup>	64	7,63×10 <sup>-6</sup>	1,05×10 <sup>-5</sup>	114	2,20×10 <sup>-6</sup>	4,66×10 <sup>-6</sup>	164	5,06×10 <sup>-6</sup>	8,08×10 <sup>-6</sup>
15	1,44×10 <sup>-5</sup>	2,40×10 <sup>-5</sup>	65	1,24×10 <sup>-5</sup>	1,55×10 <sup>-5</sup>	115	3,11×10 <sup>-6</sup>	6,05×10 <sup>-6</sup>	165	4,56×10 <sup>-6</sup>	5,13×10 <sup>-6</sup>
16	1,69×10 <sup>-5</sup>	2,93×10 <sup>-5</sup>	66	1,63×10 <sup>-5</sup>	2,64×10 <sup>-5</sup>	116	6,39×10 <sup>-6</sup>	9,73×10 <sup>-6</sup>	166	8,22×10 <sup>-6</sup>	1,23×10 <sup>-5</sup>
17	1,11×10 <sup>-5</sup>	1,69×10 <sup>-5</sup>	67	2,03×10 <sup>-5</sup>	3,37×10 <sup>-5</sup>	117	1,29×10 <sup>-6</sup>	1,73×10 <sup>-6</sup>	167	6,44×10 <sup>-6</sup>	1,03×10 <sup>-5</sup>
18	1,51×10 <sup>-5</sup>	2,31×10 <sup>-5</sup>	68	2,96×10 <sup>-5</sup>	4,53×10 <sup>-5</sup>	118	4,33×10 <sup>-6</sup>	6,72×10 <sup>-6</sup>	168	8,61×10 <sup>-6</sup>	1,34×10 <sup>-5</sup>
19	1,99×10 <sup>-6</sup>	4,21×10 <sup>-6</sup>	69	2,51×10 <sup>-5</sup>	4,11×10 <sup>-5</sup>	119	7,69×10 <sup>-6</sup>	1,18×10 <sup>-5</sup>	169	7,71×10 <sup>-6</sup>	1,31×10 <sup>-5</sup>
20	2,32×10 <sup>-6</sup>	4,92×10 <sup>-6</sup>	70	3,80×10 <sup>-6</sup>	4,50×10 <sup>-6</sup>	120	6,86×10 <sup>-6</sup>	1,03×10 <sup>-5</sup>	170	7,56×10 <sup>-6</sup>	1,12×10 <sup>-5</sup>
21	1,33×10 <sup>-5</sup>	2,18×10 <sup>-5</sup>	71	9,82×10 <sup>-6</sup>	1,26×10 <sup>-5</sup>	121	1,15×10 <sup>-5</sup>	1,89×10 <sup>-5</sup>	171	1,07×10 <sup>-5</sup>	1,65×10 <sup>-5</sup>
22	1,07×10 <sup>-5</sup>	1,57×10 <sup>-5</sup>	72	7,16×10 <sup>-6</sup>	9,79×10 <sup>-6</sup>	122	7,93×10 <sup>-6</sup>	1,21×10 <sup>-5</sup>	172	1,58×10 <sup>-5</sup>	2,53×10 <sup>-5</sup>
23	5,20×10 <sup>-7</sup>	1,07×10 <sup>-6</sup>	73	8,62×10 <sup>-6</sup>	1,24×10 <sup>-5</sup>	123	5,06×10 <sup>-6</sup>	8,42×10 <sup>-6</sup>	173	1,51×10 <sup>-5</sup>	2,49×10 <sup>-5</sup>
24	8,99×10 <sup>-6</sup>	1,61×10 <sup>-5</sup>	74	9,17×10 <sup>-6</sup>	1,47×10 <sup>-5</sup>	124	1,32×10 <sup>-5</sup>	2,00×10 <sup>-5</sup>	174	8,58×10 <sup>-6</sup>	1,31×10 <sup>-5</sup>
25	9,35×10 <sup>-6</sup>	1,70×10 <sup>-5</sup>	75	8,33×10 <sup>-6</sup>	1,10×10 <sup>-5</sup>	125	1,07×10 <sup>-5</sup>	1,70×10 <sup>-5</sup>	175	2,10×10 <sup>-5</sup>	3,47×10 <sup>-5</sup>
26	9,48×10 <sup>-6</sup>	1,41×10 <sup>-5</sup>	76	2,92×10 <sup>-6</sup>	3,59×10 <sup>-6</sup>	126	1,43×10 <sup>-5</sup>	2,32×10 <sup>-5</sup>	176	7,86×10 <sup>-6</sup>	1,25×10 <sup>-5</sup>
27	5,16×10 <sup>-6</sup>	8,98×10 <sup>-6</sup>	77	9,78×10 <sup>-6</sup>	1,33×10 <sup>-5</sup>	127	8,28×10 <sup>-6</sup>	1,33×10 <sup>-5</sup>	177	8,47×10 <sup>-6</sup>	1,22×10 <sup>-5</sup>
28	6,66×10 <sup>-6</sup>	1,23×10 <sup>-5</sup>	78	9,32×10 <sup>-6</sup>	1,30×10 <sup>-5</sup>	128	3,07×10 <sup>-6</sup>	6,11×10 <sup>-6</sup>	178	1,14×10 <sup>-5</sup>	1,76×10 <sup>-5</sup>
29	7,05×10 <sup>-6</sup>	1,01×10 <sup>-5</sup>	79	1,09×10 <sup>-5</sup>	1,42×10 <sup>-5</sup>	129	2,81×10 <sup>-6</sup>	3,32×10 <sup>-6</sup>	179	1,27×10 <sup>-5</sup>	1,96×10 <sup>-5</sup>
30	8,09×10 <sup>-6</sup>	1,19×10 <sup>-5</sup>	80	2,32×10 <sup>-5</sup>	3,78×10 <sup>-5</sup>	130	4,36×10 <sup>-6</sup>	7,27×10 <sup>-6</sup>	180	6,52×10 <sup>-6</sup>	9,34×10 <sup>-6</sup>
31	1,07×10 <sup>-5</sup>	1,55×10 <sup>-5</sup>	81	1,98×10 <sup>-5</sup>	3,38×10 <sup>-5</sup>	131	4,09×10 <sup>-6</sup>	6,97×10 <sup>-6</sup>	181	9,50×10 <sup>-6</sup>	1,48×10 <sup>-5</sup>
32	1,37×10 <sup>-5</sup>	1,91×10 <sup>-5</sup>	82	1,96×10 <sup>-5</sup>	3,17×10 <sup>-5</sup>	132	7,70×10 <sup>-6</sup>	1,14×10 <sup>-5</sup>	182	8,36×10 <sup>-6</sup>	1,29×10 <sup>-5</sup>
33	8,24×10 <sup>-6</sup>	1,27×10 <sup>-5</sup>	83	9,62×10 <sup>-6</sup>	1,50×10 <sup>-5</sup>	133	4,35×10 <sup>-6</sup>	4,89×10 <sup>-6</sup>	183	1,19×10 <sup>-5</sup>	1,83×10 <sup>-5</sup>
34	7,19×10 <sup>-6</sup>	1,07×10 <sup>-5</sup>	84	7,71×10 <sup>-6</sup>	1,13×10 <sup>-5</sup>	134	1,36×10 <sup>-5</sup>	2,10×10 <sup>-5</sup>	184	8,87×10 <sup>-6</sup>	1,37×10 <sup>-5</sup>
35	1,07×10 <sup>-5</sup>	1,76×10 <sup>-5</sup>	85	1,07×10 <sup>-5</sup>	1,82×10 <sup>-5</sup>	135	7,51×10 <sup>-6</sup>	1,13×10 <sup>-5</sup>	185	7,54×10 <sup>-6</sup>	1,03×10 <sup>-5</sup>
36	8,93×10 <sup>-6</sup>	1,48×10 <sup>-5</sup>	86	1,66×10 <sup>-5</sup>	2,97×10 <sup>-5</sup>	136	8,42×10 <sup>-6</sup>	1,33×10 <sup>-5</sup>	186	6,77×10 <sup>-6</sup>	1,02×10 <sup>-5</sup>
37	1,59×10 <sup>-5</sup>	2,75×10 <sup>-5</sup>	87	7,45×10 <sup>-6</sup>	1,10×10 <sup>-5</sup>	137	7,58×10 <sup>-6</sup>	1,12×10 <sup>-5</sup>	187	7,84×10 <sup>-6</sup>	1,18×10 <sup>-5</sup>
38	7,57×10 <sup>-6</sup>	1,18×10 <sup>-5</sup>	88	1,83×10 <sup>-6</sup>	2,34×10 <sup>-6</sup>	138	8,78×10 <sup>-6</sup>	1,25×10 <sup>-5</sup>	188	7,25×10 <sup>-6</sup>	1,05×10 <sup>-5</sup>
39	9,23×10 <sup>-6</sup>	1,50×10 <sup>-5</sup>	89	4,92×10 <sup>-7</sup>	1,01×10 <sup>-6</sup>	139	7,58×10 <sup>-6</sup>	1,05×10 <sup>-5</sup>	189	7,18×10 <sup>-6</sup>	1,13×10 <sup>-5</sup>
40	5,65×10 <sup>-6</sup>	6,29×10 <sup>-6</sup>	90	3,29×10 <sup>-6</sup>	6,08×10 <sup>-6</sup>	140	6,69×10 <sup>-6</sup>	9,83×10 <sup>-6</sup>	190	7,13×10 <sup>-6</sup>	1,13×10 <sup>-5</sup>
41	7,67×10 <sup>-6</sup>	1,14×10 <sup>-5</sup>	91	1,22×10 <sup>-5</sup>	2,24×10 <sup>-5</sup>	141	4,62×10 <sup>-6</sup>	5,18×10 <sup>-6</sup>	191	7,47×10 <sup>-6</sup>	1,10×10 <sup>-5</sup>
42	7,73×10 <sup>-6</sup>	8,37×10 <sup>-6</sup>	92	1,02×10 <sup>-5</sup>	1,52×10 <sup>-5</sup>	142	7,01×10 <sup>-6</sup>	9,88×10 <sup>-6</sup>	192	8,43×10 <sup>-6</sup>	1,27×10 <sup>-5</sup>
43	5,55×10 <sup>-6</sup>	8,65×10 <sup>-6</sup>	93	9,92×10 <sup>-6</sup>	1,44×10 <sup>-5</sup>	143	6,62×10 <sup>-6</sup>	9,41×10 <sup>-6</sup>	193	6,71×10 <sup>-6</sup>	1,02×10 <sup>-5</sup>
44	6,28×10 <sup>-5</sup>	1,29×10 <sup>-4</sup>	94	1,46×10 <sup>-5</sup>	2,46×10 <sup>-5</sup>	144	5,52×10 <sup>-6</sup>	8,73×10 <sup>-6</sup>	194	1,04×10 <sup>-5</sup>	1,56×10 <sup>-5</sup>
45	5,77×10 <sup>-6</sup>	8,64×10 <sup>-6</sup>	95	7,90×10 <sup>-6</sup>	1,11×10 <sup>-5</sup>	145	9,62×10 <sup>-6</sup>	1,47×10 <sup>-5</sup>	195	6,53×10 <sup>-6</sup>	1,15×10 <sup>-5</sup>
46	5,90×10 <sup>-6</sup>	8,42×10 <sup>-6</sup>	96	1,03×10 <sup>-5</sup>	1,60×10 <sup>-5</sup>	146	4,41×10 <sup>-6</sup>	7,31×10 <sup>-6</sup>	196	6,55×10 <sup>-6</sup>	9,59×10 <sup>-6</sup>
47	8,27×10 <sup>-6</sup>	1,19×10 <sup>-5</sup>	97	9,97×10 <sup>-6</sup>	1,54×10 <sup>-5</sup>	147	3,47×10 <sup>-6</sup>	7,03×10 <sup>-6</sup>	197	8,54×10 <sup>-6</sup>	1,21×10 <sup>-5</sup>
48	1,16×10 <sup>-5</sup>	1,59×10 <sup>-5</sup>	98	1,49×10 <sup>-5</sup>	2,45×10 <sup>-5</sup>	148	7,09×10 <sup>-6</sup>	1,20×10 <sup>-5</sup>	198	4,18×10 <sup>-6</sup>	4,74×10 <sup>-6</sup>
49	1,14×10 <sup>-5</sup>	1,73×10 <sup>-5</sup>	99	1,44×10 <sup>-5</sup>	2,46×10 <sup>-5</sup>	149	1,60×10 <sup>-5</sup>	2,59×10 <sup>-5</sup>	199	6,42×10 <sup>-6</sup>	9,10×10 <sup>-6</sup>
50	6,18×10 <sup>-6</sup>	8,83×10 <sup>-6</sup>	100	1,50×10 <sup>-5</sup>	2,68×10 <sup>-5</sup>	150	1,49×10 <sup>-5</sup>	2,45×10 <sup>-5</sup>	200	7,09×10 <sup>-6</sup>	1,14×10 <sup>-5</sup>

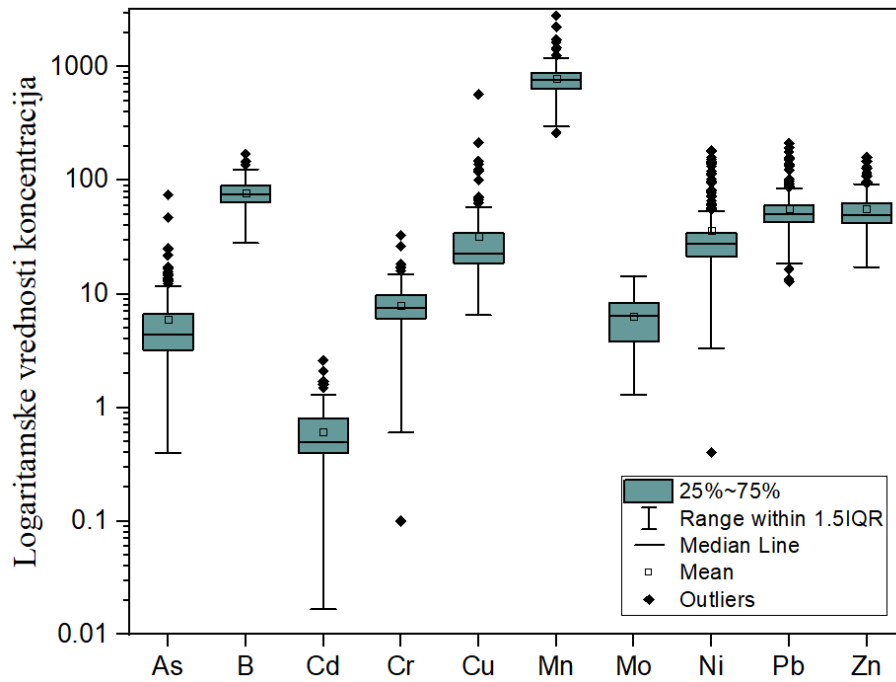
**Tabela P8.** Vrednosti HI za odrasle i decu u uzorcima ispitivanog industrijskog zemljišta

Uzorci	HIa	HIc	Uzorci	HIa	HIc	Uzorci	HIa	HIc
1	0,06	0,55	25	0,68	6,30	49	0,13	1,15
2	0,09	0,78	26	0,12	1,05	50	0,07	0,64
3	0,80	7,39	27	0,19	1,73	51	0,08	0,74
4	0,13	1,15	28	0,10	0,88	52	0,08	0,69
5	2,57	23,70	29	0,90	8,25	53	0,26	2,39
6	0,02	0,22	30	0,03	0,29	54	0,04	0,35
7	0,21	1,95	31	0,10	0,89	55	0,04	0,40
8	0,21	1,91	32	0,08	0,75	56	0,04	0,32
9	0,05	0,44	33	0,03	0,31	57	0,05	0,45
10	0,05	0,45	34	0,07	0,61	58	0,07	0,67
11	0,09	0,80	35	0,06	0,56	59	0,04	0,40
12	0,04	0,41	36	0,05	0,46	60	0,03	0,29
13	0,04	0,34	37	0,03	0,28	61	0,03	0,25
14	0,05	0,46	38	0,03	0,25	62	0,04	0,38
15	0,10	0,94	39	0,07	0,64	63	0,03	0,31
16	0,05	0,41	40	0,05	0,44	64	0,06	0,53
17	0,06	0,56	41	0,05	0,48	65	0,04	0,38
18	0,09	0,81	42	0,10	0,89	66	0,09	0,83
19	0,14	1,32	43	0,14	1,25	67	0,16	1,49
20	0,14	1,28	44	0,14	1,26	68	0,10	0,91
21	0,09	0,84	45	0,10	0,89	69	0,07	0,66
22	0,10	0,89	46	0,11	1,03	70	0,11	1,00
23	0,09	0,86	47	0,10	0,96	71	0,12	1,11
24	0,07	0,67	48	0,08	0,75	72	0,07	0,64

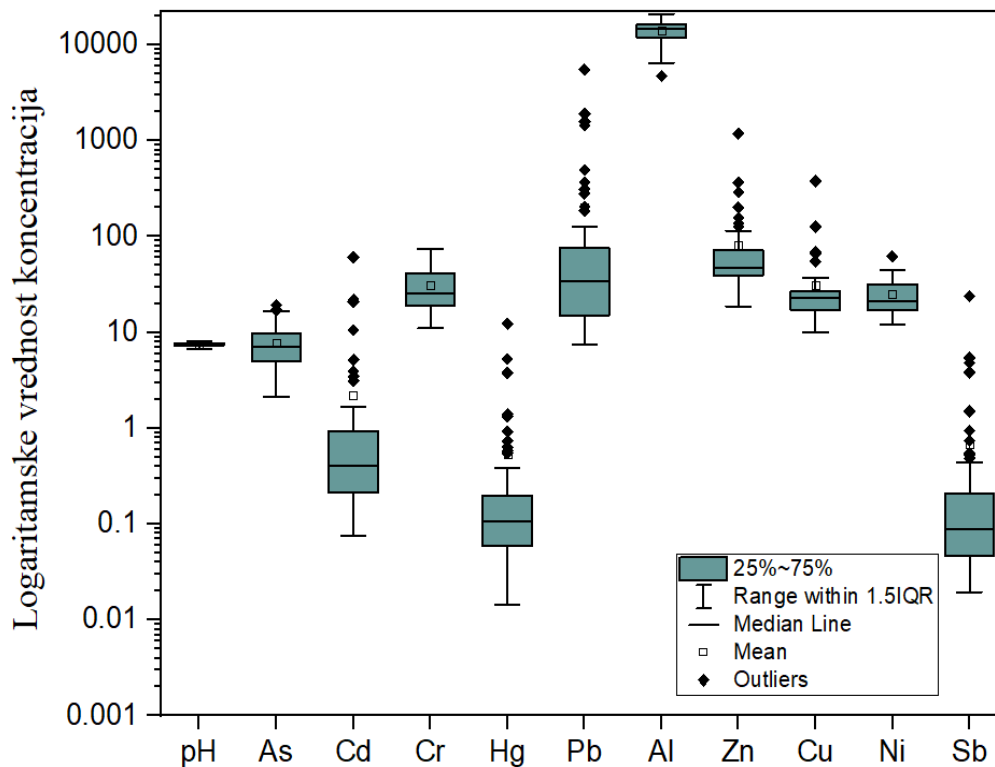
**Tabela P9.** Vrednosti TCR za odrasle i decu u uzorcima ispitivanog industrijskog zemljišta

Uz	TCRa	TCRc	Uz	TCRa	TCRc	Uz	TCRa	TCRc
1	$9,94 \times 10^{-6}$	$2,26 \times 10^{-5}$	25	$4,62 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-4}$	49	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,88 \times 10^{-5}$
2	$1,64 \times 10^{-5}$	$3,75 \times 10^{-5}$	26	$3,10 \times 10^{-5}$	$6,98 \times 10^{-5}$	50	$1,68 \times 10^{-5}$	$3,79 \times 10^{-5}$
3	$9,42 \times 10^{-5}$	$2,17 \times 10^{-4}$	27	$2,79 \times 10^{-5}$	$6,37 \times 10^{-5}$	51	$1,76 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$
4	$1,46 \times 10^{-5}$	$3,34 \times 10^{-5}$	28	$1,28 \times 10^{-5}$	$2,92 \times 10^{-5}$	52	$1,34 \times 10^{-5}$	$3,06 \times 10^{-5}$
5	$2,15 \times 10^{-4}$	$4,99 \times 10^{-4}$	29	$8,11 \times 10^{-5}$	$1,88 \times 10^{-4}$	53	$2,11 \times 10^{-5}$	$4,86 \times 10^{-5}$
6	$5,68 \times 10^{-6}$	$1,28 \times 10^{-5}$	30	$6,33 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-5}$	54	$7,61 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-5}$
7	$2,81 \times 10^{-5}$	$6,46 \times 10^{-5}$	31	$1,49 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-5}$	55	$9,40 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-5}$
8	$2,72 \times 10^{-5}$	$6,25 \times 10^{-5}$	32	$1,32 \times 10^{-5}$	$3,01 \times 10^{-5}$	56	$7,92 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^{-5}$
9	$1,12 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-5}$	33	$9,04 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-5}$	57	$1,15 \times 10^{-5}$	$2,61 \times 10^{-5}$
10	$1,18 \times 10^{-5}$	$2,67 \times 10^{-5}$	34	$1,45 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-5}$	58	$1,40 \times 10^{-5}$	$3,19 \times 10^{-5}$
11	$1,81 \times 10^{-5}$	$4,10 \times 10^{-5}$	35	$1,31 \times 10^{-5}$	$2,98 \times 10^{-5}$	59	$9,62 \times 10^{-6}$	$2,17 \times 10^{-5}$
12	$8,98 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-5}$	36	$1,07 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^{-5}$	60	$7,97 \times 10^{-6}$	$1,80 \times 10^{-5}$
13	$8,89 \times 10^{-6}$	$2,01 \times 10^{-5}$	37	$6,54 \times 10^{-6}$	$1,48 \times 10^{-5}$	61	$5,80 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-5}$
14	$1,07 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^{-5}$	38	$6,97 \times 10^{-6}$	$1,57 \times 10^{-5}$	62	$8,95 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-5}$
15	$1,99 \times 10^{-5}$	$4,52 \times 10^{-5}$	39	$1,36 \times 10^{-5}$	$3,09 \times 10^{-5}$	63	$7,90 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^{-5}$
16	$1,08 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$	40	$1,11 \times 10^{-5}$	$2,51 \times 10^{-5}$	64	$1,27 \times 10^{-5}$	$2,89 \times 10^{-5}$
17	$1,35 \times 10^{-5}$	$3,05 \times 10^{-5}$	41	$1,22 \times 10^{-5}$	$2,75 \times 10^{-5}$	65	$1,06 \times 10^{-5}$	$2,39 \times 10^{-5}$
18	$1,92 \times 10^{-5}$	$4,35 \times 10^{-5}$	42	$1,92 \times 10^{-5}$	$4,35 \times 10^{-5}$	66	$1,92 \times 10^{-5}$	$4,36 \times 10^{-5}$
19	$3,18 \times 10^{-5}$	$7,20 \times 10^{-5}$	43	$3,26 \times 10^{-5}$	$7,38 \times 10^{-5}$	67	$3,39 \times 10^{-5}$	$7,71 \times 10^{-5}$
20	$2,77 \times 10^{-5}$	$6,30 \times 10^{-5}$	44	$2,73 \times 10^{-5}$	$6,20 \times 10^{-5}$	68	$2,18 \times 10^{-5}$	$4,95 \times 10^{-5}$
21	$2,05 \times 10^{-5}$	$4,64 \times 10^{-5}$	45	$2,23 \times 10^{-5}$	$5,05 \times 10^{-5}$	69	$1,72 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^{-5}$
22	$2,17 \times 10^{-5}$	$4,91 \times 10^{-5}$	46	$2,36 \times 10^{-5}$	$5,37 \times 10^{-5}$	70	$2,43 \times 10^{-5}$	$5,50 \times 10^{-5}$
23	$2,02 \times 10^{-5}$	$4,57 \times 10^{-5}$	47	$2,28 \times 10^{-5}$	$5,19 \times 10^{-5}$	71	$2,53 \times 10^{-5}$	$5,76 \times 10^{-5}$
24	$1,68 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^{-5}$	48	$1,83 \times 10^{-5}$	$4,15 \times 10^{-5}$	72	$1,67 \times 10^{-5}$	$3,77 \times 10^{-5}$

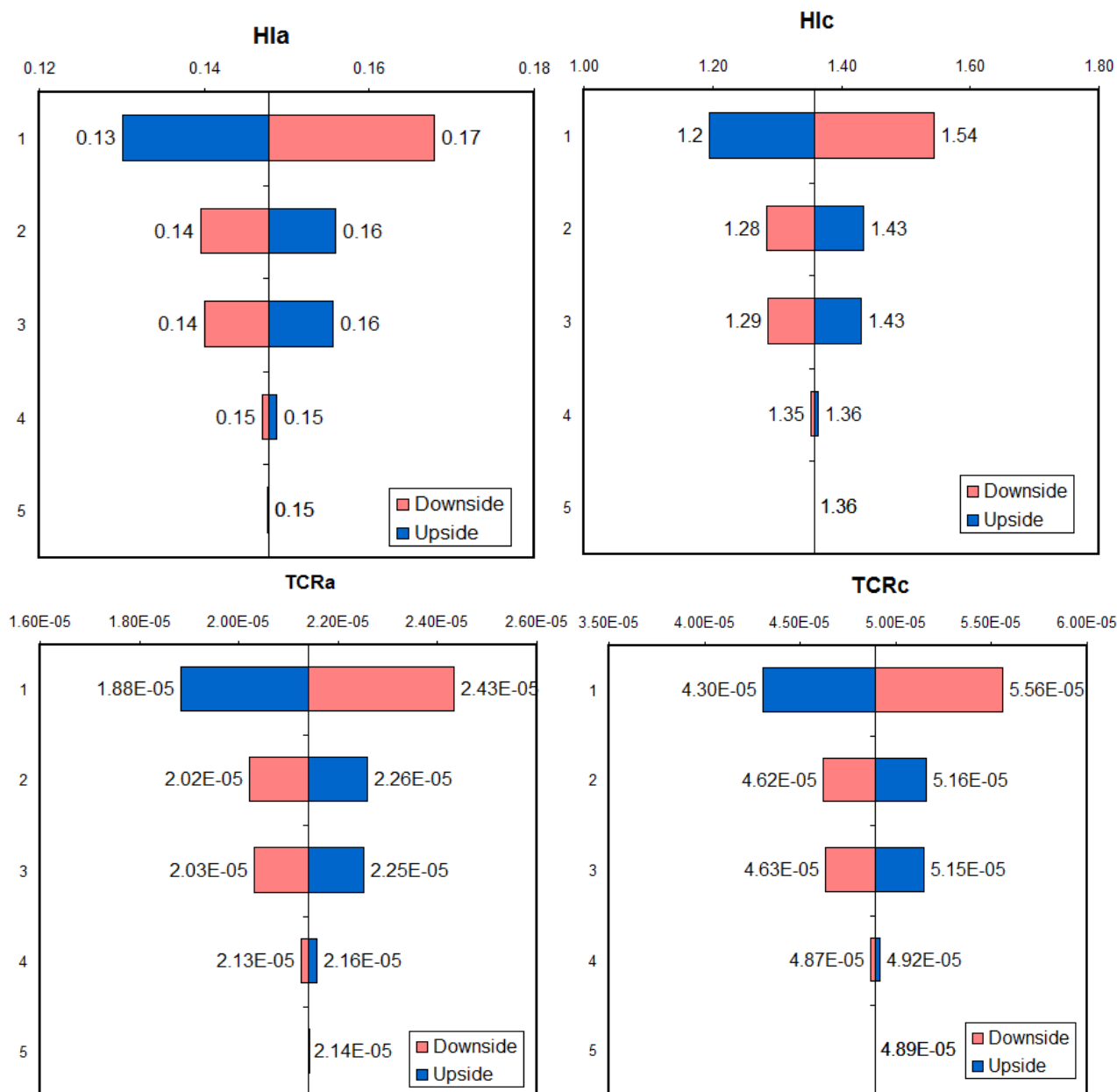




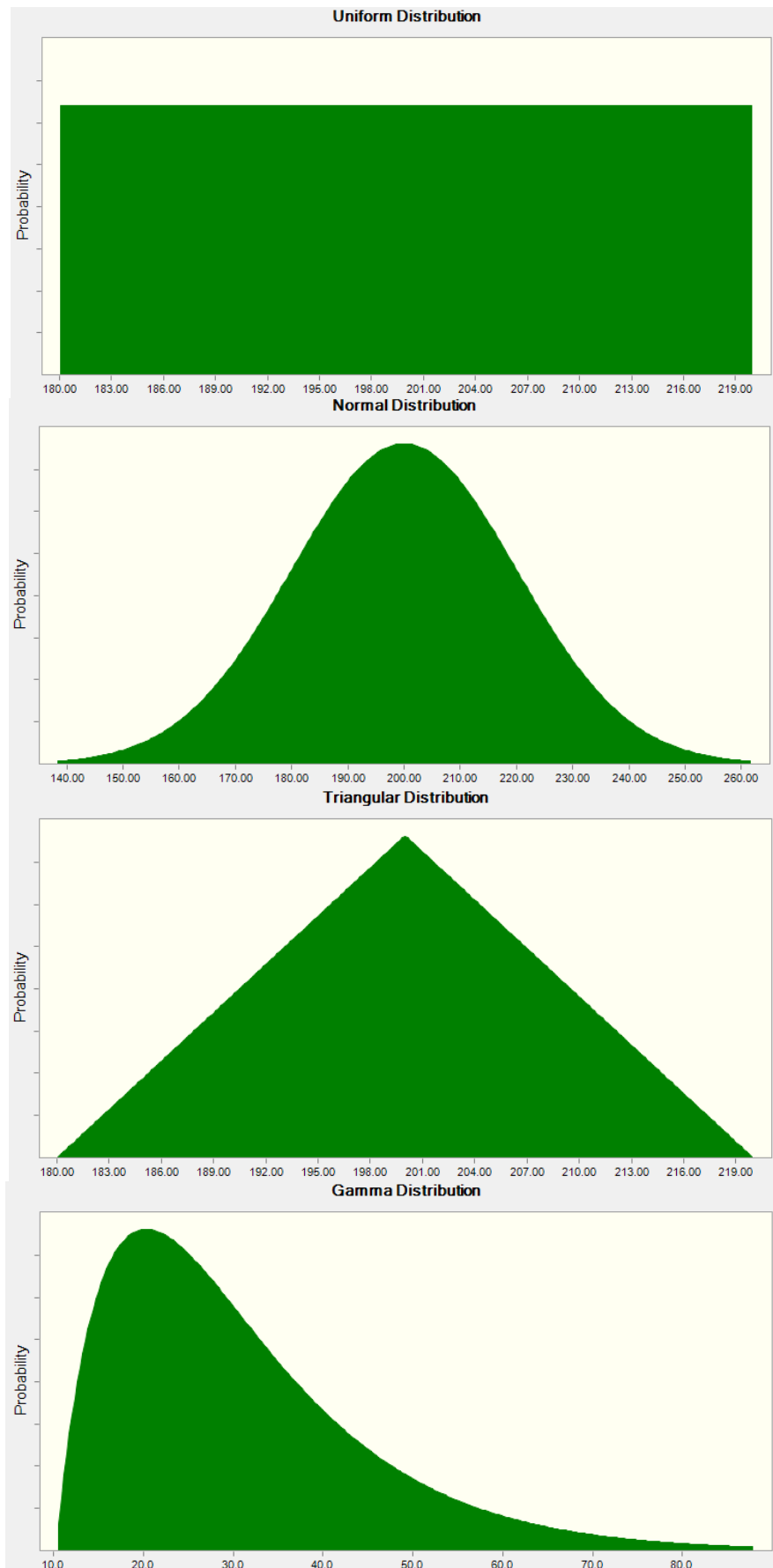
**Slika P1.** Dijagram pojedinačnih koncentracija toksičnih elemenata u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu



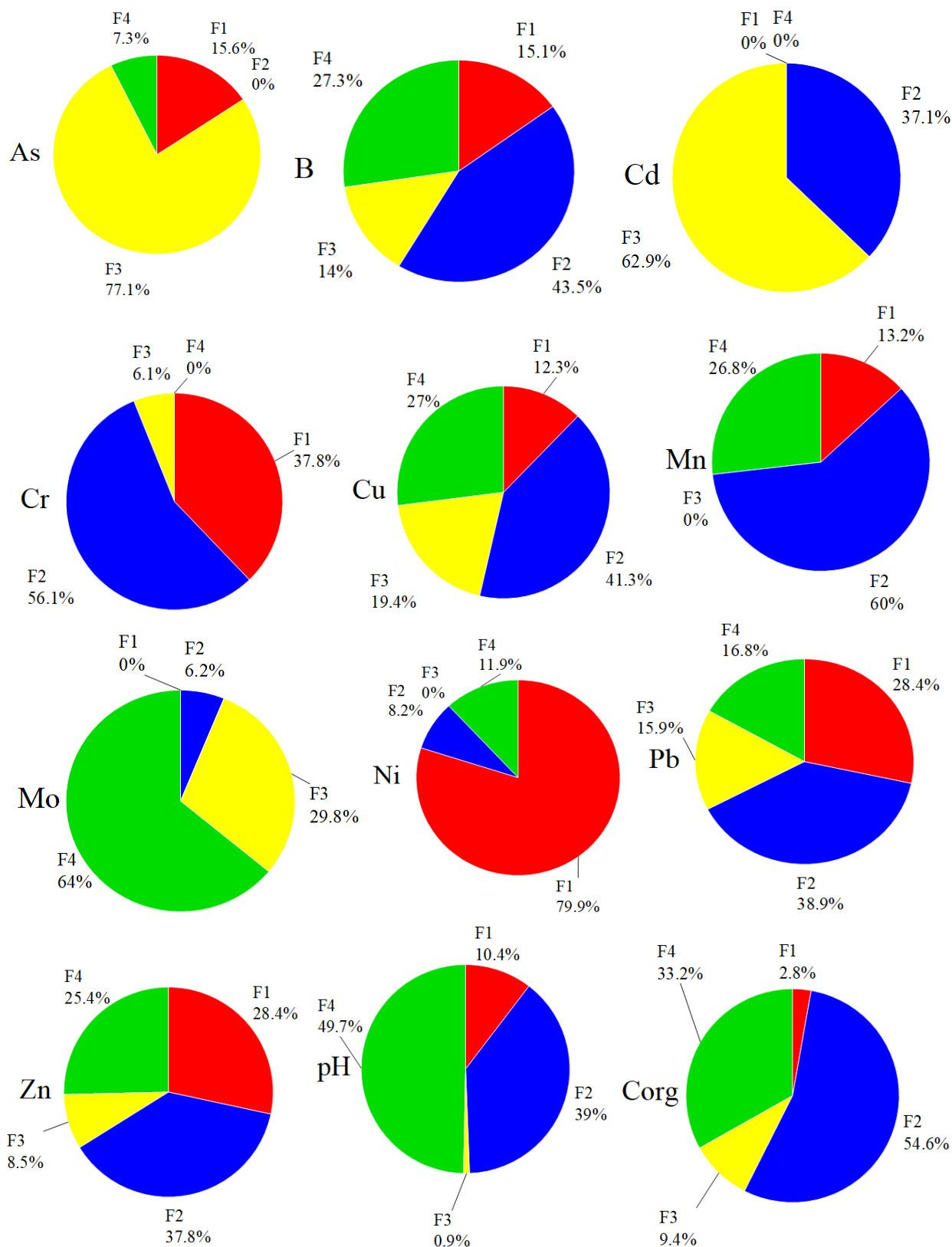
**Slika P2.** Dijagram pojedinačnih koncentracija toksičnih elemenata u ispitivanom industrijskom zemljištu



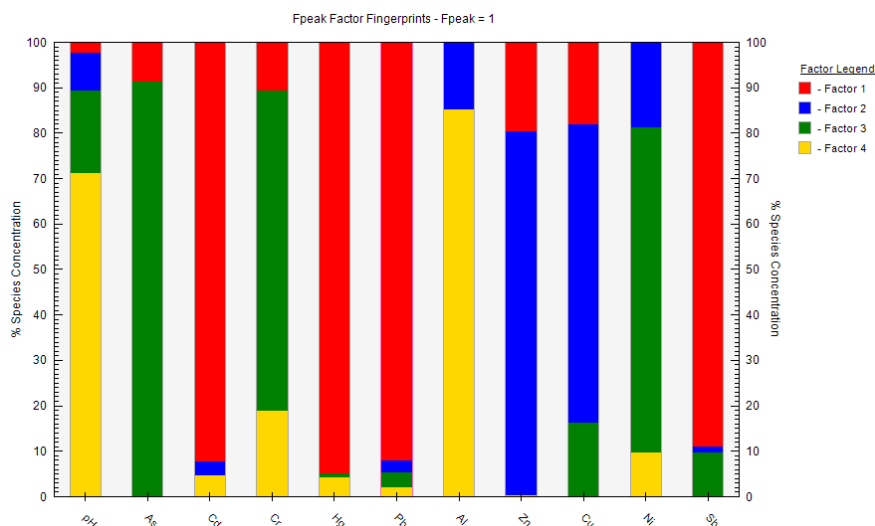
**Slika P3.** Tornado dijagram indeksa nekancerogenog i kancerogenog rizika za ispitivano industrijsko zemljište



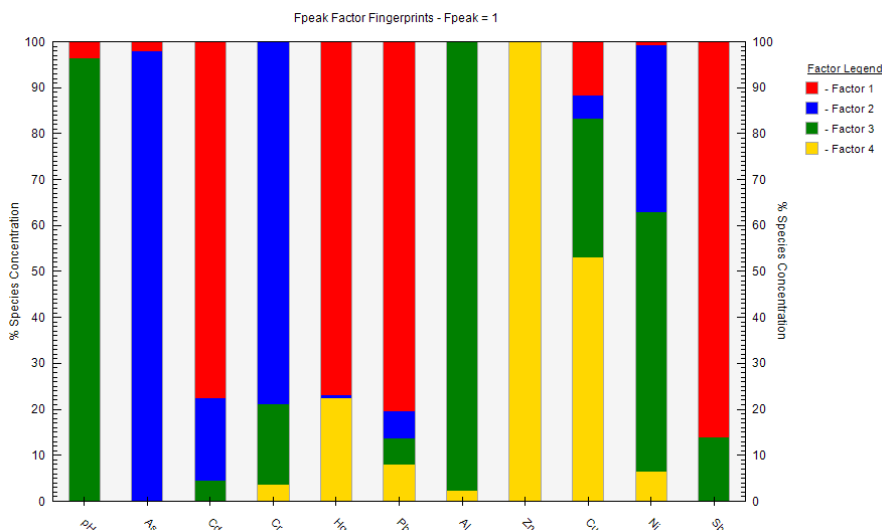
**Slika P4.** Prikaz četiri tipa distribuce (uniformna, normalna, trougaona, lognormalna) u Monte Karlo simulaciji



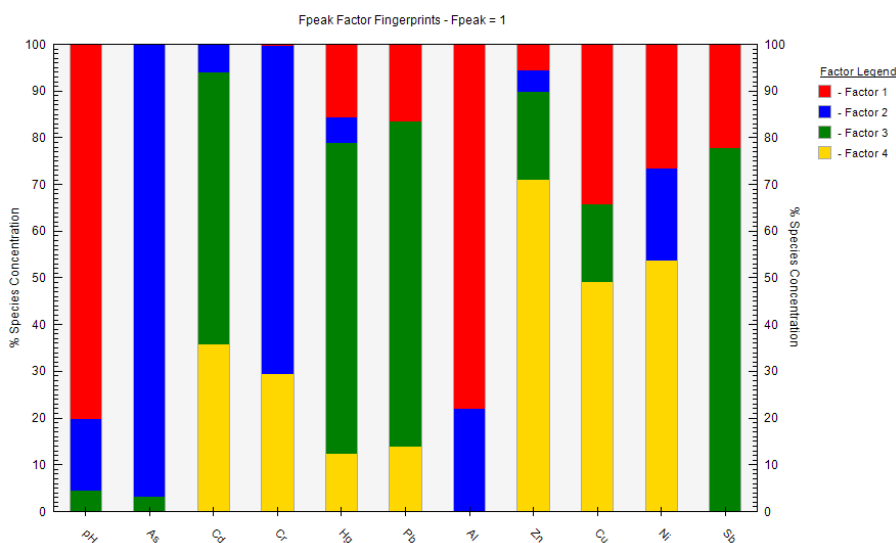
**Slika P5.** Udeli pojedinačnih parametara u svim identifikovanim izvorima ispitivanog poljoprivrednog zemljišta



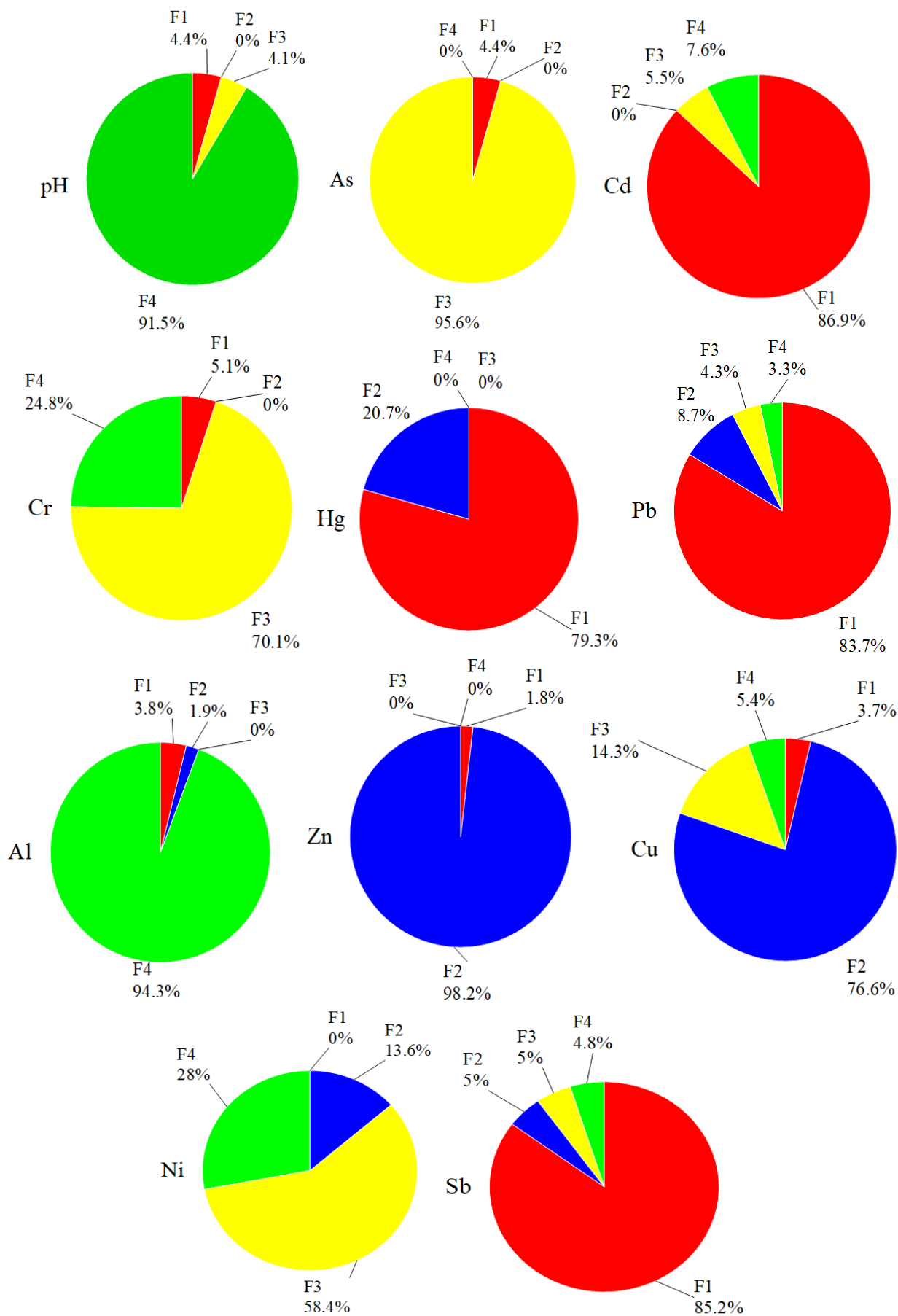
**Slika P6.** Identifikacija izvora zagađenja u prvom sloju ispitivanog industrijskog zemljišta



**Slika P7.** Identifikacija izvora zagađenja u drugom sloju ispitivanog industrijskog zemljišta



**Slika P8.** Identifikacija izvora zagađenja u trećem sloju ispitivanog industrijskog zemljišta



**Slika P9.** Udeli pojedinačnih parametara u svim identifikovanim izvorima ispitivanog industrijskog zemljišta

## BIOGRAFIJA AUTORA

Andrijana Miletić, master inženjer tehnologije, rođena je 22. 12. 1997. godine u Pančevu, Republika Srbija. Osnovnu školu završila je u Starčevu kao nosilac diplome „Vuk Karadžić“ i đak generacije, a srednje obrazovanje je stekla u Gimnaziji „Uroš Predić“ u Pančevu, takođe kao nosilac diplome „Vuk Karadžić“. Osnovne akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2016/2017 godine na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo (izborno područje Kontrola kvaliteta). Osnovne akademske studije završava 2020. godine sa prosečnom ocenom 9,56. Iste godine upisuje master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo (izborno područje Kontrola kvaliteta). Master akademske studije završava 2021. godine sa prosečnom ocenom 10,00.

Doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2021/2022 na studijskom programu Hemija. U okviru doktorskih akademskih studija položila je sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 10,00. Pristupni rad za izradu doktorske disertacije (Završni ispit) je takođe položila sa ocenom 10.

Kao istraživač – pripravnik Andrijana Miletić zaposlena je od maja 2022. godine na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Interesovanja u okviru njenog naučnoistraživačkog rada usmerena su na oblast primenjene analitičke hemije i to na polju ispitivanja životne sredine i hrane. Iz dosadašnjih istraživanja Andrijana Miletić je publikovala dva naučna rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), dva naučna rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), jedan naučni rad u međunarodnom časopisu (M23), kao i jedan naučni rad u časopisu od nacionalnog značaja (M52). Takođe, objavila je tri saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u celini i tri saopštenja sa međunarodnih i nacionalnih skupova štampanih u izvodu.

## Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Andrijana Miletić  
Broj indeksa 4017/2021

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom  
Faktorizacija pozitivne matrice koncentracija toksičnih elemenata u zemljištu i mapiranje  
rizika od specifičnih izvora zagađenja

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 15. 03. 2024.

**Potpis autora**

Miletić Andrijana



## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Andrijana Miletić  
Broj indeksa 4017/2021  
Studijski program Hemija  
Naslov rada Faktorizacija pozitivne matrice koncentracija toksičnih elemenata u zemljištu i mapiranje rizika od specifičnih izvora zagađenja  
Mentor dr Antonije Onjia, redovni profesor

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.  
Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.  
Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 15. 03. 2024.

**Potpis autora**

Mencemut Arapijević

## Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Faktorizacija pozitivne matrice koncentracija toksičnih elemenata u zemljištu i mapiranje rizika od specifičnih izvora zagađenja

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje. Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)

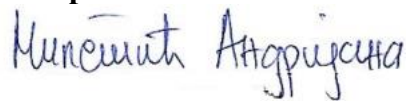
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

U Beogradu, 15. 03. 2024.

**Potpis autora**



1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.

## Ocena izveštaja o proveru originalnosti doktorske disertacije

Na osnovu Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu i nalaza u izveštaju iz programa iThenticate kojim je izvršena provera originalnosti doktorske disertacije „Faktorizacija pozitivne matrice koncentracija toksičnih elemenata u zemljištu i mapiranje rizika od specifičnih izvora zagađenja”, autora Andrijane Miletić, konstatujem da utvrđeno podudaranje teksta iznosi 6%. Ovaj stepen podudarnosti posledica je korišćenja stručnih termina tipičnih za oblast kojoj pripada disertacija, naziva metoda, statističkih pojmova, objašnjenja pojmova koji se nalaze u tezi, kao i prethodno publikovanih rezultata doktorandovih istraživanja, koji su proistekli iz njegove disertacije, što je u skladu sa članom 9. Pravilnika. Na osnovu svega iznetog, a u skladu sa članom 8. stav 2. Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, izjavljujem da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije, te se propisani postupak pripreme za njenu odbranu može nastaviti.

U Beogradu, 15. 03. 2024.

**Mentor**



---

dr Antonije Onjia, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet