



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD



**Teški elementi i novootkrivena
organska zagađujuća jedinjenja u
izabranim matriksima životne sredine
i procena rizika**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
prof. dr Biljana Škrbić

Kandidat:
Maja Buljovčić

Novi Sad, 2022. godine

Doktorska disertacija rađena je u okviru projekta br. 172050 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u periodu 2012 – 2020. godine pod rukovodstvom prof. dr Biljane Škrbić.

Zahvalnica

Beskonačno hvala Profesorki dr Biljani Škrbić, red. prof., mentoru doktorske disertacije što mi od samog početka osnovnih studija sve do danas svakodneвно nesebično prenosila svoje ogromno znanje i što mi je pružila još veću pomoć, motivaciju i podršku prilikom naučno-istraživačkog rada i izrade ove doktorske disertacije. Hvala Vam što ste nesebično posvetili Vaše vreme u nastojanju da istrajem u najtežim i najizazovnijim periodima izrade disertacije. Vaša neizmerna pomoć u zajedničkom tumačenju i obradi dobijenih rezultata, kao i motivacija i posvećenost pri zajedničkom pisanju naučno istraživačkih radova za potrebe ove disertacije rezultirala je publikovanjem većeg broja rodova koji čine osnovu i težište doprinosa disertacije naučnoj zajednici. Najlepše hvala na posvećenom vremenu, dugim razgovorima i dragocanim savetima koji su mi pomogli da istrajem u teškim trenucima. Najviše hvala na tome što ste me uveli u svet nauke i nesebično se posvetili mom naučnom razvoju zahvaljujući kom sam uspela da steknem neprocenjive veštine za dalji razvoj i izradu doktorske disertacije. Beskrajno hvala na šansi da kroz mnogobrojne projekte kojima ste rukovali i međunarodne saradnje koje ste ostvarili, postignemo velik broj značajnih rezultata koji su deo ove doktorske disertacije. Dragi Profesorka čast mi je i zadovoljstvo što sam imala i imam priliku da učim od Vas.

Hvala prof. dr Goranu Vijiću, redovnom profesoru Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu na korisnim i značajnim savetima tokom pisanja doktorske disertacije.

Hvala dr Jeleni Gvojanov, vanr. prof., na znanju i savetima koje mi je prenela tokom svih nivoa studija, kao i na vremenu koje mi je posvetili kako bih stekla potrebne veštine neophodne za pisanje naučno-istraživačkih radova.

Hvala dr Jeleni Živančev, višem naučnom saradniku koja mi je mnogo pomogla u savladavanju instrumentalnih analiza pri izradi ove doktorske disertacije. Hvala i na energiji, velikoj motivaciji i savetima koje mi je pružala svakodneвно.

Hvala dr Igoru Antiću, naučnom saradniku na velikoj i stalnoj pomoći, motivaciji i dragocnim savetima od početka razvoja mog naučno-istraživačkog rada sve do danas, kako pri savladavanju rada u Laboratoriji i obukama na instrumentima tako i pri svakom koraku naučno istraživačkog rada, kao i pri pisanju ove doktorske disertacije.

Još jednom neizmerno hvala mojim dragim Kolegama dr Jeleni Živančev i dr Igoru Antiću na pomoći i savetima u najbitnijim i teškim trenucima koji su doprineli završetku ove doktorske disertacije i tome da istrajem u svim izazovima.

Hvala mojim roditeljima Ljiljani i Bojanu što su mi omogućili bezbrižno i srećno detinjstvo koje me je dalje oblikovalo i što mi kroz život pružaju neizmernu ljubav, безусловnu podršku i svu pažnju sveta. Beskrajno hvala mojoj sestri Marini na pozitivnoj energiji, motivaciji, strpljenju, razumevanju i podršci u ključnim trenucima tokom doktorskih studija i izrade ove doktorske disertacije.

U Novom Sadu, 04.08.2022.

Maja

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA ¹

Vrsta rada:	Doktorska disertacija
Ime i orezime autora:	Maja Buljovčić
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje, institucija):	Prof. dr Biljana Škrbić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu
Naslov rada:	Teški elementi i novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja u izabranim matriksima životne sredine i procena rizika
Jezik publikacije (pismo)	Srpski (latinica)
Fizički opis rada:	Broj: Stranica 177 Poglavlja 7 Referenci 192 Tabela 31 Slika 52
Naučna oblast:	Hemijsko inženjerstvo
Uža naučna oblast (naučna disciplina)	Naftno-petrohemijsko inženjerstvo
Ključne reči / predmetna odrednica	teški elementi, novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja, procena rizika, gradsko zemljište, poljoprivredno zemljište, ulična prašina
Rezime na jeziku rada:	U okviru doktorske disertacije ispitivano je prisustvo teških elemenata (TE) u uzorcima gradskog zemljišta i prašine i poljoprivrednom zemljištu i novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u zemljištu namenjenom za poljoprivrednu proizvodnju sa područja severne Srbije. Sadržaj novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja ispitivan je u u otpadnoj i površinskoj vodi najveće reke u Srbiji, Dunavu. Dodatno, ispitana je i biodostupnost TE u uzorcima poljoprivrednog zemljišta. Takođe, praćeno je prisustvo odabranih novootkrivenih jedinjenja u uzorcima površinske vode iz reke Dunav. Analiza TE u uzorcima prašine predstavljaju prve rezultate ovakve vrste u Srbiji kao i rezultati određivanja novootkrivenih jedinjenja u uzorcima poljoprivrednog zemljišta i površinskih i otadnih voda. Izvori emisije TE procenjeni su primenom statističkih tehnika. U cilju procene stepena zagađenja životne sredine korišćene su indeksi na osnovu čijih klasifikacija se može odrediti stepen zagađenosti ispitivanih lokacija. Takođe, primenom protokola razvijenog od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine procenjen je rizik po zdravlje ljudi. Na osnovu dobijenih rezultata na ispitivanim lokacijama u

¹ Autor doktorske disertacije potpisao je i priložio sledeće Obrasce:

5b – Izjava o autorstvu;

5v – Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije i o ličnim podacima;

5g – Izjava o korišćenju.

Ove Izjave se čuvaju na fakultetu u štampanom i elektronskom obliku i ne koriče se sa tezom.

	uzorcima ulične prašine, gradskog zemljišta i poljoprivrednog zemljišta određeno je da ne postoji značajan rizik po zdravlje stanovništva
Datum prihvatanja teme od strane nadležnog veća:	20.09.2018.
Datum odbrane: (Popunjavanje odgovarajuća služba)	
Članovi komisije: (titula, ime, prezime, zvanje, institucija)	<p>Mentor: Dr Biljana Škrbić, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Predsednik: Dr Goran Vujić, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka</p> <p>Član: Dr Igor Antić, naučni saradnik, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad</p>
Napomena:	

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	MSc Maja Buljovčić
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	PhD Biljana Škrbić
Thesis title:	Heavy elements and new emerging contaminants in selected environmental matrices and risk assessment
Language of text (script):	Serbian language (latin script)
Physical description:	Number of: Pages 177 Chapters 7 References 192 Tables 31 Illustrations 52
Scientific field:	Chemical engineering
Scientific subfield (scientific discipline):	Oil-Petrochemical Engineering
Subject, Key words:	heavy elements, new emerging contaminants, risk assessment, urban soil, agricultural soil, urban dust
Abstract in English language:	The doctoral dissertation examined the presence of heavy elements in urban soil and dust samples, as well as the presence of TE and new emerging organic pollutants in soil intended for agricultural production from the area of northern Serbia. Additionally, the bioavailability of TE in agricultural soil samples was examined. Also, the presence of selected new emerging organic pollutants in surface water samples from the Danube River was assessed. The analysis of heavy elements in dust samples represents the first data in Serbia, as well as the results of the determination of new emerging organic pollutants in samples of agricultural soil and surface and groundwater. Sources of heavy elements were determined using statistical techniques. In order to evaluate risk assessment, pollution indices were used. Also, by applying the protocol developed by the US Environmental Protection Agency, the human health risk was assessed, and based on the results obtained at the determined locations in samples of street dust, urban land and agricultural soil, no significant risk for human health was found.
Accepted on Scientific Board on:	20.09.2018.

² The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

56– Statement on the authority,

5b – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5r – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	Supervisor: Dr. Biljana Škrbić, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad President: Dr. Goran Vujić, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences Member: Dr. Igor Antić, Research Associate, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad
Note:	

Rezime

U poslednjih nekoliko godina nedvosmisleno je potvrđeno prisustvo različitih zagađujućih jedinjenja u matriksima životne sredine kao što su: perfluorovana jedinjenja, pesticidi u trenutnoj upotrebi, postojana organska zagađujuća jedinjenja, estri ftalne kiseline, i drugi. Zagađenost gradskog zemljišta i prašine teškim elementima (TE) je takođe postala važna tema na globalnom nivou u poslednjoj deceniji. Razlog za to leži u činjenicama da TE mogu dospeti u ljudski organizam u koncentracijama štetnim po zdravlje ne samo konzumiranjem namirnica koje sadrže TE već i putem kontakta ljudskog tela sa zemljištem odnosno prašinom koja sadrži TE. Smatra se da prašina predstavlja važan indikator zagađenja životne sredine sa značajnim doprinosom ukupnoj zagađenosti TE u gradskim sredinama. Takođe, TE prisutni u poljoprivrednom zemljištu mogu da ispolje negativan uticaj na zdravlje ljudi bioakumulacijom i ulaskom u lanac ishrane. Zbog toga su istraživanja u okviru ove doktorske disertacije usmerena i na određivanje biodostupnog, ekstraktibilnog i ukupnog sadržaja TE u uzorcima poljoprivrednog zemljišta. Dodatno, pored određivanja koncentracije TE u ispitnim matriksima neophodno je prikupiti podatke o sezonskoj raspodeli TE. Kada je reč o gradskim sredinama, istraživanja se odnose na određivanje raspodele koncentracije TE po funkcionalno različitim delovima gradskih sredina (stambenim kompleksima, parkovima zajednička zona za rekreaciju, školskim zonama, industrijskim zonama). U cilju efikasne implementacije strategije smanjenja rizika po zdravlje ljudi, određivanje izvora teških elemenata, prirodnih ili antropogenih, je od izuzetne važnosti. Priprema uzoraka za analizu najčešće se ostvaruje korišćenjem mikrotalasne digestije u zatvorenom sistemu pri kontrolisanim uslovima pritiska i temperature. Ovakav način pripreme je potpuno automatizovan sa malim utrošcima hemikalije (bezbedan po analitičara), dobrom efikasnošću (npr. minimalan gubitak lakoisparljivih elemenata, kao što je arsen) i ponovljivosti.

Sa druge strane, novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja dospevaju u životnu sredinu kroz svakodnevnu upotrebu npr. upotreba farmaceutski aktivnih jedinjenja u humanoj i veterinarskoj medicini (farmaceutski aktivna jedinjenja), dok perfluorovana jedinjenja u životnu sredinu dospevaju emisijom iz različitih antropogenih izvora, upotrebom pesticida za pospešivanje poljoprivredne proizvodnje i suzbijanje korova i

štetočina i zagađuju površinske i otpadne vode. U novootkrivena jedinjenja se ubrajaju i novosintetisani pesticidi koji dospevaju u životnu sredinu upotrebom u poljoprivrednoj proizvodnji. Sa ciljem da se unapredi „očuvanje“ postojećih rezervi pijaće vode, a u cilju ostvarivanja pozitivnog efekta po životnoj sredini i ekonomske koristi, prečišćena komunalna otpadna voda se sve više koristi za navodnjavanje, a mulj nastao tokom postupka obrade otpadnih voda se često koristi za poboljšanje karakteristika poljoprivrednog zemljišta. Pored pozitivnog ekološkog i ekonomskog efekta koji ima upotrebu prečišćene otpadne vode i mulja na poljoprivrednu proizvodnju, široka upotrebu dovodi i do negativnog uticaja na hemijsku bezbednost hrane proizvedene na ovaj način. Brojne studije su pokazale da ova jedinjenja mogu negativno da utiču na vodeni svet i pri vrlo niskim koncentracijama. Podaci koji potvrđuju prisustvo novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u biljnim kulturama su u stalnom porastu ukazujući na značaj i aktuelnost ove oblasti istraživanja. Tema ove doktorske disertacije je procena stepena zagađenosti uzorka zemljišta i prašine u urbanoj sredini odabranim teškim elementima i njihova sezonska i prostorna raspodela. Dodatno, prisustvo i biodostupnost TE određena je i u poljoprivrednom zemljištu kao i prisustvo novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja. Određivanje prisustva TE, u zemljištu i prašini, ima za cilj određivanje izvora zagađenja, procenu uticaja na životnu sredinu i uticaja na zdravlje stanovništva. Primenom statističkih metoda, pre svega geostatistike, omogućena je jednostavna interpretacija rezultata analize velikog broja uzoraka. Istraživanja vezana za prisustvo TE u zemljištu i prašini su veoma aktuelna što potvrđuje veliki broj publikovanih radova u vodećim međunarodnim časopisima sa posebnim osvrtom na štetan uticaj koji TE mogu da ispolje po zdravlje populacije. Dodatno, iako je matriks prašine ispitivan u svetu, podaci o prisustvu TE za Zapadni Balkan ne postoje.

SADRŽAJ

1.	Uvod.....	1
1.1	Predmet istraživanja	3
1.2	Cilj rada.....	3
1.3	Hipoteze istraživanja.....	5
1.4	Pregled literature	7
2.	Teorijski deo.....	15
2.1	Istorija, definicija i značaj zemljišta.....	15
2.2	Gradsko zemljište.....	22
2.3	Poljoprivredno zemljište	25
2.4	Ulična prašina.....	29
2.5	Teški elementi	31
2.5.1	Pregled regulativa koje se odnose na zagađenje zemljišta teškim elementima u svetu	39
2.6	Novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja.....	41
2.7	Statistička obrada podataka.....	47
2.7.1	Klaster analiza-analiza grupisanja podataka	50
2.7.2	Faktorske metode	54
2.8	Procena rizika zagađenja zemljišta i ulične prašine	60
2.9	Procena rizika po zdravlje ljudi.....	64
3.	Eksperimentalni deo.....	70
3.1	Područje studije-izbor lokacija, veličina i način uzorkovanja	70
3.1.1	Gradsko zemljište i ulična prašina	70
3.1.2	Uzorkovanje poljoprivrednog zemljište za analizu teških elemenata	72
3.1.3	Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta za analizu novootkrivenih jedinjenja.....	73
3.1.4	Uzorkovanje otpadne i površinske vode za analizu perfluorovanih jedinjenja.....	75
3.2	Reagensi korišćeni za analize.....	76
3.3	Metode pripreme uzoraka za analizu sadržaja teških elemenata i novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja	78
3.3.1	Ulična prašina, gradsko i poljoprivredno zemljište.....	78
3.3.2	Metode pripreme uzoraka za analizu teških elemenata procedurom sekvencijalne ekstrakcije	80
3.3.3	Metode pripreme uzoraka poljoprivrednog zemljišta za analizu novootkrivenih jedinjenja	81
3.3.4	Metode pripreme uzoraka otpadne i površinske voda za perfluorovanih jedinjenja..	82
3.4	Instrumentalne analize	83
3.4.1	Određivanje ukupnog sadržaja teških elemenata u uličnoj prašini, gradskom i poljoprivrednom zemljištu	83
3.4.2	Određivanje novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u uzorcima poljoprivrednog zemljišta.....	84
3.4.3	Određivanje perfluorovanih jedinjenja u uzorcima otpadnih i površinskih voda	86

3.5	Validacija metode.....	86
3.5.1	Validacija metode za analizu teških elemenata u gradskom, poljoprivrednom zemljištu i uličnoj prašini	86
3.5.2	Validacija metode za analizu novootkrivenih jedinjenja u poljoprivrednom zemljištu.	88
3.5.3	Validacija metode za analizu perfluorovanih jedinjenja u otpadnoj i površinskoj vodi	91
3.6	Statističke metode obrade podataka	93
3.7	Procena rizika.....	93
3.7.1	Procena zagađenja zemljišta	93
3.7.2	Nemerow indeks i modifikovan Nemerow indeks	96
3.8	Procena rizika po zdravlje ljudi.....	97
4.	Rezultati i diskusija	99
4.1	Teški elementi u uličnoj prašini	99
4.1.1	Sezonska raspodela teških elemenata u uličnoj prašini.....	102
4.1.2	Prostorna raspodela teških elemenata u uličnoj prašini	103
4.1.3	Analiza izvora teških elemenata u uličnoj prašini.....	108
4.2	Teški elementi u gradskom zemljištu.....	111
4.2.1	Sezonska raspodela teških elemenata u gradskom zemljištu	116
4.2.2	Godišnje promene koncentracija teških elemenata sa područja grada Novog Sada	117
4.2.3	Izvori teških elemenata u uzorcima gradskog zemljišta sa područja grada Novog Sada	119
4.2.4	Prostorna raspodela teških elemenata uzoraka gradskog zemljišta.....	120
4.2.5	Poređenje uzoraka gradskog zemljišta i ulične prašine sa područja grada Novog Sada	123
4.3	Teških elemenata u uzorcima poljoprivrednog zemljišta.....	125
4.3.1	Potencijani izvori teških elemenata u poljoprivrednom zemljištu sa područja Jamene.	130
4.4	Novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja u uzorcima poljoprivrednog zemljišta	133
4.4.1	Perfluorovana jedinjenja u površinskim vodama reke Dunav	137
4.4.2	Perfluorovana jedinjenja u otpadnim vodama reke Dunav	141
4.5	Procena rizika	142
4.5.1	Procena rizika zagađenja u ispitivanim uzorcima ulične prašine.....	142
4.5.2	Procena rizika zagađenja u ispitivanim uzorcima gradskog zemljišta	145
4.5.3	Procena rizika zagađenja u ispitivanim uzorcima poljoprivrednog zemljišta.....	148
5.	Zaključci.....	152
6.	Literatura	155
7.	Prilog	177

1. Uvod

Teški elementi (TE) predstavljaju trenutno jednu od vodećih grupa zagađujućih supstanci i privlače veliku pažnju i zabrinutost javnosti budući da su brojna istraživanja potvrdila da njihovo prisustvo u matriksima životne sredine (zemljištu, uličnoj prašini, sedimentu, površinskim i otpadnim vodama) ima negativno dejstvo po zdravlje ljudi (European Commission, 2019).

Prema poslednjim istraživanjima Ujedinjenih nacija (United Nations, 2016), 54,5% svetske populacije nastanjeno je u urbanim gradskim delovima i sa tendencijom stalnog porasta. Predviđa se da će do 2030. godine, 60% svetske populacije živeti u gradovima. Kao posledice toga, veliki deo populacije biće pod uticajem kvaliteta životne sredine i odgovarajuće procene rizika po javno zdravlje se moraju pravilno razviti i primeniti. Više od dvesta godina od početka industrijalizacije, doprinelo je da zagađenje životne sredine bude veoma rasprostranjen i prisutan problem ne samo u Evropi već u celom svetu. Do danas, u Evropi, još uvek ne postoji sistematično sakupljanje uzoraka iz životne sredine, a javnost je veoma zabrinuta zbog dugoročne izloženosti nizu zagađujućih supstanci uključujući i TE (European Commission, 2019). S obzirom na to da raspodela TE nije uniformna (svaka lokacija ima jedinstven profil raspodele i različitu istoriju zagađenja), istraživanja pojedinačnih lokacija koja uzimaju u obzir individualne karakteristike i ljudske aktivnosti na samim lokacijama su od suštinskog značaja (Yadav i sar., 2019). Stoga, je za procenu stepena zagađenja neophodno analizirati velik broj uzoraka.

U gradskom zemljištu i uličnoj prašini, TE kao posledica antropogenih izvora, potiču iz saobraćaja (emisije izduvnih gasova motornih vozila, procesa korozije, čestica koje nastaju trošenjem guma na vozilima, kao i čestica koje nastaju prilikom kočenja), industrijskih postrojenja (proces za proizvodnju energije, sagorevanja uglja, metalurških procesa, hemijskih postrojenja), degradacije asfalta na putevima, i dr. Takođe, TE su prisutni u sirovoj nafti, a njihov sadržaj kreće se u rasponu od 0,001 do 1500 mg/kg (Škrbić, 2006). Iako su prisutni u malim količinama, u slučajevima izlivanja nafte i usled velike potrošnje nafte i njenih derivata ne može se zanemariti njihov uticaj na životnu sredinu.

Dodatno, putem vlažne i suve depozicije TE mogu da prouzrokuju zagađenje svih delova životne sredine bez obzira na udaljenost od mesta emisije.

Sa druge strane, zagađenje poljoprivrednog zemljišta TE ima negativan uticaj na produktivnost biljaka i hemijsku bezbednost hrane. Kod zemljišta koja se koriste za poljoprivrednu proizvodnju, antropogeni izvori TE mogu voditi poreklo od: površinskih voda koje se koriste za navodnjavanje a koje su opterećenje ispuštanjem neprečišćenih otpadnih voda (komunalnih i industrijskih), upotrebe različitih pesticida u poljoprivrednoj proizvodnji koji sadrže TE u tragovima kao nečistoće, kao i spiranje TE sa brojnih uređenih i neuređenih deponija. Izvorom TE smatraju se i veštačka đubriva (posebno fosforna) i stajska đubriva. Međutim, od ukupne prisutne količine TE, jedan deo je mobilan i može da migrira u različite slojeve zemljišta. Ovo je od posebne važnosti za zemljišta koja se koriste za poljoprivrednu proizvodnju, jer biljke usvajaju TE preko korenovog sistema i na taj način dospevaju u lanac ishrane. Zbog toga utvrđivanje mobilne frakcije TE u zemljištu kroz primenu metode sekvencijalne ekstrakcione procedure veoma je važno (Barać, 2017).

Pored TE, savremena istraživanja su proširena na organska zagađujuća jedinjenja, a veliko interesovanje je usmereno na „nove zagađujuće supstance” tzv. novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja. U grupu „novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja” spadaju pesticidi u trenutnoj upotrebi, prirodni i sintetički hormoni, jedinjenja koja ulaze u sastav sredstava za ličnu higijenu, prirodni i sintetički hormoni, kućnu hemiju, nano-čestice, jedinjenja koja se koriste kao usporivači gorenja, kao i perfluorovana jedinjenja, koja u životnu sredinu dospevaju intenzivnim korišćenjem u svakodnevnom životu. Za ova jedinjenja nema dovoljno podataka o njihovom prisustvu i frekvencijama pojave u životnoj sredini, jer se tek od nedavno zna za njihovo potencijalno štetno dejstvo po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Glavni izvori novootkrivenih jedinjenja u površinskim i podzemnim vodama su gradske i industrijske otpadne vode (Antić i sar, 2020). Međutim, brojnim studijama pokazano je da poljoprivredno zemljište usled navodnjavanja vodom koja sadrži pomenuta jedinjenja dolazi u kontakt sa njima i jedinjenja čija je hidrofobnost manja, se akumuliraju u poljoprivrednom zemljištu putem interakcije sa organskom materijom (Valverde i sar., 2021).

1.1 Predmet istraživanja

U okviru ove doktorske disertacije ispitivani su uzorci gradskog zemljišta i ulične prašine, uzorci poljoprivrednog zemljišta sakupljeni u opštini Jamena (mesto koje je bilo poplavljeno 2014. godine), uzorci poljoprivrednog zemljišta sa teritorije AP Vojvodine uključujući pogranični regionu Srbije i Mađarske u cilju procene stepena zagađenja životne sredine.

Sadržaj i raspodela TE (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni i Pb) po frakcijama (frakcija rastvorljiva u vodi; frakcija rastvorljiva u kiseloj sredini; reduktabilnu; oksidabilnu i rezidualnu) ispitana je primenom opšteprihvaćene sekvencijalne ekstrakcione procedure), dok je kvantitativna analiza određena atomskom apsorpcionom spektrometru sa grafitnom kivetom (engl. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, GFAAS).

Za ekstrakciju poljoprivrednog zemljišta radi analize novootkrivenih jedinjenja korišćena je ubrzana ekstrakcija pod povišenim pritiskom i temperaturom (engl. *Accelerated Solvent Extractor*, ASE). Novootkrivena jedinjenja analizirana su pomoću gasnog hromatografa sa masenim analizatorom (engl. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, GC-MS).

Za pripremu uzoraka za analizu odabranih novootkrivenih jedinjenja, perfluorovanih jedinjenja (engl. *perfluorinated compounds*, PFC) korišćena je ekstrakcija na čvrstoj fazi (engl. *Solid-phase extraction*, SPE) praćena kvantifikacijom na ultrapritisnom tečnom hromatografu sa trostrukim kvadrupolnim masenim analizatorom (engl. *ultra-high performance liquid chromatography–triple quadrupole mass spectrometry*, UHPLC-MS/MS).

1.2 Cilj rada

Osnovni cilj doktorske disertacije je određivanje sadržaja teških elemenata, procena stepena zagađenosti, definisanje porekla i izvora teških elemenata gradskog, poljoprivrednog zemljišta i ulične prašine, kao i određivanje novootkrivenih jedinjenja u uzorcima poljoprivrednog zemljišta i površinskoj vodi koja se u Srbiji često koristi za

navodnjavanje obradivih površina. U skladu sa osnovnim ciljem doktorske disertacije definisani su i specifični ciljevi:

- sezonska raspodela (leto i zima) TE u uzorcima zemljišta i prašine iz gradske sredine budući da je utvrđeno da koncentracije TE zavise od klimatskih uslova;
- raspodela prema funkcionalnim zonama, tj. ispitaće se prisustvo TE u funkcionalno različitim delovima grada (stambeni kompleksi, parkovi sa zonama za rekreaciju, škole i industrijske zone);
- mobilnost i biodostupnost, budući da je utvrđeno da su TE vezani za različite faze geološkog materijala, neophodno je ispitati njihovo prisustvo u različitim frakcijama zemljišta radi procene njihove mobilnosti i biodostupnosti, a u cilju pouzdanog određivanja i interpretacije rezultata u slučajevima ispitivanja njihovog prisustva u biljnim kulturama gajenim na ispitivanom zemljištu;
- poređenje dobijenih rezultata sa relevantnim zakonskim regulativama;
- izrada tematskih mapa raspodele TE primenom geostatističkog informacionog sistema koja ima za cilj da na jednostavan način predstavi dobijene rezultate analize velikog broja uzoraka;
- procena rizika po zdravlje populacije primenom protokola preporučenog od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine, s obzirom da trenutno u Srbiji ne postoje sistematizovani podaci vezani potencijalno štetan uticaj TE na zdravlje ljudi i negativan uticaj novootkrivenih jedinjenja;
- utvrđivanje prisustva novootkrivenih zagađujućih jedinjenja u poljoprivrednom zemljištu i površinskoj vodi;
- poređenje dobijenih rezultata praćenja prisustva novootkrivenih jedinjenja u ispitivanim matriksima sa sličnim studijama u cilju utvrđivanja stepena zagađenja i dobijanja preliminarnih podataka koji će poslužiti za sagledavanje povezanosti između matriksa životne sredine.

Da bi se navedeni ciljevi ispunili primeniće se: osnovne statističke tehnike, multivarijacione analize i matematičke modeli, radi procene porekla ispitivanih supstanci u matriksima koji su bili predmet ove doktorske disertacije. Stepem zagađenosti zemljišta i prašine proceniće se na osnovu proračuna opšte prihvaćenih indikatora koji se koriste kao

pokazatelji stepena zagađenosti životne sredine. Radi lakše interpretaciju dobijenih rezultata, izradiće se tematske mape raspodele ispitivanih supstanci koje će omogućiti identifikaciju lokacija sa najvećim sadržajima zagađujućih supstanci pomoću geostatističkih interpolacionih metoda. Takođe, tematske mape će poslužiti za identifikaciju grupa TE koji imaju sličnu raspodelu koncentracija na ispitivanim lokacijama. Tematske mape raspodele omogućiću će sistematizaciju podataka radi donošenja mera zaštite. Realizacijom ciljeva postavljenih tokom prijave teme doktorske disertacije, omogućiću će se sistematizacija naučnih saznanja koja će dodatno doprineti i širenju svesti o zagađenju životne sredine i utvrđivanju potencijalnog rizika po zdravlje ljudi za koja u Srbiji nema dovoljno saznanja i podataka.

1.3 Hipoteze istraživanja

Hipoteze su izvedene su na osnovu pretpostavki iz pregleda dostupne naučne literature u oblasti istraživanja teških elemenata i novootkrivenih zagađujućih jedinjenja. Stoga, uz definisanje ciljeva i predmeta istraživanja ove doktorske disertacije postavljene su posebne kvantitativne hipoteze istraživanja:

Hipoteza 1:

H₀: Koncentracije analiziranih teških elemenata u ispitivanom području u gradskom, poljoprivrednom zemljištu i uličnoj prašini veće su od prirodno prisutnih geohemijskih koncentracija. Ispitivano područje zagađeno je teškim elementima.

H₁: Koncentracije analiziranih teških elemenata u ispitivanom području u gradskom, poljoprivrednom zemljištu i uličnoj prašini manje su od prirodno prisutnih geohemijskih koncentracija. Ispitivano područje zagađeno nije teškim elementima.

Hipoteza 2:

H₀: Izvori teških elemenata u ispitivanom području potiču od antropogenih aktivnosti. Antropogeni izvori teških elemenata su: emisije iz saobraćaja i poljoprivredne aktivnosti.

H₁: Izvori teških elemenata u ispitivanom području ne potiču od antropogenih aktivnosti. Antropogeni izvori teških elemenata nisu: emisije iz saobraćaja i poljoprivredne aktivnosti.

Hipoteza 3:

H₀: Teški elementi u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu su mobilni i biodostupni.

H₁: Teški elementi u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu nisu mobilni i biodostupni.

Hipoteza 4:

H₀: U ispitivanom poljoprivrednom području postoje lokacije sa značajno većim koncentracijama većeg broja novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja.

H₁: U ispitivanom poljoprivrednom području ne postoje lokacije sa značajno većim koncentracijama manjeg broja novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja.

Hipoteza 5:

H₀: U ispitivanom području postoji značajan rizik po zdravlje stanovništva od uticaja teških elemenata usled antropogenih aktivnosti.

H₁: U ispitivanom području ne postoji značajan rizik po zdravlje stanovništva od uticaja teških elemenata usled antropogenih aktivnosti.

Na osnovu zadatih hipoteza, postavljene su i sledeće deskriptivne hipoteze:

Deskriptivna hipoteza 1:

Koncentracije teških elemenata u gradskom, poljoprivrednom zemljištu i uličnoj prašini moguće je odrediti pomoću atomskog apsorpcionog spektrometra sa grafitnom kivetom, a primenom specifičnih indeksa moguće je odrediti stepen zagađenja ispitivanog područja.

Deskriptivna hipoteza 2:

Primenom multivarijacionih statističkih metoda za analizu velikog broja podataka moguće je utvrditi izvore zagađenja teških elemenata u ispitivanom području.

Deskriptivna hipoteza 3:

Primenom sekvencijalne ekstrakcione procedure može se utvrditi mobilnost i biodostupnost ispitivanih teških elemenata u poljoprivrednom zemljištu koji su vezani za različite faze geološkog materijala.

Deskriptivna hipoteza 4:

Novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja u poljoprivrednom zemljištu moguće je kvantifikovati gasnom hromatografijom sa masenim analizatorom uz automatizovani način pripreme uzorka.

Deskriptivna hipoteza 5:

Odabrana novootkrivena jedinjenja, perfluorovana jedinjenja, u površinskoj i otpadnoj vodi moguće je kvantifikovati primenom ultrapritisne tečne hromatografije sa trostrukim masenim analizatorom uz primenu polu-automatizovanog načina pripreme uzoraka.

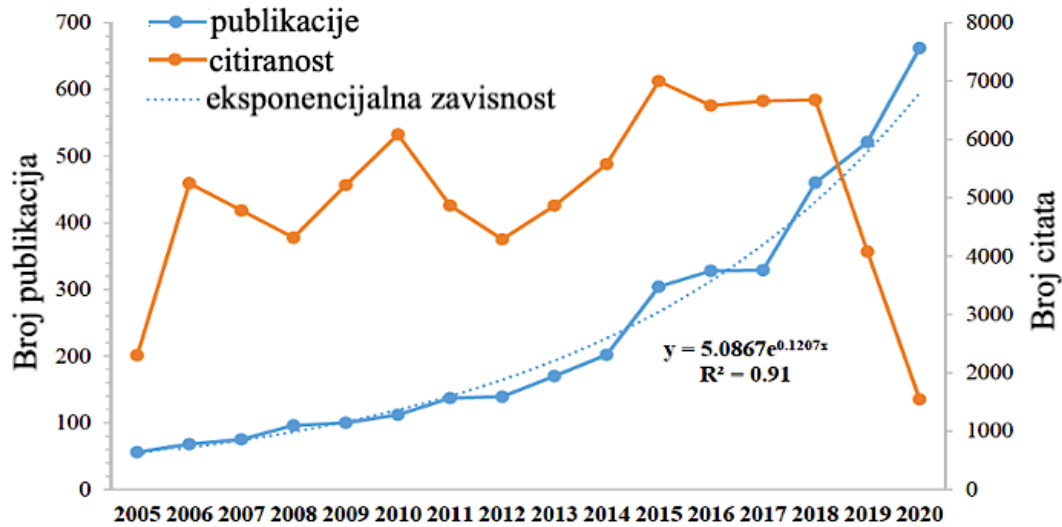
Deskriptivna hipoteza 6:

Korišćenjem protokola preporučenog od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine moguće je proceniti rizik po zdravlje stanovnika u odnosu na ispitivane teške elemente.

1.4 Pregled literature

U periodu od 2005. godine do 2020. godine, slika 1, jasno se vidi da je došlo do porasta broja citata i broja publikacija u oblasti istraživanja prisustva TE u različitim matriksima životne sredine. Ukupan broj publikacija pokazuje eksponencijalni rast ($y = 5,0867e^{0,1207x}$), a R^2 blizu je jedinici što ukazuje na to da je pouzdanost modela relativno visoka. Od 2005. godine do 2015. godine broj citiranosti radova koji se bave TE bio je u fluktuirajućem porastu, a u periodu od 2015. godine do 2018. godine bio je na najvišem nivou, međutim posle 2018. godine dolazi do smanjenja broja citiranosti. Prema podacima Xiao i sar. (2021) 871 časopis je objavio naučne radove koji su se bavili teškim elementima.

Pregled 15 najuticajnijih vrhunskih međunarodnih časopisa na polju istraživanja TE dat je u Tabeli 1, oko 36% naučnih radova vezanih za istraživanje teških elemenata objavljeni su u 15 najbolje rangiranih, što znači da je 36% publikacija dostupno u 2% najboljih akademskih časopisa.



Slika 1. Broj publikacija i citiranost reči „teški elementi“ u periodu od 2005. godine do 2020. godine (Izvor: Xiao i sar. 2021)

Časopis *Science of the Total Environment* nalazi se na prvom mestu najuticajnijih časopisa sa 194 publikacije koje su dale veliki naučni doprinos u oblasti teških elemenata.

Dodatno, *Environmental Science and Pollution Research*, *Environmental Monitoring Assessment*, *Chemosphere* i *Environmental Pollution* čine prvih pet rangiranih časopisa sa 16,8%. Dodatno, u Tabeli 1, dat je ukupan broj lokalnih citata (engl. *total local citation score* (TLCS)) i globalni rezultat citiranosti (engl. *global citation score* (TGCS)).

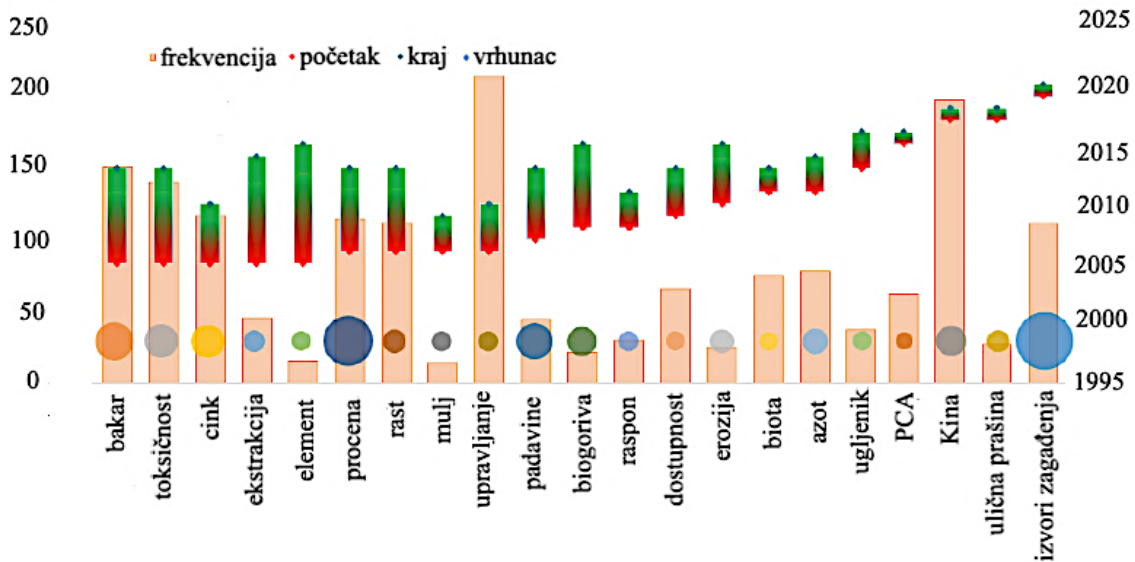
Lokalni broj citata predstavlja citiranost određenog dokumenta u lokalnom skupu podataka odnosno listu dokumenata koja se dobija nakon unosa ključnih reči, dok TGCS predstavlja ukupan broj svih citata. Postoji trinaest časopisa sa TGCS većim od 1000, Tabela 1.

Na slici 2, na apcisi prikazane su ključne reči poređane prema početkom redosledu pretraživanja, dok je na levoj ordinati predstavljena učestalost pretrage ključne reči i ona odgovara visini histograma. Desnoj ordinati odgovara berzanski grafik (engl. *stock market chart*) koji ukazuje na dužinu trajanja pretrage određene reči. Krug i prečnik kruga koji se nalazi na histogramu predstavlja vrhunac upotrebe pojedine reči koji raste ili se smanjuje u veoma kratkom periodu.

Tabela 1. Pregled 20 najuticajnijih vrhunskih međunarodnih časopisa u oblasti istraživanja teških elemenata (Izvor: Xiao i sar. 2021)

Broj	Časopis	Broj publikacija	Udeo	Lokalna citiranost (TLCS)	Globalna citiranost (TGCS)
1	<i>Science of the Total Environment</i>	194	5,14%	710	6227
2	<i>Environmental Science and Pollution Research</i>	171	4,55%	313	2244
3	<i>Environmental Monitoring Assessment</i>	114	3,03%	132	1661
4	<i>Chemosphere</i>	78	2,08%	448	2568
5	<i>Environmental Pollution</i>	78	2,08%	413	2781
6	<i>International Journal of Environmental Research and Environmental Safety</i>	67	1,78%	10	584
7	<i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i>	62	1,65%	186	1288
8	<i>Sustainability</i>	61	1,62%	0	254
9	<i>Journal of Cleaner Production</i>	60	1,60%	33	1482
10	<i>Environmental Earth Science</i>	54	1,44%	68	644
11	<i>Environmental Geochemistry and Health</i>	53	1,41%	110	815
12	<i>Journal of Soil and Sediments</i>	52	1,38%	145	1137
13	<i>Human and Ecological risk Assessment</i>	49	1,30%	81	338
14	<i>Journal of Hazardous Material</i>	48	1,28%	264	2212
15	<i>Journal of Environmental Management</i>	43	1,14%	96	1365

Kao što se može primetiti sa grafika, pretraga određene reči menja se sa vremenom. Međutim, ključne reči „bakar“, „toksičnost“, „cink“, „procena“, „rast“, „upravljanje“ i „izvori zagađenja“ imaju frekvenciju veću od 100, što znači je naučna javnost veoma zainteresovana za ova istraživanja i da istraživači neprestano pokušavaju da objasne i istraže njihove mehanizme.



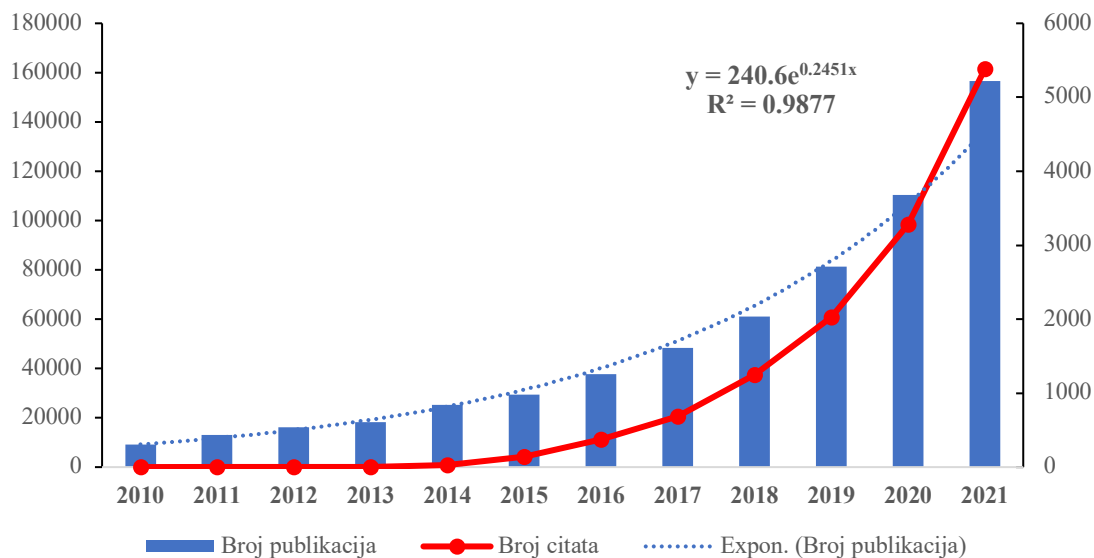
Slika 2. Najčešća pretraga ključnih reči u istraživanjima vezanih za zagađenje zemljišta teškim elementima u periodu od 1995. godine do 2021. godine (Izvor: Xiao i sar. 2021)

Dodatno, u Tabeli 2 dati su najcitiraniji autori na osnovu broja publikacija u domenu istraživanja teških elemenata. Prema TLCS autora najveći doprinos razvoju istraživanja teških elemenata dali su prvih pet iz Tabele 2. Međutim, iako sa stanovišta broja publikacija Xingmei Liu nije među prvim, njen uticaj u oblasti teških elemenata ne može se zanemariti. Pored toga, Jianming Xu se takođe ne nalazi među prvih deset najcitiranijih autora, ali su njegovi radovi bili inspiracija i drugim naučnim disciplinama, a on je veoma priznat istraživač u oblasti zaštite životne sredine i sedmi je na listi najcitiranijih autora na svetu. Pri izradi ove doktorske disertacije korišćeni su radovi autora datih u Tabeli 2, kao i časopisi dati u Tabeli 1 (Xiao i sar. 2021). Sa druge strane, pretragom ključne reči „novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja“ (engl. *new emerging contaminants*) u *Scopus* bazi podataka dobijen je podatak da je u periodu od 2010. godine do 2021. godine objavljeno ukupno 8462 naučnih radova uključujući i pregledne naučne radove iz 160 zemalja širom sveta. Na slici 3, prikazana je evolucija u broju objavljivanja radova, porast broja radova ima eksponencijalnu zavisnost ($y = 240,6e^{2451x}$), a R^2 je 0,987 što ukazuje na to da je pouzdanost modela relativno visoka i jasno ukazuje na porast broja objavljivanja naučnih radova u ovoj oblasti.

Tabela 2. Petnaest najuticajnijih autora prema broju publikacija

Broj	Autor	Broj publikacija
1	<i>Yong Li</i>	35
2	<i>Jing Li</i>	32
3	<i>Lan Wang</i>	26
4	<i>Yang Liu</i>	23
5	<i>Qi Wang</i>	23
6	<i>Juan Wang</i>	21
7	<i>Yang Wang</i>	19
8	<i>Yan Zhang</i>	18
9	<i>Hua Zhang</i>	17
10	<i>Vinod Kumar</i>	16
11	<i>Jing Ma</i>	16
12	<i>Jianming Xu</i>	16
13	<i>Yongming Luo</i>	15
14	<i>Liang Zhao</i>	15
15	<i>Xingmei Liu</i>	14

Publikacije vezane za novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja počele su da privlače pažnju naučne javnosti sredinom 2000. godine. Međutim, u poslednjih pet godina objavljeno je ukupno 70,4% publikacija, stoga se smatra je nagli razvoj istraživanja vezanih za novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja počeo 2010. godine. Kao što se sa slike 3, može videti u periodu od 2010. godine do 2021. godine objavljeno je oko 93,5% naučnih radova u ovoj oblasti.



Slika 3. Broj publikacija vezanih za novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja“ u periodu 2010-2021. godine

Prema pretrazi literature u *Scopus* bazi podataka prvih pet časopisa sa najvećim brojem publikacija i sa najvećom citiranosti su: *Science of the Total Environment*, *Chemosphere*, *Environmental Science and Pollution Research*, *Environmental Pollution and Water Research*, Tabela 3. Navedeni časopisi publikuju 31% od svih objavljenih radova u oblasti novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja. U Tabeli 4 dati su najcitiraniji naučni radovi objavljeni u periodu između 2000. godine i 2021. godine. Čak dva najcitiranija rada, Tabela 4 su pregledni radovi koji su postali ključni radovi u oblasti istraživanja novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja jer sadrže sveobuhvatne rezultate više naučno istraživačkih radova. Pri izradi ove doktorske disertacije korišćeni su časopisi i radovi dati u Tabeli 3 i Tabeli 4. Vodeće zemlje u istraživanjima u ovoj oblasti su Sjedinjene Američke države, Španija, Velika Britanija i Kina, pri čemu Španija zauzima prvo mesto po broju publikacija i citiranosti u odnosu na bruto domaći proizvod (engl. *gross domestic product, GDP*).

Tabela 3. Pregled 10 najuticajnih vrhunskih međunarodnih časopisa u oblasti istraživanja novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja

Broj	Časopis	Broj publikacija	Broj citata
1	<i>Science of the Total Environment</i>	140	8752
2	<i>Chemosphere</i>	60	3542
3	<i>Environmental Science and Pollution Research</i>	45	2772
4	<i>Environmental Pollution</i>	40	1625
5	<i>Water Research</i>	20	
6	<i>Biointerface Research in Applied Chemistry</i>	18	1331
7	<i>Environmental Toxicology and Chemistry</i>	16	343
8	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	14	2199
9	<i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i>	10	352
10	<i>Journal of Environmental Management</i>	10	1262

U preglednom radu Matamoros i sar. (2012) se razmatraju tehnike za određivanje novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u biljnim tkivima sa posebnim kritičkim osvrtom na instrumentalne metode određivanja pomenutih jedinjenja. Po prvi put, prikazani su pokušaji razvoja *in vivo* mikroekstrakcija u čvrstoj fazi (*engl.* Solid phase microextraction, SPME), stoga istraživači širom sveta koriste podatke iz ovog rada kao osnov za dalja istraživanja, što potvrđuje veliki broj citata.

Tabela 4. Najcitiraniji naučni radovi u oblast istraživanja novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja

Naslov naučnog rada	Autori	Godina	Broj citata
<i>Analytical procedures for the determination of emerging organic contaminants in plant material: A review</i>	<i>Matamoros, V., Calderón-Preciado, D., Domínguez, C., Bayona, J.M,</i>	2012	1891
<i>Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge</i>	<i>Díaz-Cruz, M.S., García-Galán M. J., Guerra, P., Jelic, A., Postigo, C., Eljarrat, E., Farré, López de Alda M.J., Petrovic, M., Barceló, D.</i>	2009	1368
<i>Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in northern Colorado</i>	<i>Pruden, A., Pei, R., Storteboom, H., Carlson, K.H.</i>	2006	780
<i>The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK</i>	<i>Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J.</i>	2008	662
<i>A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) Untreated drinking water sources</i>	<i>Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, S.D., Zaugg, L.B., Barber, M, Thurman, M.E</i>	2008	519

2. Teorijski deo

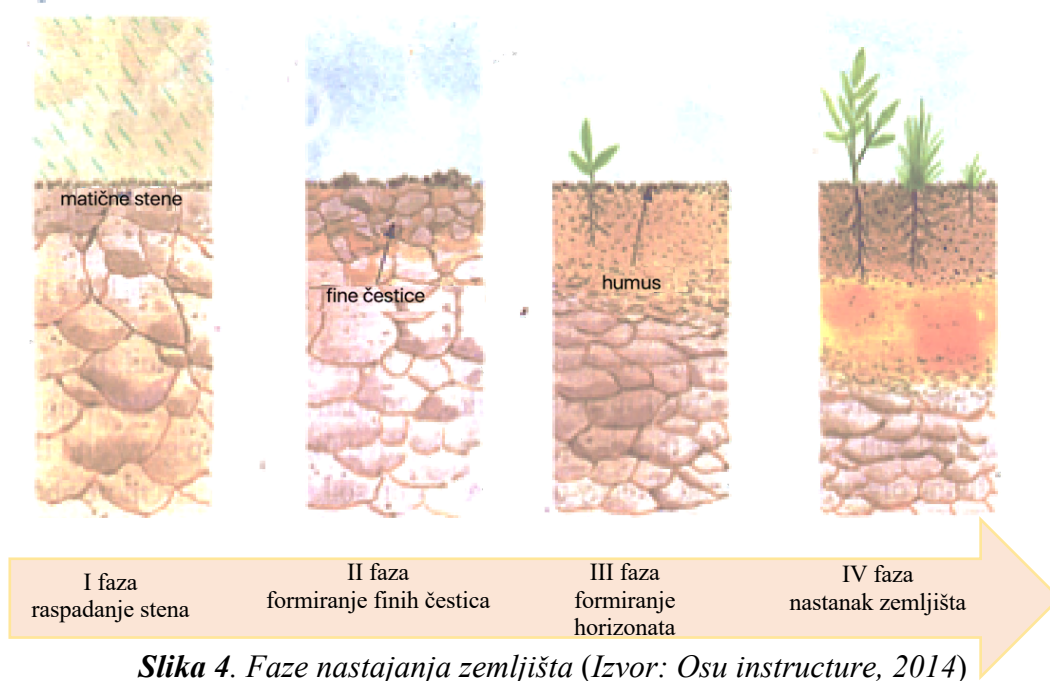
2.1 Istorija, definicija i značaj zemljišta

Prva istraživanja o zemljištu počela su sa razvojem sedentarne poljoprivrede, a postoje podaci da su sveobuhvatnija istraživanja započela još u renesansi kad su Evropljani otkrili istraživanja Grka i Rimljana (Hartemink, 2016). Kod starogrčkih filozofa-naučnika pronađeni su prvi radovi koji su se bavili osobinama zemljišta. Filozof Ksenofont je smatrao da život počinje i završava se u zemljištu, dok su Aristotel i Platon pisali da zemljište daje život i upoređivali su ga sa majkama i ženama. Grčki filozofi su otkrili da zemljište snabdeva biljke hranom i sa velikim uspehom su birali useve koji odgovaraju određenom tipu zemljišta. Iako su Grci dobro poznavali zemljište i često istraživali pojave u prirodi, oni nisu sprovodili eksperimente kako bi dokazali svoje teorije, međutim erozija zemljišta postala je sve veći problem. Znanje i teorije koje su Grci imali proširili su Rimljani. U prvom periodu istraživanja vezanih za zemljište izdvojio se Katon (*lat. Cato*) koji je predložio korišćenje stajskog i zelenog đubriva za povećanje plodnosti zemljišta, danas poznatijeg kao kompost. U drugom veku nove ere istraživanja vezana za zemljište počela su da se smanjuju, a znanja stečena do tada su se veoma dugo koristila (Hartemink, 2016). Tokom 1800-tih godina, istraživanja vezana za zemljište bila su usredsređena na rast i ishranu biljaka, poreklo i osobine zemljišta i tada je osnovana nauka o zemljištu kao posebna naučna disciplina. Većina istraživanja započeta su zbog potrebe povećanja poljoprivredne proizvodnje i uvođenja poreza za korišćenje zemljišta. Ona su sprovedena u Nemačkoj, (1890. godine), Sjedinjenim Američkim Državama (1832-1842. godine), Engleskoj (1815-1852. godine), Francuskoj (1845 godine), Švajcarskoj i u nekoliko drugih država. Od početka 1990-tih godina došlo je do smanjenja istraživanja o zemljištu, što je rezultiralo smanjenjem univerzitetskih centara, smanjenjem broja studenata, zatvaranjem univerzitetskih centara i sličnih institucija koja su se bavila istraživanjima vezanim za zemljište. Međutim, u poslednjih 20 godina došlo je do naglog razvoja ove grane nauke (Hartemink, 2016).

Od samih početaka definicije zemljišta su se menjale i veoma su različite, te ne postoji opšte prihvaćena definicija, već ona zavisi sa kog aspekta se zemljište posmatra.

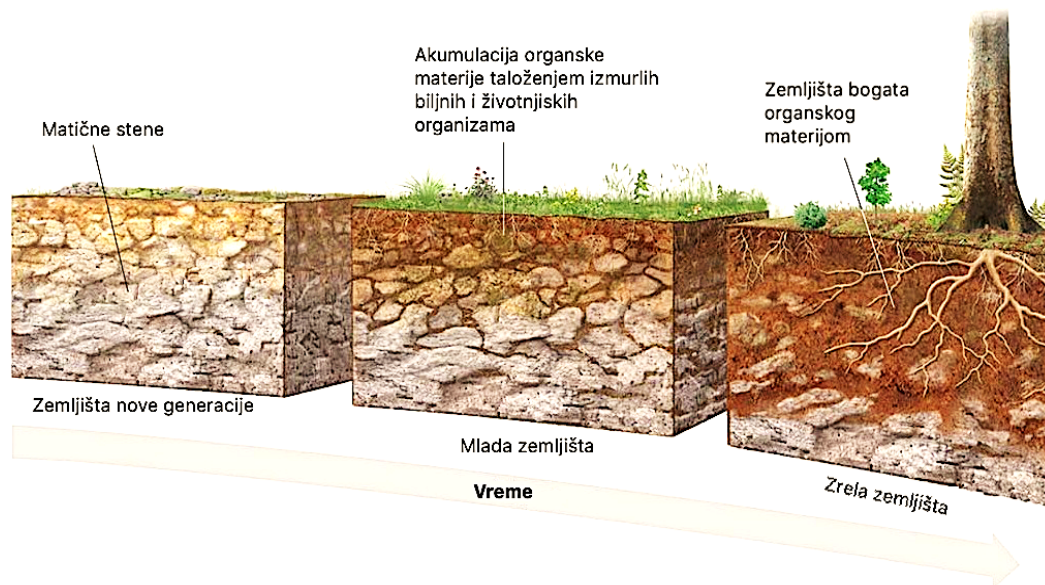
Tako na primer, poljoprivrednik gleda drugačije na zemljište od inženjera, a geolog različito od naučnika koji se bave istraživanjima vezanim za zemljište. Inženjeri definišu zemljište kao nekonsolidovan materijal koji se nalazi iznad matičnih stena, geolozi smatraju da je zemljište prirodni medijum za rast biljaka dok naučnici smatraju da zemljište predstavlja prirodni sloj formiran od biohemijjskih i fizičkih procesa koji sadrži organsku materiju koja omogućava rast biljaka. Stoga, ne postoji jedinstvena i opšteprihvaćena definicija zemljišta. Među prvim naučnicima koji su se bavili istraživanjima vezanim za zemljište bio Humphry Davy, koji je 1815. godine definisao zemljište kao izuzetno raznoliko i po kvalitetu i po izgledu koje se sastoji od različitog broja istih elemenata, koji su prisutni u različitim hemijskim stanjima, jedinjenja koja ulaze u sastav zemljišta su silicijum dioksid, magnezijum i oksidi gvožđa i mangana (Davy, 1815). U prvoj polovini 1800-tih godina sprovedena su brojna istraživanja o: hemijskim jedinjenjima koje ulaze u sastav zemljišta, rastvorljivim jedinjenjima, kao i o teksturi zemljišta i veličinama čestica (Donaldson, 1852). Potreba i važnost proučavanja mikroorganizama prisutnih u zemljištu izučavani su krajem 1800-tih (Darwin, 1881; Miers i Crosskey, 1893; Fream, 1900). Međutim, veći deo istraživanja zasnivao se na empirijskim zapažanjima, a većina istraživača radila je samostalno jer je komunikacija između naučnika bila ograničena, pa je postojao i određen broj studija koje su koristile rezultate i zapažanja nekih drugih studija, a kritičke analize metoda i rezultata nije bilo, pri čemu nije postojala ni mogućnost navođenja literature koja se izvorno bavila sličnim temama (Hartemink, 2016). Morton (1843) je smatrao da zemljište treba da ima dve definicije jednu naučnu i drugu što jednostavniju kako bi je poljoprivrednici mogli razumeti. Wallander je 2014. godine rekao da je zemljište sačinjeno od minerala, organske materije, vazduha, vode i živih organizama (Wallander, 2014). Poslednja definicija zemljišta predložena je od strane Hartemink-a (2016), kao i od Brevik-a i Arnold-a (2015). Spomenuti naučnici zemljište posmatraju kao: prirodne proizvode koju nastaju razgradnjom matičnih stena i minerala, medijume za rast biljaka, rezultate biohemijjskih i fizičkih procesa. Prema Hartemink-a (2016) zemljište predstavlja živi četvorodimenzioni prirodni sistem koji sadrži čvrste materije, vodu (ili led) i vazduh. Većina zemljišta nalazi se u otvorenim prostorima, ali se ona mogu pronaći u plitkim jezerima i ispod asfaltiranih površina. Zemljišta mogu biti bilo koje boje, starosti i uglavnom se sastoji od peska, gline, stena i organskog materijala. Mogu imati jedan i više

horizonata, a uglavnom skladište energiju i transformišu materiju, uslovljavaju vegetaciju i omogućavaju kopneni život, proizvodeći hranu. Sastavni su deo prirode koji je u interakciji sa klimom, litosferom i hidrosferom (Hartemink-a 2016). Iako postoje mnogobrojne definicije, većina naučnika se slaže da zemljište treba posmatrati kao prirodni neobnovljiv izvor jer je proces njegovog nastajanja i obnavljanja za vreme ljudskog veka veoma spor. Nastaje pedogenezom, dugotrajnim procesima i interakcijom atmosfere, biosfere, hidrosfere i litosfere, a rezultat toga je obrazovanje pedosfere (grč. *Pedon-zemljište*) (Hartemink, 2016), slika 4. Zemljište zbog prisustva hranljivih materija učestvuje u razvoju živog sveta na planeti Zemlji. Ono je od ključnog značaja za život na planeti Zemlji i danas ima glavnu ulogu u izazovima o očuvanju životne sredine. Zemljište obezbeđuje sredinu za rast biljaka, filtrira vodu i pomaže u sprečavanju prirodnih katastrofa kao što su poplave i predstavlja najveće skladište ugljenika, te stoga utiče na pozitivno utiče na klimu i klimatske promene.



Na proces nastajanja zemljišta utiče pet faktora, a to su: matična stena, klima, reljef, vreme i vegetacija. U novije vreme pominje se i ljudski faktor kao šesti faktor, koji načinom korišćenja zemljišta utiču na procese formiranja (Đorđević i Radmanović, 2016). Geolozi

razlikuju tri vrste stena: metamorfne, sedimentne i magmatske. Vrsta matičnih stena određuje neke od fizičko-hemijskih osobina kao što su: hemijski i mehanički sastav, boja i dubina zemljišta, i dr. Na primer, zemljišta poreklom od granita sadrže kvarcni pesak i uglavnom su kisela, dok su zemljišta poreklom od metamorfnih stena, koje su u Srbiji veoma rasprostranjena imaju dominantnu zastupljenost minerala (Hartemink, 2016). Dugoročno gledano, preovlađujući faktor prilikom nastajanja zemljišta je klima. Temperatura i vlaga utiču na brzinu rastvaranja i hemijskog razlaganja organske materije. U toplim i vlažnim predelima lakše rastvorljive komponente kao što su kalcijum, natrijum, kalijum i magnezijum mogu se skoro potpuno isprati sa zemljišta ostavljajući za sobom okside gvožđa. Takva zemljišta imaju tendenciju da budu manje plodnija, zbog gubitka hranljivih materija. S druge strane, u sušnim regionima, kalcijum karbonat i sulfat mogu da se talože i akumuliraju u zemljištu te da formiraju poseban sloj na određenoj dubini u zemljištu. Stoga, klimatski uslovi su ključni faktor koji utiče na plodnost zemljišta. Za reljef je karakteristično da deluje posredno, utičući na preraspodelu matičnih stena, klime i vegetacije. Reljef ima direktan i indirektan uticaj na proces nastajanja zemljišta. Direktan uticaj ogleđa se u nagibima i depresijama zemljišta, a indirektan u uticaju nadmorske visine i ekspozicije (Barać, 2017). Za formiranje zemljišta neophodno je da protekne određeno vreme, slika 5. Vreme potrebno za formiranje zemljišta zavisi od intenziteta klimatskih faktora i drugih faktora koji utiču na matične stene. Vreme kao faktor formiranja zemljišta utiče na profil formiranja zemljišta, hemijski i mineralni sastav i fizičko-hemijske osobine zemljišta. Vegetacija je uslovljena klimatskim faktorom i prirodom supstrata i ima značajan uticaj na nastajanje zemljišta. Zemljišta pod listopadnim šumama značajno se razlikuju od zemljišta pod travnjacima, čak iako je klima gotovo ista. Tako na primer, zemljišta pod drvećem akumulira organsku materiju na površini, nasuprot zemljištima pod travnjacima gde se organska materija akumulira u dubljim slojevima. Dodatno, na zemljište utiče i životinjski svet poput glista i glodara koji pomažu u prenošenju organske materije u dublje slojeve, kopanjem i mešanjem zemljišta olakšavaju kretanje vode i vazduha, kao i migraciju rastvorljivih jedinjenja. Mikroorganizmi kao što su gljive, protozoe i bakterije imaju značajnu ulogu u raznih hemijskim procesima (Barać, 2017). Krajnji rezultat procesa nastajanja zemljišta je formiranje profila zemljišta, a profili zemljišta predstavljaju horizonte koji se razlikuju po boji, debljini, teksturi, strukturi, poroznosti, itd.



Slika 5. Vreme potrebno za formiranje zemljišta (Izvor: Osu instructure, 2014)

Zemljište se pored čvrste faze, sastoji i od tečne i od gasovite faze, tečnu fazu predstavlja rastvor koji se nalazi u zemljištu, a gasovita faza predstavlja vazduh koji je prisutan u slojevima zemljišta, koje su u dinamičkoj ravnoteži.

Ljudski faktor može najbrže da utiče na promene zemljišta. Naime, obrađivanjem zemljišta, povećanjem plodnosti zemljišta kroz primenu agrotehničkih mera, navodnjavanjem, ljudski faktor može ubrzati promene zemljišta. Međutim, u novije vreme često se dešava da nepravilnim korišćenjem hemijskih preparata, emisijama zagađujućih jedinjenja iz saobraćaja i industrije, ljudski faktor često predstavlja izvor zagađenja zemljišta (Barać, 2017).

U poslednje dve decenije, a naročito nakon predloga da se obeleži Svetski dan zemljišta koje je pokrenulo Međunarodno udruženje o zemljištu 2002. godine, svest da su zemljišta veoma važna i da imaju višestruki značaj se ubrzano povećala (Dazzi i Papa, 2022). Povećanje svesti o zemljištu doprinelo je da se u proces očuvanja zemljišta uključi stanovništvo iz svih država na svetu. Zbog toga da zemljišta imaju vodeću ulogu u ekološkoj održivosti, ublažavanju klimatski promena, u očuvanju ekosistema i u bezbednosti hrane (Dazzi i Papa, 2022). Ovo je bilo od posebnog značaja za evropske

države koje se suočavaju sa problemom degradacije i dezertifikacije¹ zemljišta (FAO, 2015). Zbog toga, je Evropska komisija donela nekoliko dokumenata kao što su: Akcioni plan o nultom zagađenju (Evropska komisija 2020a), Strategija o biodiverzitetu 2030 (Evropska komisija 2020b), Strategija od poljoprivredne proizvodnje do viljuške (Evropska komisija 2020c), evropski zakon o klimi (Evropska komisija 2020d), Zdravlje zemljišta i misija o hrani (Evropska komisija 2020e). U svim spomenutim dokumentima značaj očuvanja zemljišta je posebno naveden i indirektan je faktor i pokazatelj za postizanje klimatske neutralnosti do 2050. godine (Dazzi i Papa, 2022). Usled toga se sama definicija zemljišta menja i predmet je istraživanja naučnika širom sveta (Dazzi i Papa, 2022).

U novije vreme jedan od osnovnih problema zaštite životne sredine je zagađenje zemljišta. Zagađenje zemljišta predstavlja akumulaciju postojećih toksičnih supstanci, soli i radioaktivnih jedinjenja koji imaju negativan uticaj na rast biljaka i zdravlje ljudi i životinja. Postoje mnogobrojni izvori putem kojih se zemljište može zagađivati, a neki od njih su: čvrst otpad (industrijski, komunalni i otpad iz poljoprivrede); otpadne vode (industrijske, komunalne i one čije je zagađenje prouzrokovano poljoprivrednim aktivnostima) i zagađujuće supstance koja su poreklom iz atmosfere koja u zemljište dospevaju usled padavina, sedimentacije ili ispiranja (emisije poreklom iz motornih vozila, emisije usled sagorevanja fosilnih goriva, emisije iz industrijskih procesa) (Avdalović, 2015). Supstance koja zagađuju zemljište mogu biti organska i neorganska, a jedna od najčešćih su: nafta i naftni derivati, teški elementi, pesticidi, policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), fenoli, cijanidi, aromatični ugljovodonici (BTEX: benzen, toluen, etil benzen i ksilen), novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja, i drugi.

Zagađenje zemljišta ima dugoročan negativan uticaj na zdravlje ljudi (slika 6), a mnoge promenljive određuju odnos između izloženosti i negativnog dejstva po zdravlje ljudi, kao što su:

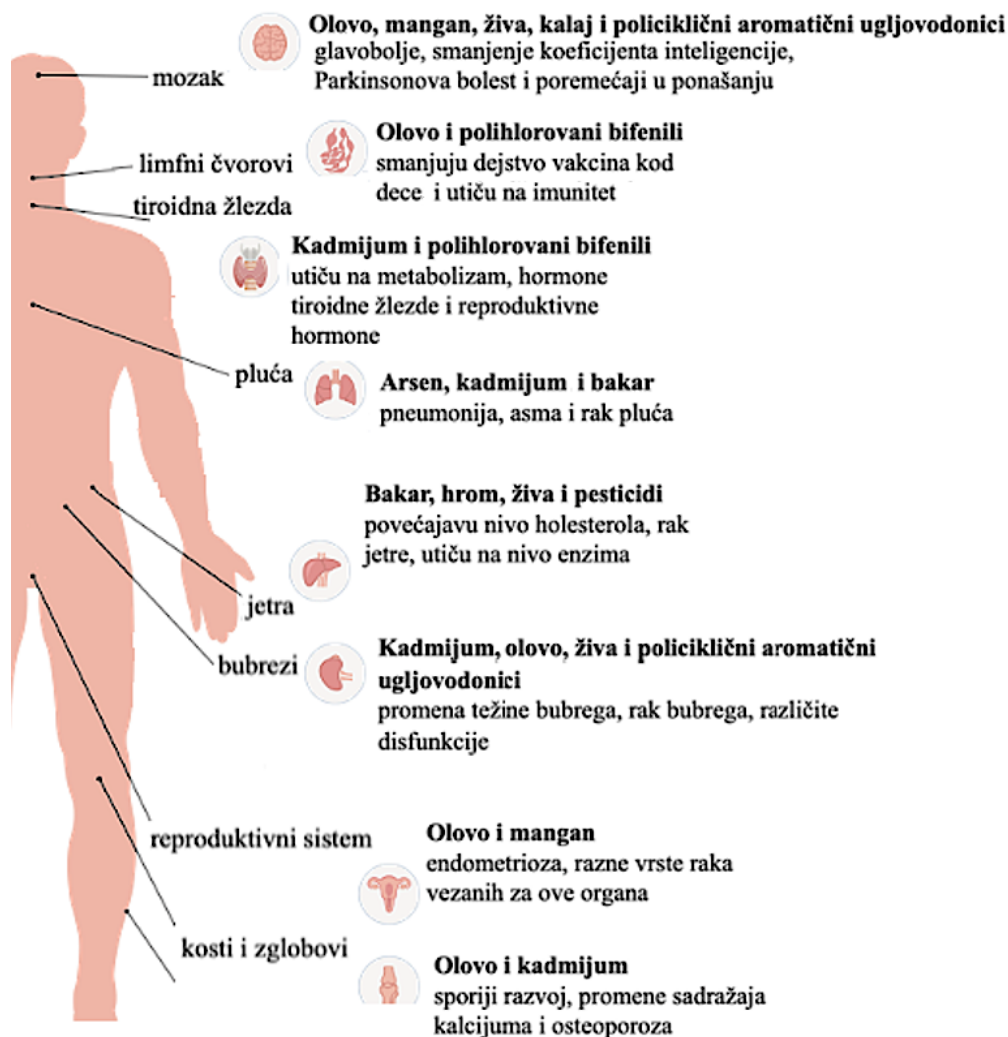
- koncentracija i tip zagađujućih supstanci, ljudi su izloženi višestrukom dejstvu zagađujućih supstanci tokom života (tipovi zagađujućih supstanci variraju tokom života i imaju sinenergetski ili antagonistički efekat);

¹ Dezertifikacija zemljišta predstavlja proces degradacije zemljišta koja je rezultat različitih klimatskih faktora i ljudske aktivnosti kada plodna zemljišta postaju sušnja.

- putevi izloženosti (postoje tri glavna puta izloženosti: udisanje, gutanje i kontakt putem kože) koji su često kombinovani i javljaju se istovremeno;
- matriksi iz životne sredine putem kojih su ljudi izloženi (zemljište, prašina, vazduh i voda); i
- individualna osetljivost (odrasli ljudi sa već dijagnostikovanim bolestima i deca su znatno osetljiviji).

Zagađenje zemljišta utiče na ekosisteme, biodiverzitet i na smanjenje živih organizama usled prisustva određene zagađujuće supstance u zemljištu. Pored toga, zemljišta koja su zagađena postaju izvor zagađenja podzemnih voda koja se često koristi kao resurs pijaće vode i morske sredine jer se zagađujuće supstance mogu transportovati putem vetra, erozije i vazдушnim transportom na velike udaljenosti od mesta zagađenja. Promene zemljišta koje nastaju usled zagađenja mogu biti postepene ili nagle kada dolazi do ozbiljnog narušavanja kvaliteta zemljišta, koje kasnije utiče na degradaciju kopnenih, vodenih ekosistema i na biodiverzitet. Promene biodiverziteta utiču na smanjenje razlaganja otpada i na mineralizaciju organske materije, a samim tim smanjuje se sadržaj ugljenika. Kod zagađenih zemljištima razlaganje otpada može biti za 10% do 80% manje nego kod nezagađenih zemljišta. Kod većine zagađenih zemljišta dolazi do degradacije fizičkih osobina (poroznost, mehanički sastav, struktura, itd.), a rezultat toga je gubitak organske materije i smanjenje prisutnosti organizama koje se nalaze u zemljištu (FAO, 2015).

Danas, siromašne zemlje i zemlje u razvoju imaju ograničen pristup čistim tehnologijama, metodama remedijacije zemljišta i njihovi zakonu o bezbednosti hrane obično propisuje veće vrednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija u odnosu na razvijenije zemlje. Međutim, mnoge zemlje u razvoju pokazale su da brzo usvajaju standarde i mere za smanjenje prisustva zagađujućih supstanci u zemljištu, ali su im za to potrebna istraživanje, znanja i transfer tehnologija iz razvijenih zemljava. Ključno za sve zemlje je pronalaženje ravnoteže između ekonomskog razvoja i zaštite životne sredine.



Slika 6. Uticaj zagađujućih supstanci na pojedine ljudske organe (Izvor: FAO, 2015)

2.2 Gradsko zemljište

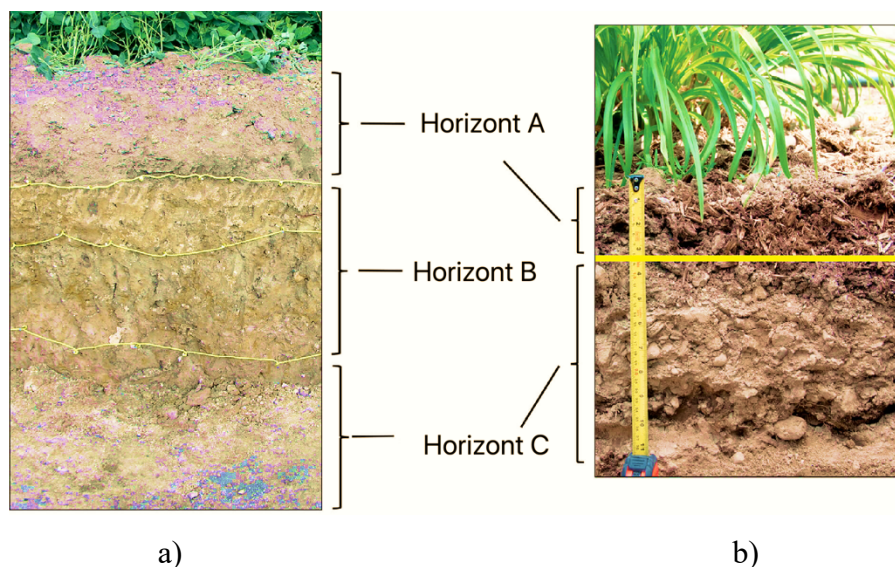
Zemljišta u gradu su pod intenzivnim uticajem ljudskih aktivnosti. Ona se sastoje od smese različitih materijala koja se na kraju razlikuju od onih u poljoprivrednim ili u šumskim područjima. Gradska zemljišta predstavljaju: (i) površinski sloj na dubini od oko 50 cm, koji se stalno menja pod uticajem ljudskih aktivnosti usled mešanja, prenošenja slojeva i kontaminacije; (ii) zemljišta u parkovima i baštama, koja su slična poljoprivrednim zemljištima, ali imaju drugačiji sastav i namenu i (iii) zemljišta koja su pod uticajem različitih građevinskih aktivnosti. Zemljišta u gradskim i prigradskim

sredinama imaju uticaj na zdravlje ljudi, biljnog i životinjskog sveta, kao i na pijaću vodu. Međutim, nekada je teško postaviti jasnu granicu između gradskog i poljoprivrednog zemljišta. U gradovima, zemljište se koristi kao podrška različitoj infrastrukturi (putevima, železnicama, parkiralištima), zaklonu za kablove (telefon, televizija, struja), za cevi različitih veličina i namena (cevi za pijaću vodu, otpadnu vodu i gasovoda). Takođe, koriste se za uzgoj biljaka u javnim parkovima i baštama koja se uglavnom nalaze u prigradskim sredinama, te u industrijske svrhe (izgradnju stambeno-poslovnih kompleksa i odlaganje industrijskog otpada), za rekreativne aktivnosti (stadione i igrališta). Vekovima unazad, gradska zemljišta bila su korišćena za odlaganje kućnog otpada i građevinskog materijala (Morel i sar., 2005). Zbog toga, u gradu postoji nekoliko različitih tipova zemljišta kao rezultat njihove različite namene, a ona se dodatno razlikuju po intenzitetu i trajanju izloženosti ljudskog faktora. U gradu, uticaj ljudskih aktivnosti može biti slab (parkovi, šume) i veoma izražen (industrijske zone grada). Gradovi koji su davno osnovani pokazuju da su u njima najizraženije promene zemljišta. Na primer, u Parizu i Moskvi godinama su se taložili različiti materijali kao posledice ljudske aktivnosti kao što su otpad, građevinske konstrukcije i dr. Jedna od bitnijih karakteristika gradskog zemljišta je i učestala promena namene zemljišta tokom vremena. Naime, bivše industrijske zone i fabrike koje se nalaze u njima, pretvaraju se u nove namene i postaju stambene i rekreativne zone. Takve promene su izuzetno učestale i doprinose kako kontaminaciji zemljišta tako i širenju kontaminacije. Takođe, deponije koje se nalaze na periferijama se usled širenja grada često pretvaraju u stambene zone što doprinosi povećanju rizika za stanovništvo usled direktnog kontakta, inhalacijom kontaminiranog zemljišta ili konzumiranjem hrane gajene na datim lokalitetima (Morel i sar., 2005).

Na proces nastajanja zemljišta u gradu utiče klima, matične stene, topografija i evolucija gradskog zemljišta. Ljudske aktivnosti doprinose stvaranju novih „matičnih stena” (ostaci industrijskog otpada i ostaci građevinskih konstrukcija) i menjaju prirodni sastav zemljišta. U poređenju sa prirodnim procesima, ljudske aktivnosti koje utiču na promenu zemljišta su veoma brze, usled korišćenja savremenih mašina kao što su traktori i buldožeri. One čak mogu za nedelju dana ili za nekoliko dana promeniti određene delove urbanih sredina. U uslovima kada se zbog izgradnje stambenih jedinica zemljište stalno iskopava i priprema za nove namene, prirodni uslovi nastajanja zemljišta nisu od ključnog

značaja. Jedna od osnovnih karakteristika gradskog zemljišta je i izgradnja puteva i trotoara, koja značajno smanjuje prodor vode u zemljište, povećavajući rizik od poplava. Dodatno, usled nedostatka vode, u zemljištima su dominantni oksidacioni procesi, te su zemljišta uglavnom alkalna (Morel i sar., 2005).

Pretežno u gradovima dominiraju peskovita zemljišta sa šljunkom i šutom, koja su heterogena. Gustina gradskih zemljišta može da bude manja od $0,500 \text{ g/cm}^3$ ili veća od $1,60 \text{ g/cm}^3$ u zavisnosti od osnovne matične stene. Dodatno, sastav gradskih zemljišta je specifičan za svaki grad te gustina i poroznost zavisi od prisustva ostataka građevinskog materijala (betona, metalnih žica i dr). Visoke vrednosti pH i visok sadržaj organske materije su uobičajene za ova zemljišta. Naučnici širom sveta predlažu da se gradsko zemljište stalno ispituje i da se posebna pažnja usmeri na ljudske aktivnosti koje se razlikuju u različitim urbanim delovima grada (Morel i sar., 2005). Na slici 7. prikazano je poređenje profila poljoprivrednog i gradskog zemljišta. Profil zemljišta formiraju horizonti zemljišta. Horizonti predstavljaju slojeve zemljišta koji imaju određene fizičko-hemijske i biološke osobine, a nastaju usled aktivnosti živih organizama i kretanja supstanci (Barać, 2017). Horizont A (engl. *Topsoil*) predstavlja površinski gornji sloj zemljišta, koji u odnosu na druge horizonte ima najveći sadržaj mineralnih supstanci i humusa. Kod gradskog zemljišta usled antropogenih aktivnosti horizont A je često manji i tanji u odnosu na poljoprivredna zemljišta. U studiji Herrman-a i sar. (2018) koja je obuhvatala 11 gradova u Sjedinjenim Američkim Državama pokazano je da horizont B, koji ima veći sadržaj gline i koji sadrži hidrokside i okside mangana, gvožđa i aluminijuma, kao i karbonate i sulfate u gradskom zemljištu često zamenjen horizontom C što može negativno uticati na ekosisteme u gradovima (Herrman i sar. 2018). Takva promena profila zemljišta posledica je kopanja, uklanjanja i mešanja zemljišta kao i vremena njihovog obrazovanje. Naime, gradska zemljišta su nastala tokom urbanizacije te su mlada u odnosu na poljoprivredna zemljišta, pa nije bilo dovoljno vremena za formiranje horizonata. Horizont C se menja procesima degradacije zemljišta i sadrži rastresit deo geološkog supstrata, koji je promenljivog sastava, ima veću pH vrednosti u odnosu sa horizont A i manje hranljivih sastojaka.



Slika 7. Poređenje profila zemljišta a) poljoprivredno zemljište b) gradsko zemljište (Izvor: Landscape Ontario, 2015)

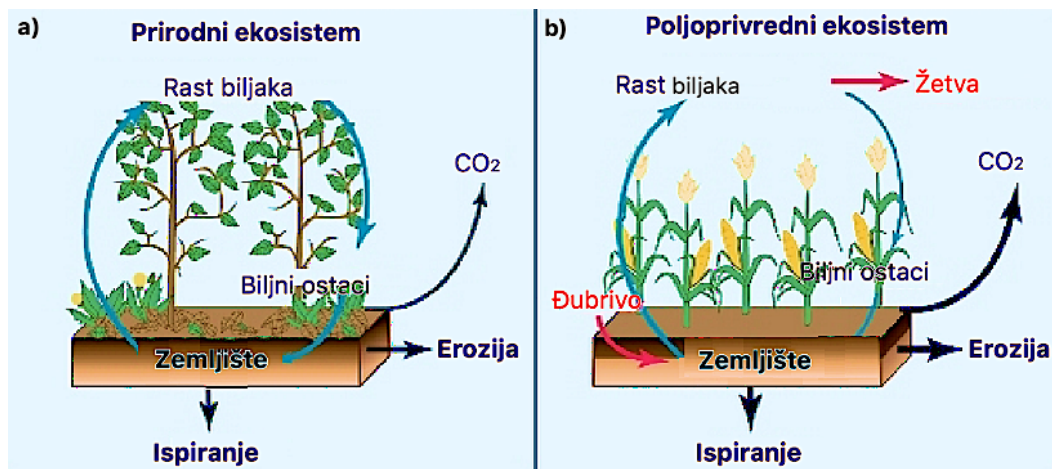
2.3 Poljoprivredno zemljište

Organizacija za hranu i poljoprivredu (FAO) u poljoprivredno zemljište svrstava: obradivo zemljište, zemljište pod privremenim usevima, livade i pašnjake. Slično definiciji FAO, u Srbiji prema Zakonu o poljoprivrednom zemljištu (Zakon o poljoprivrednom zemljištu, 2006) poljoprivredno zemljište predstavlja zemljište koje se koristi za poljoprivrednu proizvodnju, a tu spadaju: obradiva zemljišta (njive, vrtovi, livade, vinogradi i voćnjaci), ribnjaci, trtici i močvare. Poljoprivredno zemljište predstavlja ključan faktor za život ljudi jer je glavni izvor hrane. Ukupna površina poljoprivrednog zemljišta u svetu iznosi 4973,4 miliona hektara. Ona pokrivaju 33,3% kopnene površine. Najveće površine poljoprivrednog zemljišta nalaze se u Aziji (33,8% od ukupne svetske obradive površine), Africi (23,0%) i Severnoj Americi (12,4%). Od ukupno raspoložive površine poljoprivrednih zemljišta, 69% su livade i pašnjaci, dok je 28,2% obradivo zemljište, 2,8% je pod privremenim usevima (Parikih i James, 2012). Sa stanovišta stabilnosti, poljoprivredni sistemi se mogu podeliti u dve grupe:

1. livade i pašnjaci, koji održavaju stabilnost poljoprivrednih zemljišta bez upotrebe veštačkih đubriva i bez antropogenih uticaja;

2. obradive površine koje svoju stabilnost održavaju antropogenim aktivnostima, bez kojih bi ovi agroekosistemi bili zamenjeni različitim prirodnim sistemima.

Postoje brojni dokazi koji ukazuju na to da su ljudske aktivnosti kao što su: lov, krčenje šuma, potraga za hranom i korišćenje zemljišta za poljoprivrednu proizvodnju hrane uticale na promenu kopnenih ekosistema, koje su započele pre oko 12000 godina. Prva zemljišta namenjena za poljoprivredu bila su u Mesopotamiji, pre oko 8000 godina, potom u jugozapadnoj Aziji, Indiji i Evropi. Korišćenje zemljišta za poljoprivredu proširilo se na sve kontinente pre oko 6000 godina, što je dovelo do zamene autohtone vegetacije i do izumiranja pojedinih biljojeda. Kako se broj stanovništva stalno povećavao, prirodno prisutna flora i fauna zamenjena je usevima namenjenim za intenzivnu proizvodnju hrane. Počevši od 1750. godine proces krčenja zemljišta se ubrzava i promena namena zemljišta traje i danas. Prvi veliki antropogeni uticaj na zemljište i životnu sredinu je zabeležen upotrebom vatre radi spaljivanja vegetacije i krčenja zemljišta. Spaljivanjem izvorne vegetacije suzbio se rast manje poželjnih biljnih vrsta, a kada je bilo zasejano prvo seme, u zemljištu su bile prisutne dovoljne količine esencijalnih hranjivi materija što je predstavljalo temelj za poljoprivredu (Parikih i James, 2012). Na slici 7 prikazana je uprošćena razlika kruženja hranjivih materija u prirodnom i poljoprivrednom ekosistemu. Prave strelice predstavljaju osnovne puteve hranjivih materija: usvajanje hranjivih materija iz zemljišta, razgradnja biomase i povratak hranjivih materija u zemljište. Debljina strelice odgovara relativnim količinama hranjivih materija. U agroekosistemu se primenjuje đubrivo, a hranjive materije se uklanjaju žetvom, što je prikazano crvenim strelicama. Takođe, u poljoprivrednom zemljištu je veći potencijal ispiranja zemljišta, erozija i emisija ugljen dioksida što je na slici 8 označeno sa crnim strelicama (Parikih i James, 2012).



Slika 8. Uprošćeno prikaz kruženja hranljivih materije u zemljištu u a) prirodnom b) poljoprivrednom ekosistemu (Izvor: Parikih i James, 2012)

Idealno poljoprivredno zemljište ima uravnotežen sastav mineralnih komponenti, organske materije, vazduha i vode. Uravnotežen udeo pomenutih komponenti doprinosi zadržavanju i odvođenju vode, protoku kiseonika u zone korenovog sistema i obezbeđuje dovoljno hranljivih komponenti za useve. Sastav komponenti zavisi od matičnih stena, starosti stena, klime, živih organizama i topografije. Ilovasta zemljišta imaju isti udeo peska, šljunka i gline i smatraju se idealnim za poljoprivredu jer se lako obrađuju i mogu biti veoma plodna za različite useve. Peskovita zemljišta imaju velike pore, te je kod njih zadržavanje vode kratko i zbog toga ova zemljišta nemaju dovoljno hranljivih komponenti. Nasuprot tome, zemljišta bogata glinom obezbeđuju zadržavanje vode i na taj način omogućavaju mnogo hranljivih materija biljkama (Parikih i James, 2012). Za rast biljaka u poljoprivrednom zemljištu neophodno je 17 esencijalnih elemenata: ugljenik (C), vodonik (H), kiseonik (O), primarni makronutritijenti (azot (N), fosfor (P), kalijum (K)), sekundarni makronutritijenti (kalcijum (Ca), magnezijum (Mg), sumpor (S)) i mikronutritijenti (gvožđe (Fe), magnezijum (Mg), cink (Zn), bakar (Cu), bor (B), molibden (Mo), hlor (Cl) i nikel (Ni)). Nedostatak bilo kog esencijalnog elementa može rezultovati smanjenim prinosom useva. Primarni makronutritijenti zemljišta: azot, fosfor i kalijum su neophodni za rast biljaka u velikim količinama i često se dešava da ih u poljoprivrednim zemljištima nema dovoljno, dok sekundarnim makronutritijenata uglavnom ima dovoljno prisutnih u zemljištu. Mikronutritijenti ili hranljivi sastojci u tragovima su potrebni

biljkama za rast u veoma malim količinama, međutim često se dešava da su u zemljištima prisutni u velikim količinama, pa mogu biti toksični za rast biljaka (Parikih i James, 2012). Dodatno, organska materija je veoma bitna karakteristika poljoprivrednog zemljišta koja određuje plodnost zemljišta. Zemljišta na površini sadrže od 1 do 6 % organske materije, a sadržaj organske materije se smanjuje sa dubinom. Zemljišta na području Velike ravnice (engl. *Great Plains*) u Severnoj Americi i žitna polja (engl. *bread basket*) u Evropi predstavljaju najplodnija zemljišta na svetu jer su pre korišćenja za poljoprivrednu proizvodnju, bila pod travnatom vegetacijom, čijim je raspadanjem došlo do akumulacije organske materije. Dokazano je da prisustvo organske materije u zemljištu utiče povoljno na teksturalne osobine zemljišta, pH, poboljšava aeraciju i kapacitet zadržavanja vode. S druge strane, pH kontroliše širok spektar fizičkih, hemijskih i bioloških osobina, a često se smatra i nezavisno promenljivom koja utiče na plodnost zemljišta i rast biljaka. Kod kiselih zemljišta, makroelementi su manje dostupni, nego u zemljištima čija je kiselost blizu sedam, dok mikronutritijenti kao što su Fe, Mn i Zn imaju veću rastvorljivost pri vrednosti pH od 5 do 6, što može biti toksično za biljne kulture. Za biljke kulture koje se gaje na poljoprivrednom zemljištu optimalna vrednost pH je između 6 i 7,5; iako u zavisnosti od vrste useva te vrednosti mogu varirati. Održavanje optimalne vrednosti pH može biti ključno za rast biljaka. U slučaju da pH poljoprivrednog zemljišta nije optimalan za određenu biljnu kulturu i u zavisnosti da li pH treba povećati ili smanjiti koriste se: amonijum-sulfat, gvožđe-sulfat ili elementarni sumpor (Parikih i James, 2012).

Intenzivno korišćenje zemljišta za uzgajanje poljoprivrednih kultura često nepovoljno utiče na plodnost zemljišta. Naime, da bi se obezbedila plodnost zemljišta za zadovoljavajuće prinose useva, često se koriste stajska i neorganska đubriva što često dovodi do viška primarnih makronutritijenata. Primena đubriva često nije optimizovana, a višak azota i fosfora se može isprati sa poljoprivrednih zemljišta i na taj način može doći do zagađenja površinskih i podzemnih voda (Parikih i James, 2012).

Za savremenu poljoprivredu, energije je neophodan uslov. Naime, korišćenje nafte i električne energije osigurava rad traktora, kombajna i drugih poljoprivrednih mašina, kao i početnu preradu proizvoda. Svetska poljoprivreda troši 2.5% od ukupne potrošnje energije, a najveća potrošnja energije u poljoprivredi je u Evropi i Aziji. Međutim, u sektoru poljoprivrede postoji i indirektna potrošnja energije, a to je energija koja se utroši

za proizvodnju đubriva, za rad poljoprivrednih mašina i ostale opreme. Za plodnost poljoprivrednih zemljišta koriste se organska đubriva čija proizvodnja iziskuje veliku potrošnju energije. U savremenim farmama direktna potrošnja energije je oko 40% (Parikih i James, 2012).

Da bi se održala i povećala proizvodnja hrane velika pažnja se mora usmeriti na poljoprivredna zemljišta kako bi se sprečila degradacija zemljišta. Primenom različitih modela predviđanja broja svetske populacije procenjuje se da će u narednih 50 godina broj stanovništva biti od 8 do 10 milijardi i dvostruko veću potrošnju hrane od današnje. Stoga, naučnici širom sveta (Parikih i James, 2012) smatraju da ukoliko se nastavi trend smanjenja plodnosti zemljišta nestaje stub poljoprivrede te rešenje vide u održivoj poljoprivrednoj proizvodnji. Održiva poljoprivreda se fokusira na proizvodnju hrane uz minimalnu degradaciju ekosistema i prirodnih resursa, u cilju zaštite ekosistema, posebno zemljišta i na ekonomskoj isplativosti. Često se smatra da se održiva poljoprivreda zasniva na zabrani korišćenja hemijskih đubriva i pesticida, međutim, to je netačno. Održiva poljoprivreda se zasniva na korišćenju svih mera koje podstiču dugoročnu proizvodnju u određenom regionu. Ona uključuje ostvarivanje profita i strategiju upravljanja zemljištem koja ima za cilj smanjenje erozije zemljišta i zaštite vodenih resursa. Stalnim praćenjem poljoprivrednog zemljišta uz prihvatanje novih tehnologija smatra se da će smanjiti degradacija zemljišta (Parikih i James, 2012).

2.4 Ulična prašina

Čestice koje se talože na putevima se često nazivaju „ulična prašina“ (engl. *street dust*, „prašina na putu“ (engl. *road dust*) i „sedimenti na putu“ (engl. *road sediments*) i predstavljaju značajan matriks za procenu stanja gradskih sredina jer mogu sadržati visoke koncentracije teških elemenata i organskih zagađujućih jedinjenja. U literaturi, najčešće se koristi termin „ulična prašina“ koji se odnosi na čestice koje se talože na asfaltiranim i popločanim površinama na putevima ili u blizini njih. Putevi su prepoznati kao jedni od najvećih izvor zagađenja u gradskim sredinama. Ulična prašina je adsorbent za mnoge organske i neorganske supstance u tragovima, predstavlja heterogenu mešavinu čestica različitih veličina i sastava. Usled visoke frekvencije saobraćaja, ulična prašina na

putevima se usitnjava i procesom aerosolizacije doprinosi atmosferskom zagađenju (Candelas i sar., 2020).

Količina prašine koja se stvara na putevima zavisi od različitih faktora kao što su: intenzitet saobraćaja, težina vozila na putevima, uslovi na putevima i padavina. Resuspenzija (ponovno podizanje prašine u vazduh) ulične prašine predstavlja glavni izvor suspendovanih čestica (engl. *particulate matter*) $PM_{2.5}$ i PM_{10} u urbanim sredinama, koje imaju značajan negativan uticaj na zdravlje ljudi. Emisije PM iz izduvnih gasova motora su smanjene usled primene strožijih zakona, međutim došlo je do značajnog porasta emisije usled resuspenzije ulične prašine i habanja kočnica, guma i puteva. Procenjeno je da je 2020. godini čak 90% emisije poticalo od čestica koje se emituju iz saobraćaja Amato i sar. (2011) navode da ulična prašina sadrži od 7 do 10% suspendovanih čestica $<10 \mu m$ (PM_{10}) u prigradskim i gradskim zonama u gradovima južne Evrope i 19% u zonama frekventnoj saobraćaja, potvrđujući činjenicu da je resuspendovana prašina na putevima glavni izvor suspendovanih čestica (Candelas i sar., 2020).

Sastav prašine je različit, a zavisi od geografskog područja i sezonskih varijacija, pa je veoma teško govoriti u univerzalnom sastavu. Uopšteno, ulična prašina se sastoji od mineralnim i organskih čestica različitog porekla, uglavnom od kvarca i feldspata, te sadrži teške elemente kao što su Cd, Cu, Pb i Zn. Međutim, značajne količine ulične prašine nastaju antropogenim procesima i stoga je sastav veoma promenljiv.

Na sastav prašine utiču klimatski uslovi, okolna zemljišta, kao i podloga na kojoj se prašina skuplja (Candelas i sar., 2020). Dodatno, na sastav ulične prašine utiče i zimsko održavanje puteva, te tako velike količine soli, peska, šljake i pepela se nalaze na putevi, iako se one nakon zimske sezone čiste, na putevima zaostaju pojedine čestice.

Uzimajući u obzir činjenicu da ulična prašina nastaje kao suspenzija čestica zemljišta i čestica koje potiču od antropogenih (čestica koje se emituju sa izduvnim gasovima automobila i čestica nastalih kao posledica habanja delova automobila kao što su gume, kočnice i motori) i prirodnih (erozije zemljišta sa okolnih zelenih površina) aktivnosti, ulična prašina je prepoznata kao važan indikator zagađenja životne sredine sa značajnim doprinosom ukupnoj zagađenosti teških elementa u gradskim sredinama. Dodatno, posebno pažnju javnosti ulična prašina privlači zbog toksičnosti, postojanosti i biološke akumulacije zagađujućih supstanci. Procenjuje se da dugotrajna izloženost

stanovništva uličnoj prašini uzrokuje do 1,5 do 2 miliona prevremenih smrti u manje razvijenim zemljama u svetu (Gulia i sar., 2019). Zbog toga, raste zabrinutost i u visoko razvijenim zemljama. Prema istraživanju koje su sproveli Ali i Khan 2018. godine, čestice ulične prašine višestruko deluju na zdravlje stanovništva, delujući pre svega na kardiovaskularni i respiratorni sistem (Ali i Khan, 2018). Lista oboljenja usled udisanja čestica prašine uključuje alergije, asme, hronične plućne bolesti, karcinome, kardiovaskularna oboljenja i nespecifične karcinome. U skladu sa tim u Sjedinjenim Američkim državama, Kanadi, Australiji, Novom Zelandu i u nekoliko evropskih država sprovode se studije u kojima se ispituje efikasnosti različitih proizvoda koje se koriste za smanjenje prašine na putevima (Gulia i sar., 2019).

Da bi se preciznije procenili doprinosi ulične prašine ukupnom zagađenju i odredili rizici po zdravlje stanovništva u svakoj državi treba sprovesti istraživanja vezana za analizu prisustva zagađujućih supstanci u uličnoj prašini. Naime, trenutno u Evropi postoje samo podaci za uličnu prašinu iz Barselone, Girone, Ciriha (Amato i sar. 2011) i četiri najzagađenija poljska grada (Adamiec, 2017).

2.5 Teški elementi

Rezultati Internet pretrage ključne reči „teški metali“ pokazuju široku rasprostranjenost upotrebe ovog termina. U naučnim časopisima objavljeno je hiljade članaka o različitim aspektima teških elemenata. Termini „teški elementi“, „teški metali“, „potencijalno toksični elementi“ i „metali u tragovima“ se često pojavljuju u literaturi koja se bavi zagađenjem životne sredine i predstavljaju sinonime za toksične elemente koji se nalaze u tragovima.

U periodnom sistemu elemenata metali se razlikuju od nemetala po fizičkim osobinama: sposobnosti provođenja toplote i električnog otpora, sjaju, formiranju katjone i nastajanju osnovnih okside (Ali i Khan, 2018). Prema Oksfordskom rečniku prvi put termin „teški metali“ zabeležen je u Bjerrum-ovom trećem izdanju udžbenika neorganske hemije, 1936. godine, i podrazumevao je elemente gustine veće od 7 g/cm^3 . Međutim, danas se teškim elementima smatraju elementi periodnog sistema čija je specifična gustina veća od 5 g/cm^3 , a to su: titanium, vanadium, hrom, magnezijum, gvožđe, kobalt, nikl,

bakar, cink, molbiden, kadmijum, kalaj, živa i olovo (Ali i Khan, 2018), slika 9. Prema Walkeru i sar. (2012) da bi se metal smatrao teškim, on mora imati gustinu veću od 5 g/cm^3 . U istraživanju Fu i sar. (2008) objavljeno u visko citiranom članku teški elementi podrazumevali su arsen i barijum, te iako je arsen metaloid, a barijum zemnoalkalni metal iako imaju gustinu manju od 5 g/cm^3 smatrani su teškim elementima. Uključivanje metaloida u teške elemente stvorilo je zabunu i zahtevano je rešenje. Hubner i sar. (2010) ukazali su na činjenicu da nisu svi teški metali uopšte metali i navode da se As i Sb klasifikuju kao metali iako su metaloidi. Goldsmith (1982) je pokušao da definiše pojam metaloid i tvrdio je da ne postoji tačan dogovor o definiciji metaloida, kao i da ne postoje bilo kakvi podaci koji elementi se smatraju metaloidima. U novijoj studiji Vernona (2013) pregledom literature pokazano je da su se najčešće metaloidima smatrali B, Si, Ge, As, Sb i Te. Dodatno, Vernon je predložio semi kvantnu radnu definiciju metaloida, po kojoj se metaloidima smatraju hemijski elementi koji u standardom stanju imaju trakastu elektronsku strukturu poluprovodnika i polumetala, srednji jonizacioni potencijal oko $750\text{--}1000 \text{ kJ/mol}$ i srednju elektronegativnost $1,9\text{--}2,2$ na Pauling-ovoj skali. Pri čemu je zaključio da je Se bolje klasifikovati kao nemetal, a Po kao metal (Vernona 2013).

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
119																	
Uue																	
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Slika 9. Teški elementi u periodnom sistemu hemijskih elementa

Povod za sveobuhvatnija i intenzivna istraživanja teških elemenata bile su dve velike rudarsko ekološko katastrofe koje su se dogodile u 20-tom veku, Minamata, Japan i Doñana, Španija rudarska katastrofa, kada su velike količine teških elemenata dospele do životne sredine koje su izazvale trovanje ljudi i životinja.

U studijama o zagađenju životne sredine često se vodi debata o tome koji termin je najprikladnije koristiti za pomenute toksične supstance. Prema Hubner i sar. (2010) termin „teški metali“ se najčešće koriste, stoga, pomenuti autori predlažu da se naučna definicija pojma „teški metali“ pojašni kako bi se jasno obuhvatili i identifikovali svi elementi koji se smatraju takvim. Predlažu da se definicija zasniva na periodnom sistemu elemenata, ali da sadrži reč „teški“ kako se ne bi zanemario toksičan efekat ovih jedinjenja, te smatraju da je najbolje uzeti u obzir atomski broj i elementarnu gustinu. Njihov predlog nove definicije je sledeći „teški elementi su prirodni elementi koji imaju atomski broj veći od 20 i gustinu veću od 5 g/cm³“. Međutim, najčešća konfuzija pri korišćenju termina „teški metali“, kako je ranije Duffus (2003) diskutovao nastaje zbog svrstavanja arsena sa metalima, što je veoma čest slučaj u relevantnoj literaturi. On smatra da su metaloidi elementi koji imaju osobine slične metalima, ali se hemijski ponašaju kao nemetali, te se metaloidi ne bi smeli smatrati podgrupom metala već podgrupom nemetala, slika 9 (Duffus 2003). Dodatno, Madrid (2010) takođe smatra da je uključivanje As i Se u grupu metala netačno. Prema tome, termin teški elementi najtačnije opisuje toksične elemente koji zagađuju životnu sredinu, negativno utiču na zdravlje ljudi i preovlađuju u literaturi koja se bavi životnom sredinom. Do danas ne postoji tačna i opšte prihvaćena definicija.

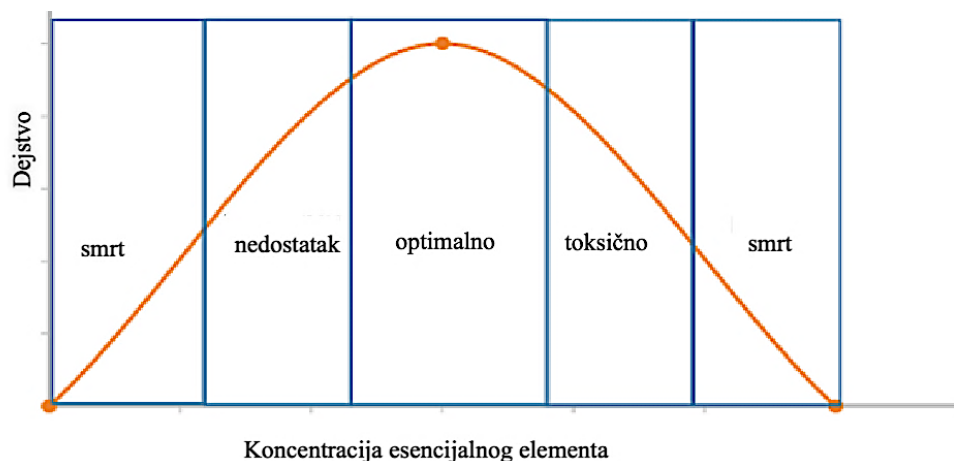
Teški elementi su prirodno prisutni u zemljištima i potiču iz različitih izvora. Uglavnom, u prirodi potiču iz litosfere od matičnih stena i minerala koji ulaze u sastav Zemljine kore, a u zemljište dospevaju usled fizičkih i hemijskih procesa. U Zemljinoj kori sa 98,6% učestvuju kiseonik, silicijum, aluminijum, gvožđe, kalcijum, natrijum i magnezijum dok 1,4% čine ostali elementi. Indikatorima zagađenja i antropogenih aktivnosti smatraju se teški elementi koji su u prirodni prisutni u tragovima (Škrbić i Čupić, 2005).

Teški elementi se prirodno nalaze u Zemljinoj kori, međutim, usled antropogenih uticaja koncentracije teških elemenata su se veoma povećale u kopnenim i vodenim sredinama. Zagađenje zemljišta, vode, sedimenata i hrane teškim elementima predstavlja

jedan od velikih problema sa kojim se susreću sve zemlje širom sveta zbog njihove postojanosti, toksičnosti i bio akumulacije (Islam, 1994). Industrijske aktivnosti kao što su topionice, fabrike za proizvodnju baterija, fabrike za proizvodnju lekova i mnoge druge grane industrije proizvode velike količine otpada koji sadrže teške elemente. Izvori teških elemenata su i deponije, prečistači otpadnih voda, automobili, kao i radovi na putevima, olovne boje, izlivanje nafte i sagorevanje proizvoda dobijenih preradom nafte i uglja. U poljoprivredi, većim izvorima teških elemenata smatra se i upotreba pesticida, insekticida i đubriva. Međutim, koncentracije teških elemenata mogu biti povećane i usled prirodnih pojava kao što su: erupcije vulkana, korozija metala, erozije zemljišta, geoloških procesa, spiranja elemenata iz zemljišta, kao i ponovna suspenzija sedimenata (Wuana i Okieimen, 2011).

Metaloidi imaju tendenciju da grade kovalentne veze, usled toga mogu kovalentom vezom vezati organske grupe, na taj način se mogu formirati lipofilni joni i jedinjenja, međutim, kada vezuju nemetale ćelijskih makromolekula postaju veoma toksična jedinjenja (na primer kada se olovo ili živa vezuju za sulfhidrilne grupe proteina) (Wuana i Okieimen, 2011).

Teški elementi mogu dospeti u ljudske organizme putem unosa (gutanja) kontaminirane hrane, pijenjem kontaminirane vode, udisanjem zagađenog vazduha i kontaktom putem kože u industrijskim delovima, stambenim zonama, u poljoprivrednim regionima. Oni spadaju u nerazgradive toksične supstance, a kada se unose u ljudske organizme dolazi do njihove akumulacije, što može da izazove biološke i fiziološke komplikacije. Nisu svi teški elementi toksični, neki su neophodni za život i nazivaju se esencijanim elementima, međutim, oni postaju takođe toksični kada su prisutni u velikim količinama, slika 10. Postoji tri grupe esencijalnih elemenata: elementi koji se nalaze u organizmu, makroelementi i elementi u tragovima (Wuana i Okieimen, 2011). U elemente koji se nalaze u organizmima spadaju: vodonik, ugljenik, azot i kiseonik, dok su makroelementima: magnezijum, sumpor, hlor, fosfor, itd. Elementima u tragovima smatraju se hrom, vanadium, magnezijum, gvožđe, kobalt, nikl, bakar, cink, arsen, itd. Esencijalni elementi neophodni su za održavanje muskulature, kiselo-bazne ravnoteže. Ostali teški elementi (oni koji nisu esencijalni) nemaju ključne uloge u organizmima ali mogu smatrati esencijalnih elemenata (Wuana i Okieimen, 2011).



Slika 10. *Dejstvo esencijalnih elemenata u zavisnosti od koncentracije (Izvor: Wuana i Okieimen, 2011)*

Najčešći teški elementi koji se nalaze na kontaminiranim mestima po redosledu zastupljenosti su: Pb, Cr, As, Cd i Cu . Njihovo prisustvo u poljoprivrednim zemljištima smanjuje prinose useva i postoji rizik od njihove bioakumulacije u lanac ishrane, međutim oni mogu izazvati površinske i podzemne kontaminacije. Mobilnost teških elemenata zavisi od hemijskog oblika i vrste elementa. Poznavanje osnovnih hemijskih reakcija, uticaja na životnu sredinu i uticaja na zdravlje ljudi neophodni su za poznavanje njihove biodostupnosti i mogućnosti remedijacije. Njihova „sudbina“ u prirodi zavisi od hemijskog oblika u kom se nalaze i vrste elementa. Kada teški elementi dođu u kontakt sa zemljištem, na samom početku dolazi do brze hemijske sorpcije (u trajanju od nekoliko minuta ili sati), koje su kasnije praćene sporim procesima hemijske i fizičke sorpcije koje mogu trajati danima i godinama. Zbog toga se teški elementi mogu pronaći u zemljištima u različitim hemijskim oblicima sa različitom biodostupnošću i toksičnošću. Distribucija teških elemenata je kontrolisana procesima kao što su a) taloženje i rastvaranje minerala b) adsorpcijom i desorpcijom c) biološkom mobilnošću i d) usvajanjem biljaka (Wuana i Okieimen, 2011).

Olovo je element koji pripada IV grupi i 6 periodu periodnog sistema elemenata, relativne atomske mase 207, 2 i gustina $11,4 \text{ g/cm}^3$. U prirodi je plavičasto-sive boje i uglavnom se nalazi u jedinjenjima sa sumporom (PbS , PbSO_4) ili sa ugljenikom (PbCO_3),

a koncentracija olova u Zemljinoj kori kreće se od 10 mg/kg do 30 mg/kg. Prosečna srednja vrednost koncentracija Pb u površinskim zemljištima u svetu je od 10 mg/kg do 62 mg/kg. Po industrijskoj proizvodnji metala olovo se nalazi na petom mestu posle gvožđa, bakra, aluminijuma i cinka. Polovina proizvedenog olova koristi se za proizvodnju baterija. Olovo se koristi za izradu kablova, municije, ležajeva i pigmenata. Može se naći u legurama sa antimonom (u skladištima baterija), kalaja, kalcijuma stroncijuma, telura. Olovo (II), olovo oksid i hidroksid su najčešći oblici olova koji se mogu pronaći u zemljištu, podzemnoj i površinskoj vodi. Olovo (II) gradi jedinjenja uglavnom jonskom vezom (Pb^{2+} i SO_4^{2-}), dok Pb (IV) imaju tendenciju da grade kovalentnu vezu (npr. tetraetil olovo $\text{Pb}((\text{C}_2\text{H}_5)_4)$). Jedinjenja Pb (II) i Pb (IV) grade jedinjenja koja se koriste u reverzibilnim reakcijama tokom punjanja i pražnjenja baterija. Posebna pažnja usmerena je na ovo jedinjenje zbog toksičnih osobina ovog jedinjenja koje je imalo široku upotrebu kao aditiv za benzinska goriva. Iako je do sada sintetisano preko 1000 organoolovnih jedinjenja, od komercijalnog i toksičnog značaja su metil i etil jedinjenja olova i njihove soli (dimetildietilolovo, trimetilolovo hlorid). Olovo se akumulira najčešće u mozgu, gastrointestinalnom traktu, bubrezima, centralnom nervnom sistemu usled čega može doći do trovanja ili čak do smrti. Deca koja su izložena štetnom dejstvu olova mogu imati rizik od razvoja mentalnih oštećenja. Kako olovo nije esencijalni element izloženost malim koncentracijama može imati posledice (Wuana i Okieimen, 2011).

Hrom je u prirodi ne javlja u elementarnom obliku već u jedinjenjima. Hrom se može naći kao rudni proizvod u obliku minerala hromita FeCr_2O_4 . Osnovni izvor hroma je odlaganje otpada iz procesa galvanizacije. Najčešće se na kontaminiranim mestima nalazi Cr (VI). Dodatno, često se i Cr (III) može pronaći, ali to zavisi od pH vrednosti i redoks uslova. Hrom (VI) se u zemljištu može redukovati u Cr (III) usled uticaja organske materije, S^{2-} i Fe^{2+} pri anaerobnim uslovima koji vladaju u dubljim podzemnim vodama. Hrom (III) je dominantan oblik hroma kada je $\text{pH} < 4$, međutim Cr (VI) je toksičniji oblik hroma koji je veoma mobilan. Mobilnost Cr (III) se smanjuje usled adsorpcije na glini i pH vrednosti veće od 5. Mobilnost hroma zavisi od osobina zemljišta, sadržaja gline, sadržaj gvožđe oksida i količina prisutne organske materije. Hrom se lako može transportovati u površinske vode. Međutim, najveći deo hroma koji se nalazi u podzemnim vodama se na

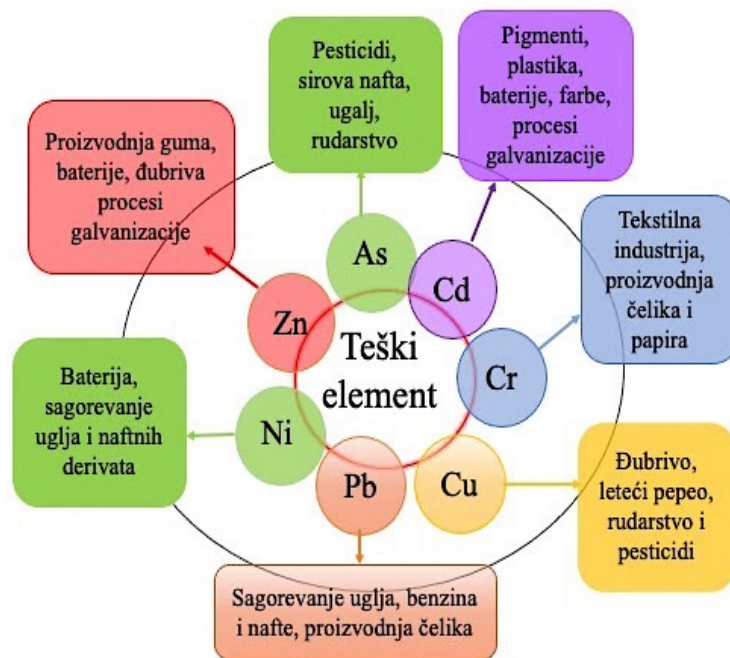
kraju taloži u sedimentu podzemnih voda. Prisustvo Cr u životnoj sredini izaziva alergijske reakcije dermatitisa kod ljudi (Wuana i Okieimen, 2011).

Arsen, kao što je ranije rečeno pripada metaloidima i javlja se uglavnom kao As_2O_3 , a može se dobiti preradom rude koja uglavnom sadrži Cu, Pb, Zn, Ag i Au. Najčešće se nalazi u pepelu koji potiče od sagorevanja uglja, a javlja se u nekoliko oksidacionih stanja (III, V). U aerobnim uslovima najčešće se javlja As (V) i to u obliku AsO_4^{3-} . Arsenat i drugi oblici arsenata ponašaju se kao helati i mogu se taložiti kada su prisutni katjoni metala. Kompleksi As su stabilni samo pri određenim uslovima. Arsen (V) se može adsorbovati na oksihidrokside gvožđa pri kiselim uslovima. Mobilnost As povećava se sa povećanjem pH vrednosti. Pošto je arsen prisutan u anjonskom obliku, i usled toga neće doći do formiranja kompleksa sa Cl^- i SO_4^{2-} . Mnoga jedinjenja arsena se adsorbuju u zemljištu, što smanjuje mobilnost arsena u podzemne i površinske vode. Prisustvo arsena u velikim koncentracijama povezano je sa oštećenjem kože, povećanim rizikom od kancera i problemima sa cirkulacijom (Wuana i Okieimen, 2011).

Kadmijum je jedan od tri najtoksičnija teška elementa i nije poznat ni po jednoj suštinskoj biološkoj reakciji. Javlja se u obliku dvovalentnog jona Cd (II). U periodnom sistemu elemenata nalazi se ispod cinka i ima hemijsku sličnost sa cinkom, esencijalnim mikronutritijentom za biljke i životinje. Kako je cink prisutan u tragovima, njegova supstitucija sa Cd može uticati na metabolitičke procese. Kadmijum se najčešće koristi u baterijama koje pokazuju dug vek trajanja i veliku snagu. Premazi na bazi kadmijuma pružaju visoku zaštitu od korozije za plovila i druga vozila, a posebnu zaštitu pružaju u pomorskim i vazduhoplovnim uslovima. Kadmijum se koristi za proizvodnju pigmenata, stabilizatora polivinilhlorida, a kao nečistoća prisutan je u fosfatnim đubrivima, deterdžentima i naftnim derivatima. Usled kiselih kiša transportuje se u zemljište i podzemne vode i njegova mobilnost se povećava sa povećanjem pH vrednosti sredine. Kadmijum je veoma perzistentan i ima toksično dejstvo, a kada ga organizam jednom apsorbuje ostaje prisutan u organizmu dugi niz godina. Početkom 1970. godine postojao je velik interes javnosti za određivanje izloženosti ljudi kadmijumu putem unosa kadmijuma kroz lanac ishrane. Velika zabrinutost javnosti dovela je do brojnih istraživanja poljoprivrednih useva, a ispitivana je i mogućnost primene kanalizacionog mulja i fosfatnih đubriva bogatim kadmijumom u zemljištima koja se koriste za poljoprivrednu proizvodnju.

Ova istraživanja dovela su do definisanja maksimalno dozvoljenih koncentracija kadmijuma za određen broj poljoprivrednih useva. Prisustvo kadmijuma u ljudskom organizmu negativno utiče na nekoliko enzima. Oštećenje bubrega koje dovodi do proteinurije koja nastaje zbog toga što Cd negativno utiče na enzime odgovorne za reapsorpciju proteina u bubrezima. Zabeleženo je trovanje Cd u dolini reke Jintsu, Japan, kada su stanovnici oboleli od *itai itai* bolesti, kada je za navodnjavanje polja pirinča bila korišćena voda u blizini rudnika koji je sadržao velike koncentracije Pb, Zn i Cd. Glavni putevi kojima Cd ulazi u ljudski organizam je unos hrane i korišćenje duvana (Wuana i Okieimen, 2011).

Bakar je treći najkorišćeniji metal u svetu, koji je esencijalni mikronutritijent potreban za rast biljaka i životinja. Kod ljudi pomaže u proizvodnji hemoglobina u krvi. U biljkama je važan pri proizvodnji semena, otpornosti na bolesti i regulaciji vode. Iako je neophodan za funkcionisanje, ukoliko je prisutan u velikim koncentracijama može izazvati anemiju, oštećenje jetre i bubrega, kao i iritaciju želudca i creva. Bakar se obično nalazi u vodi za piće, a u nju dospeva iz cevi, kao i iz sredstava koje kontrolišu rast algi. Bakar i cink su dva najbitnija elementa za biljke, mikroorganizme, životinje i ljude. Na slici 11. prikazani su glavni izvori teških elemenata u zemljištu (Wuana i Okieimen, 2011).



Slika 11. Mogući izvori teških elemenata u zemljištu (Izvor Wuana i Okieimen, 2011)

Povezanost kontaminacije zemljišta, vode i usvajanja metala od strane biljaka usko je povezana sa mnogim fizičkim i hemijskim osobinama zemljišta. Zemljišta kontaminirana ovim metalima mogu predstavljati direktne pretnje: negativne efekte na rast i prinos useva ili indirektno pretnje: ulazak metala u lanac ishrane sa potencijalno negativnim uticajem na zdravlje ljudi (Wuana i Okieimen, 2011).

2.5.1 Pregled regulativa koje se odnose na zagađenje zemljišta teškim elementima u svetu

U hemiji zemljišta, teški elementi predstavljaju posebnu grupu zbog njihovog toksičnog dejstva po zdravlje ljudi i životinja. Međutim, ne postoji zajedničko mišljenje o stepenu opasnosti određenog teškog elementa u zemljištu, te ne postoji opšteprihvaćena regulativa u svetu koja se odnosi na dozvoljene koncentracije pomenutih jedinjenja u matriksima životne sredine. Samo tri teška metala odnosno Pb, Cd i Hg nalazila su se u Globalnom programu za praćenje (engl. *Global Monitoring Program*) koji su propisale Ujedinjena nacije 1973. godine (Vodyanitskii, 2016). Nešto kasnije u izveštaju Ujedinjenih nacija za životnu sredinu (engl. *United Nation Environmental Program (UNEP)*) uvršteno je još sedam teških metala (Cu, Sn, V, Cr, Mo, Co, i Ni) i tri metaloidi (Sb, As, i Se) na listu najtoksičnijih elemenata. Preporuke i regulative doneta od strane Organizacije za hranu i poljoprivredu (engl. *Food and Agriculture Organization (FAO)*) i Svetske zdravstvene organizacije (engl. *World Health Organization (WHO)*) (Omics, 2016) i danas predstavljaju osnove za dalje određivanje TE u zemljištu i propisivanje maksimalno dozvoljenih koncentracija TE u zemljišta. Dodatno, zagađenje zemljišta nije sveobuhvatno regulisano na evropskom nivou, stoga se za poređenje koriste nacionalne regulative različitih država. U Tabeli 5 dat je pregled regulativa koje se odnose na maksimalno dozvoljene koncentracije teških elemenata u zemljištu.

Kanada je uspostavila federalni okvir za upravljanje kontaminiranim lokacijama, a Savet ministara za zaštitu životne sredine odgovoran je za bezbednost kvaliteta životne sredine koje imaju za cilj zaštitu vodenih i kopnenih ekosistema, kao i zdravlje ljudi. 1997. godine donete su preporuke koje se odnose na kvalitet zemljišta (engl. *Recommended Canadian Soil Quality Guidelines*). U kanadskoj regulativi (Canadian Council of Ministers

of the Environment, 2006) dati su nivoi teških elemenata u zemljištu koji su identifikovani da predstavljaju rizik po životnu sredinu i zdravlje ljudi, Tabela 5. Pored toga, u regulativi date su smernice za zaštitu kvaliteta vazduha, podzemnih voda, kao i hrane za životinje (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2006). Pored pomenute regulative, relevantno zakonodavstvo na saveznom nivou za zaštitu zemljišta uključuje i Kanadski plan za zaštitu životne sredine iz 1998. godine (engl. *Canadian Environmental Protection Act*); Vodič za manuelne tehnike remedijacije iz 1997. godine (engl. *Guidance Manual for Developing Site-specific Soil Quality Remediation*)

Tabela 5. Maksimalno dozvoljene koncentracije teških elemenata u pojedinim zemljama

Element	Regulativa				
	mg/kg				
	FAO/WHO ¹	Kanadska ²	Danska ³ remedijacione vrednosti/granične vrednosti	Kineska ⁴	Srpska ⁵
As	-	12	55/29	25	29
Cd	0,8	1,4	12/0,8	0,6	0,8
Cu	36	63	190/36	100	36
Co	-	50	240/20	-	9
Cr	100	64	380/100	250	100
Pb	85	140	530/85	350	85
Ni	35	50	210/35	60	35

¹ Omics (2016),² Canadian Council of Ministers of the Environment (2006),³ Holandska regulativa (2000),⁴ Chinese Standards (GB 15618-1995),⁵ Službeni glasnik (2018)

U Evropi za određivanje, upoređivanje stepena zagađenosti teškim elementima i primenu remedijacionih tehnika na kontaminiranim lokacijama, najčešće se koristi holandski standard (Holandska regulativa, 2000). U ovom standardu propisane su remedijacione vrednosti (engl. *remediation intervention values*) i granične vrednosti (engl. *target values*). Remedijacione vrednosti za zemljišta pokazuju kada sadržaj teških

elemenata koji su prisutni u zemljištu narušavaju svojstva zemljišta i ugrožavaju ljude, biljke i životinje. Granične vrednosti date su za zemljišta u kojima je prisutan veći sadržaj organske materije i za frakciju zemljišta od $<0.2 \mu\text{m}$.

Sa druge strane, 1995. godine Kina je usvojila Standard o kvalitetu zemljišta (engl. *The Soil Environmental Quality Standards (SEQSs)*) (Chinese Standards GB 15618-1995) u kojem su propisane maksimalno dozvoljene koncentracije osam teških elemenata u cilju zaštite osnovnih osobina zemljišta. Ovaj standard se smatra najvažnijim kriterijumom za zaštitu kvaliteta zemljišta i za prevenciju zagađenja životne sredine u Kini (Chen i sar., 2018). Međutim, s obzirom na brzu industrijalizaciju i urbanizaciju smatra se da je kineski standard (Chinese Standards GB 15618-1995) zastareo jer ne ukazuje na ozbiljan nivo zagađenja zemljišta, ali se uprkos tome koriste za procenu nivoa zagađenja zemljišta (Chen i sar., 2018).

U Republici Srbiji 2018. (Službeni glasnik, 2018) usvojena je Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu, koja je u pogledu TE ista kao i Uredba iz 2010. godine (Službeni glasnik, 2010). U ovoj uredbi granične vrednosti zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu utvrđene su merenjem ili izračunavanjem različitih rezultata koji su dobijeni u različitim istraživanjima, Tabela 5.

2.6 Novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja

Nedostatak pijaće vode jedan je od najvećih problema na svetu. Tokom poslednjih decenija, upotreba prečišćene otpadne vode (engl. *reclaimed water*) za navodnjavanje poljoprivrednih kultura u stalnom je porastu kao alternativno rešenje problema navodnjavanja pijaćom vodom (Helmecke i sar., 2020). Procenjeno je da se 32% prečišćene otpadne vode u svetu se koristi za navodnjavanje poljoprivrednih kultura, 20% za navodnjavanje zelenih površina dok se 19% prečišćenih otpadnih voda koristi u industrijski procesima (Helmecke i sar., 2020). Jedan od nedostataka upotrebe prečišćene otpadne vode za navodnjavanje je taj što prečišćena otpadna voda često sadrži brojne organske zagađujuće supstance. Mnogobrojna istraživanja pokazala su da postupci koji se koriste za tretman otpadnih voda u postrojenjima za prečišćavanje vode nisu dovoljno efikasni (Pedrazzani i sar., 2019; Calderon-Preciado i sar., 2011). Nedavno su evropski

parlament i savet doneli uredbu u vezi minimalnih zahteva za kvalitet vode i kontrolu za bezbedno korišćenje prečišćenih otpadnih voda (Regulation EU, 2020).

Danas su mnoge analitičke metode usmerena na određivanju novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja, kao što su pesticidi u trenutnoj upotrebi, farmaceutski aktivne supstance, supstance koje ulaze u sastav proizvoda za ličnu negu, usporivači gorenja, zagađujuća jedinjenja sa hormonskom aktivnošću (engl. *endocrine disruptors*) u prečišćenoj otpadnoj vodi (Calderon-Preciado i sar., 2011). Ipak, postoji velika nejasnoća i nedostatak informacija o tome u kojoj meri na kopnene ekosisteme utiče upotreba prečišćene otpadne vode kojom se navodnjavaju poljoprivredne kulture.

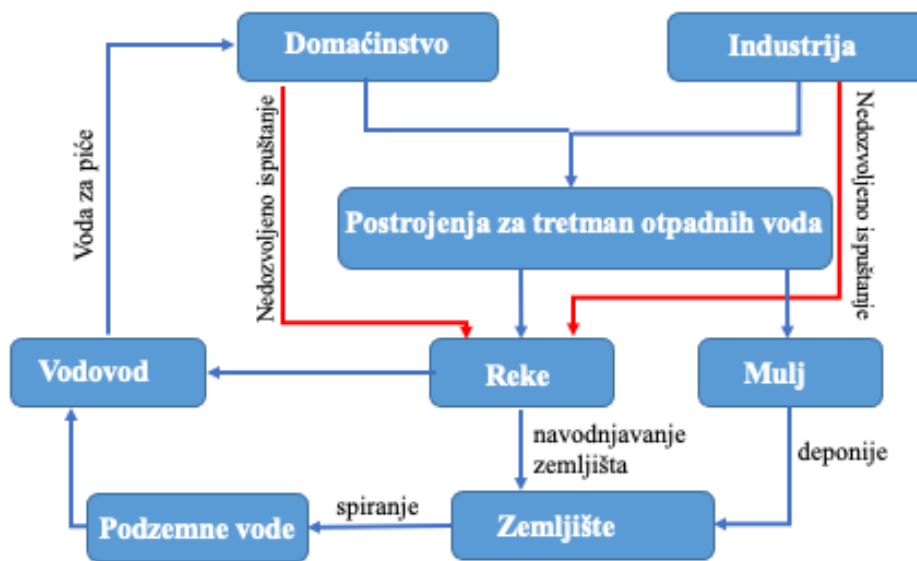
Novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja najčešće se definišu kao jedinjenja koja mogu biti prirodna ili sintetička ili kao mikroorganizmi čiji se sadržaj u životnoj sredini ne prate često, a negativno uticati na ekosisteme i zdravlje ljudi (Calderon-Preciado i sar., 2011). Dodatno, važno je napomenuti da većina novootkrivenih organskih jedinjenja ne predstavljaju potpuno nova jedinjenja i ona se ne nalaze tek odnedavno u životnoj sredini. Naprotiv, većina novootkrivenih jedinjenja su već dobro poznata zagađujuća jedinjenja sa nedavno dokazanim toksičnim dejstvom. Danas, pod novootkrivenim organskim zagađujućim jedinjenjima smatraju se: hemikalije od posebnog interesa (engl. *chemicals of emerging concern*) ili kontaminanti od posebnog interesa (engl. *contaminants of emerging concern*). Budući da postoji relativno mali broj podataka o toksičnom dejstvu većine jedinjenja koje su trenutno u upotrebi, a posebno o vremenu izloženosti, te je moguće da brojne hemikalije koje su dugo bile u upotrebi (kao što je metil terc butil etar) se mogu svrstati u novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja. Prema istraživanju Evropskog hemijskog biroa (engl. *European Chemical Bureau*) o upotrebi hemikalija koje se proizvode u velikom obimu (preko 1000 tona godišnje) otkriveno je da za samo 28% od 100000 ispitivanih hemikalija postoje podaci relevantni za procenu rizika po životnu sredinu i zdravlje ljudi (Rosenfeld i Feng, 2011).

Novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja dolaze u kontakt sa poljoprivrednim zemljištem, a ona sa manjom hidrofobnošću se akumuliraju u zemljištu putem interakcija sa organskom materijom (Calderon-Preciado i sar., 2011). Stoga, neophodno je pratiti ova jedinjenja u poljoprivrednom zemljištu i proceniti potencijalni rizik po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Broj i raspodela novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u prirodi

zavisi od različitih procesa koji se odvijaju u prirodi i reakcionih mehanizama koji zavise od fizičko-hemijskih osobina vode, vazduha, zemljišta i sedimenata kao i od fizičko-hemijskih osobina samih jedinjenja. Prema tome, ako određeno novootkriveno organsko zagađujuće jedinjenje ostaje u prirodi tokom određenog vremena može se transportovati adsorbovano na čvrstim česticama na lokacije udaljene od izvora.

Upotreba pesticida doprinela je povećanju proizvodnje hrane tokom poslednjih nekoliko decenija. Od 1960. godine do danas prinosi pirinča, pšenice i kukuruza su se više nego udvostručili jer se upotreba pesticida povećala za 15 do 20 puta. Na svetskom nivou godišnje se koristi 3 miliona tona pesticida, što odgovara tržišnoj vrednosti od oko 40 milijardi dolara (Calderon-Preciado i sar., 2011). Uprkos prednostima upotrebe pesticida na prinose useva i njihovog uticaja na ekonomiju, intenzivna upotreba pesticida doprinela je velikoj zabrinutosti javnosti za životnu sredinu i zdravlje ljudi. Zagađenje zemljišta pesticidima koje se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji predstavlja veliku pretnju i kao takvo može uticati na ciljeve održivog razvoja Ujedinjenih nacija vezanih za zemljište (Calderon-Preciado i sar., 2011). Dodatno, zagađenje zemljišta pesticidima utiče na procese unutar zemljišta, biodiverzitet zemljišta, kao i na bezbednost hrane, ali i na transport zagađujućih jedinjenja putem vetra kao i procesi spiranja zagađujućih jedinjenja u površinske i podzemne vode. Uprkos tome, praćenje pesticida u zemljištu u Evropskoj uniji nije regulisano, za razliku od praćenja ovih jedinjenja u vodi koje je definisano Okvirnom direktivom o vodama (Antić, 2021). Dodatno, istraživanja o prisustvu pesticida u zemljištu često su usmerene na jedan ili na nekoliko pesticida (Rosenfeld i Feng, 2011). Međutim, istraživači širom sveta ispitivali su raspodelu pesticida koji su u trenutnoj upotrebi i one čije je korišćenje zabranjeno (Rosenfeld i Feng, 2011), ali usled različitih metoda analize, strategija uzorkovanja i praćenja različitih pesticida sveobuhvatna studija o pesticidima u zemljištu na nivou Evropske unije ne postoji (Silva i sar., 2021). U pojedinim zemljama Evropske unije postoje referentne ili maksimalno dozvoljene koncentracije pesticida u zemljištu koji su perzistentni i koji se danas retko koriste kao što su atrazin i diedrin. Iako postoji nekoliko regulativa za pojedine pesticide, za pesticide koji su trenutno u upotrebe ne postoje maksimalno dozvoljene koncentracije na svetskom nivou (Rosenfeld i Feng, 2011).

Sa druge strane, jedinjenja koja ulaze u sastav preparata za ličnu higijenu (engl. *Personal Care Product (PCP)*) i farmaceutski aktivna jedinjenja predstavljaju dve glavne klase zagađujućih jedinjenja koja su rezultat antropogenih izvora zagađenja, a koja zagađuju vodene ekosisteme i zemljišta (Montes-Grajales i sar., 2017). Jedinjenja koja ulaze u sastav preparata za ličnu higijenu podrazumevaju veliki broj sintetičkih jedinjenja koja se nalaze u proizvodima koji se koriste u svakodnevnom životu kao što su: sapuni, losioni, paste za zube, farbe za kosu, parfemi, kozmetika i sredstva za zaštitu od Sunca. Sredstva za higijenu najčešće sadrže sledeća jedinjenja: triklosan (engl. *triclosan*), toksalid (engl. *toxalide*), tonalid (engl. *tonalide*), parabene i UV blokatore, itd. Njihova raznovrsna upotreba, nepravilno odlaganje i neefikasno prečišćavanje otpadnih voda, doprinose zagađenju recipijenata za otpadne vode (pre svega površinskih voda) a kasnije i zemljišta upotrebom površinskih voda za navodnjavanje. Na slici 12 prikazani su izvori i „sudbina“ novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u životnoj sredini.



Slika 12. Izvori i „sudbina“ sredstava za ličnu higijenu u životnoj sredini (Izvor: Montes-Grajales i sar., 2017)

Usporivači gorenja predstavljaju hemijska jedinjenja koja se nalaze u raznim vrstama nameštaja, presvlakama za vozila i u elektronskom otpadu, itd. Generalno, usporivači gorenja mogu se podeliti na sledeće grupe: neorganske, organofosforne,

halogenovane organske i na bazi azota. U trenutnoj upotrebi najdominantniji su halogenovani usporivači gorenja i to bromovani usporivači gorenja (engl. *Brominated flame retardants*) jer se smatraju veoma efikasnim i ekonomičnim. Bromovani usporivači gorenja, posebno polibromovani difeniletri (PBDE), često se nalazi na listi novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja jer je izuzetno stabilan u životnoj sredini i zbog sve veće štetnosti po zdravlje ljudi i životinja. Naime, poznato je da se PBDE akumulira u tkivima živih bića zbog svoje lipofilnosti, a u životnu sredinu dospevaju najčešće iz elektronskog otpada. Istraživanja koja je sproveda Međunarodna organizacija za uklanjanje zagađujućih jedinjenja (engl. *International Pollutants Elimination Network*, IPEN) pokazala su proizvodi od reciklirane plastike, kao što su kuhinjski i kancelarijski pribor, pribor za kosu i igračke takođe sadrže ova jedinjenja (Montes-Grajales i sar., 2017).

Pored pomenutih jedinjenja veliko interesovanje je usmereno na druga novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja kao što su perfluorovana jedinjenja (engl. *perfluorinated compounds*), koja su među prvima uvrštena u grupu novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja jer se u hemijskoj industriji koriste od 50-ih godina prošlog veka. Zbog jedinstvenih fizičko-hemijskih osobina (površinska aktivnost, hidrofobnih i hidrofilnih karakteristika, hemijske i termičke stabilnosti) ova jedinjenja se koriste u brojnim industrijskim procesima (tekstilna industrija, kozmetici, elektronicima, farmaciji) (Buljovčić i sar. 2022). Perfluorovana jedinjenja privlače značajnu pažnju javnosti jer su globalno rasprostranjena, perzistentna u životnoj sredini i potencijalno veoma štetna (Kurwadkar i sar., 2021). Iako su prvi put sintetisani 1940. godine, PFC jedinjenja se tek odnedavno smatraju novootkrivenim organskih zagađujućim jedinjenjima. U PFC jedinjenja se ubrajaju: perfluorobutan sulfonska kiselina (PFBS), perfluorooktansko sulfonska kiselina (PFOS), perfluorobutanska kiselina (PFBA), perfluoroheksanska kiselina (PFHxA), perfluoroheptanska kiselina (PFHpA), perfluorooktanska kiselina (PFOA), perflurononaska kiselina (PFNA), perfluorodekanska kiselina (PFDA), perfluoroundekanska kiselina (PFUnA), perfluorododekanska acid (PFDoA) i perfluorooktan sulfonamid (PFOSA) i druga polifluorovana jedinjenja, kao što su fluorotelomer sulfonati (FTS), perfluoro fosfonske kiseline (PFPA) (Negrete-Bolagay i sar., 2021). Najčešće u fokusu istraživačkih studija su PFOA i PFOS. Perfluorooktan sulfonska kiselina i PFOA su prva perfluorovana jedinjenja koja su prepoznata kao

organska zagađujuća jedinjenja jer se veoma dugo zadržavaju u životnoj sredini (Kurwadkar i sar., 2021). Površinska voda smatra se glavnim ekološkim rezervoarom PFC jedinjenja. Međutim, prisustvo PFC jedinjenja je utvrđeno i u podzemnim vodama (Kurwadkar i sar., 2021), sedimentu (Bai i Son, 2017), uzorcima mulja (Beškoski i sar., 2013), biljnim kulturama (Ghisi i sar., 2019), prehrambenim proizvodima (Lorenzo i sar., 2016), pa čak i u ljudskom organizmu (Negrete-Bolagay i sar., 2021). Naime, utvrđeno je da su od dvadesetoro ispitane dece, u krvi kod čak devetnaestoro dece pronađena su PFC jedinjenja, što je krajnje zabrinjavajući podatak (EWG, 2014). Od svih PFC jedinjenja, posebnu zabrinutost javnosti predstavljanja prisustvo PFOS i PFOA. Spomenuta jedinjenja imaju veliku rastvorljivost u vodi od 570 mg/L i 9500 mg/L, redom te se veoma dugo zadržavaju u vodi. Evropska komisija (engl. *European Commission*) je kroz odgovarajući zakonodavni okvir proglasila PFC jedinjenja kao organska zagađujuća jedinjenja, a PFOS i njegove derivate kao prioritete opasne supstance koje se moraju pratiti u vodnim sistemima Evropske unije (EU). Naime, u EU 2006. godine uvedena su ograničenja koja se tiču smanjenja korišćenja i uvoz PFOS-a, dok su 2012. godine, kroz Evropsku direktivu o vodama uspostavljene su granične vrednosti koncentracije PFC-a u vodi za piće i ribama koje se koriste za procenu kvaliteta životne sredine. Godine 2013. uspostavljen je standard koji propisuje maksimalno dozvoljene koncentracije PFOS u površinskim vodama i bioti (Direktiva EU, 2013). Maksimalno dozvoljene koncentracije (engl. *maximum allowable concentration environmental quality standards*, MAC-EQS) PFOS za površinsku vodu i biotu iznose 36,0 ng/L i 9,10 ng/L, redom, dok je nakon procene rizika utvrđeno je da je srednja vrednost godišnje koncentracije za površinsku i biotu 0.650 ng/L. Dodatno, do 2020. godine u EU uvede su restrikciju u vezi proizvodnje PFOA i njenih soli. Prema tome, u površinskim vodama, prosečna dozvoljena godišnja vrednost (engl. *annual average environmental quality standards*, AA-EQS) za PFOA je 100 ng/L.

Kako je hemijska veza između ugljenik-fluora u PFC jedinjenjima jedna od najstabilnijih u prirodi, uklanjanje ovih zagađujućih jedinjenja u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) nije dovoljno efikasno (Kurwadkar i sar., 2022). Naime, ovaj jedinjenja se ne uklanjaju značajno ni tokom sekundarnog biološkog tretmana, dok su njihove koncentracije u prečišćenim otpadnim vodama često veće u poređenju sa neprečišćenim otpadnim vodama. Naime, PFC jedinjenja većih molekulskih masa se mogu

biorazgraditi do manjih molekula PFC-a, što uzrokuje da PPOV ne samo da direktno primaju odrađene koncentracije PFC jedinjenja, već koncentracije npr. PFOS i PFOA mogu biti povećane nakon tretmana. Ovo je od izuzetne važnosti ukoliko se prečišćene otpadne vode ispuštaju u potoke ili manje reke, gde je procent razblaženja slatkom vodom mali (Buljovčić i sar., 2022).

Stoga, mnoga istraživanja koja su sprovedena u svetu do sada nedvosmisleno su pokazala da su novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja od izuzetnog značaja sa stanovišta zaštite životne sredine i zaštite javnog zdravlja stanovništva (Montes-Grajales i sar., 2017).

2.7 Statistička obrada podataka

Cilj obrade podataka je da se da se dostupne informacije i podaci dobijeni različitim ispitivanjima (npr. analiza zagađujućih supstanci) objedine, obrade, protumače i predstave široj javnosti kako bi se doneli što tačniji zaključci. Nagli razvojem hemometrije, kao statističke discipline, u proteklih nekoliko decenija omogućena je sistematizacija brojnih podataka koji se tiču stanja životne sredine i njihovog lakšeg tumačenja. Hemometrija je relativno mlada naučna disciplina koja koristi matematičke i statističke metode za procenu i tumačenje analitičkih podataka pri tome dajući, na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka, značajne informacije o stepenu zagađenja životne sredine. Statističke metode se mogu primeniti u bilo kojoj fazi analitičkog procesa, kao što su: uzorkovanje, modelovanje eksperimenta, izbor i optimizacija analitičkih uslova, u obradi podataka univarijacionim i multivarijacionim metodama (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

U zaštiti životne sredine najviše se koriste multivarijacione metode iz sledećih razloga:

- analize velikog broja jedinjenja i velikog broja uzoraka proizvode skupove veoma složenijih podataka koji su izuzetno teški za razumevanje;
- podaci o životnoj sredini su po prirodi promenljivi i malo je verovatno da na bazi jedne analize može da se otkrije rasprostranjenost ispitivanog jedinjenja. Pored prostornih i/ili vremenskih promena, u razmatranje se moraju uzeti i greške koje nastaju prilikom

analize. Stoga, jedan od osnovnih ciljeva hemometrijskih metoda je smanjenje analitičkih grešaka;

- većina osnovnih i naprednih statičkih metoda oslanja se na pretpostavku da su dobijeni analitički podaci normalno raspoređeni, što je u stvarnosti veoma retko. Iz tog razloga, se podaci pre same statističke obrade moraju logaritmovati i napokon toga proveriti da li podaci pokazuju normalnu raspodelu. Ukoliko podaci ne pokazuju normalnu raspodelu, potrebno je koristiti neparametarske statističke metode;
- u poslednjih četrdeset godine instrumentalne tehnike analize razvile su se veoma brzo, a razvojem i unapređenjem instrumentalnih tehnika analiza kao što su gasna i tečna hromatografija u kombinaciji sa masenom spektrometrijom, povećao se broj jedinjenja koje se mogu identifikovati i kvantifikovati. Zbog toga primena hemometrijskih analiza igra ključnu ulogu pri interpretaciji podataka (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

U jednostavnim slučajevima multivarijacioni podaci dobijaju se na osnovu određivanja nekoliko karakteristika, zbog toga se smatra da su takvi rezultati više dimenzioni. Istraživanja i praćenje stanja životne sredine ponekad traju i po nekoliko godine i uključuju velik broj analiza, različita zagađujuća jedinjenja, kao i analizu velikog broja uzoraka. Rezultat toga je skup od nekoliko hiljada ili čak stotina hiljada analitičkih podataka koji su raspoređeni u ogromnim tabelama. Tumačenje tako dobijenih tabela je veoma teško, pa multivarijacione metode počinju od analitički dobijenih tabela, raspoređujući podatke iz tabela u matrice, slika 13 koje sadrže izmerene vrednosti u kolonama (p), dok redovi matrice sadrže brojeve objekata (n), slika 13. Veličine (p) i (n) su veoma važne, a one zavise od korišćene multivarijacione metode, na primer ako je $p > n$, što je veoma čest slučaj kod podataka dobijenih na osnovu hromatografije i spektrometrije jer u tim slučajevima se često ne mogu direktno primeniti mnoge multivarijacione metode, kao podaci za matricu na slici 13.

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \cdots & X_{np} \end{bmatrix}$$

Slika 13. Matrica osnovnih podataka (Izvor: Pérez-Bendito i Rubio 1999)

Kada se statistički interpretira velika količina podataka mogu postojati neke promenljive koje se moraju transformisati u homogene podatke neophodne za matricu na slici 13. Obično analitički podaci sadrže pet različitih varijabli:

- binarne varijable, mogu uzimati samo dve različite vrednosti (na primer da/ne, 0/1);
- kategoričke promenljive, određene klase koje imaju (n) numeričkih ili alfanumeričkih vrednosti (na primer, nisko, srednje, visoko, ili ocena 1, ocena 2, itd);
- kategoričke promenljive, neodređene klase koje nastaju u nedostatku hijerarhijskih klasa (na primer, različiti katalizatori ili upotreba različitih kolona u hromatografiji);
- diskretne varijable, koja sadrže samo cele vrednosti;
- kontinualne promenljive, koje se najčešće dobija nakon fizički i hemijskih kvantitativnih merenja (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

Često baza osnovnih podataka u istraživanjima iz oblasti zaštite životne sredine uključuje nekoliko tipova promenljivih, na primer koncentracije zagađujućih supstanci (kontinualne promenljive) čine glavni deo niza matrice na slici 13. Međutim, ni jedna statistička metoda ne uključuje sve tipove promenljivih. U Tabeli 6 dat je pregled odgovarajućih multivarijacionih metoda za različite tipove promenljivih. U daljem tekstu biće dat prikaz najčešće korišćenih multivarijacionih metoda u interpretacija podataka dobijenih na osnovu istraživanja iz oblasti zaštite životne sredine. U poslednje dve decenije primena multivarijacionih metoda u porastu je jer su naučnici širom sveta ispitali mnogobrojne multivarijacione metode, a softveri koji sadrže multivarijacione metode su postali lako dostupni. Do sada, hemometrija u životnoj sredini koristila se za: utvrđivanje izvora zagađujućih jedinjenja, određivanje prostorne i vremenske raspodela; praćenje određenih bioloških odgovora i iznalaženje interakcija koje se ne mogu direktno analitički odrediti (Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2010).

Tabela 6. Multivarijacione metode i tipovi promenljivih

Metoda	Tip promenljive			
	kontinualna	određene klase	neodređene klase	binarna
Multilinearna regresija	√	√	/	/
Regresija glavnih komponenti	√	/	/	/
Kanonska korelaciona analiza	√		/	/
Analiza najmanjih kvadrata	√	√	/	/
Analiza glavnih komponenti	√	/	/	/
Faktorska analiza	√	√	/	/
Hijerarhijska analiza	√	/	/	/

2.7.1 Klaster analiza-analiza grupisanja podataka

Klaster analiza ili analiza grupisanja podataka (engl. *Cluster analysis* (CA)) kao i većina multivarijacionih metoda omogućava otkrivanje sličnih objekata u višedimenzionom prostoru (Pérez-Bendito i Rubio 1999; Antić, 2021). Cilj ove analize je da se podaci podele na pod grupe (klustere) na način da će sličnost podataka u jednoj pod grupi premašiti sličnosti podataka u sledećoj pod grupi. Osnovni koncept klaster analize najbolje se objašnjava preko geometrije. Naime, u prostoru dimenzionalnost koja se definiše brojem promenljivih, svaki uzorak se predstavlja tačkom, a kasnije se određuju koje tačke su dovoljno blizu jednoj drugoj kako bi formirale grupu ili klaster. Rastojanje između tačaka u prostoru je povezano sa njihovim sličnostima ili razlikama (Pérez-Bendito i Rubio 1999). Postoji nekoliko načina za određivanje rastojanja ili sličnosti između tačaka, a najviše se koristi Euklidov način merenja rastojanja, koji je za dva objekta (i) i (k) dat je jednačinom 1:

$$d_{ik} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (x_{ij} - x_{kj})^2} \quad (1)$$

gde je m - broj osobina koje se određuju. Ako je $m > 3$ Euklidov način merenja rastojanja se ne može primeniti, pa se preporučuje korišćenje drugih načina merenja rastojanja između objekata.

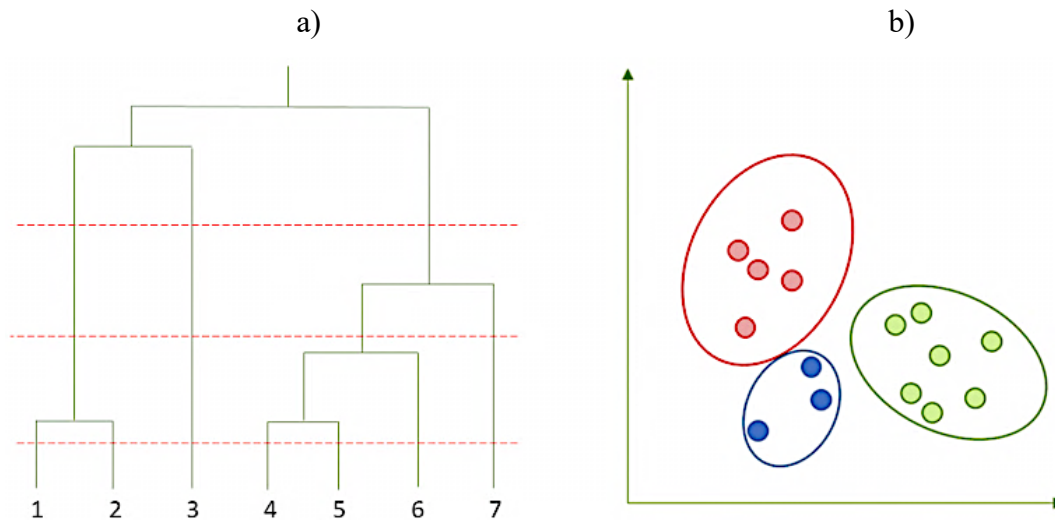
Pre određivanje sličnosti između uzoraka neophodno je da se promenljive standardizuju jer će glavne vrste zauzeti mnogo veći prostor u proračunu udaljenosti. U klaster analizama bitnija je promenljivosti unutar intervala u odnosu na širinu intervala. Analizom rezultata dobijenih na osnovu klaster metode utvrđeno je da je grupisanje podataka pouzdanije ukoliko se uključi veći broj parametara. Sličnost u merenju između objekata može biti korišćena za formiranje matrice sličnosti D , koja je uglavnom simetrična i ima 0 na glavnim dijagonalama, slika 14 (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

$$D = \begin{bmatrix} 0 & d_{12} & d_{13} & \dots & d_{1n} \\ d_{21} & 0 & d_{23} & \dots & d_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{n1} & d_{n2} & d_{n3} & \dots & 0 \end{bmatrix}$$

Slika 14. Matrica koja se koristi za klaster analizu (Izvor: Pérez-Bendito i Rubio 1999)

Utvrđeno je da veći broj parametara uključenih u proračun sličnosti između uzoraka doprinosi pouzdanijoj klasifikaciji. Pored određivanja sličnosti između objekata, neophodno je odrediti metodu za povezivanje objekata u grupe i proceniti dobijene rezultate (Pharmacelera, 2014).

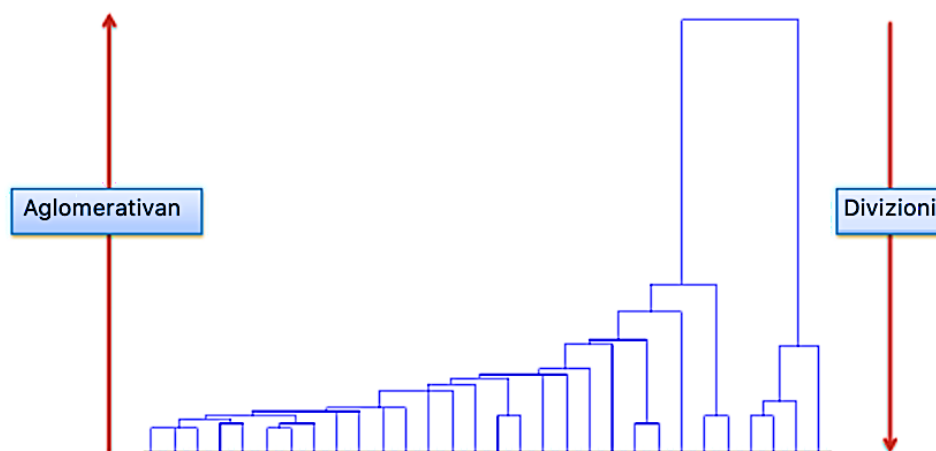
Za određivanje mere sličnosti objekata prema karakteristikama postoji mnogo načina grupisanja koje se mogu grupisati na: hijerarhijski (engl. *Hierarchical Cluster Analysis (HCA)*) i nehijerarhijski engl. *Non- Hierarchical Cluster Analysis (HCA)*, slika 15. Oba tipa grupisanja smatraju se „grubim“ tipom grupisanja, u kojima se pretpostavlja da svaki objekat pripada jednom klasteru. Ova pretpostavka je na izgled netačna jer može doći do toga da su objekti blizu nekom drugom klasteru ili se čak preklapaju sa drugim klasterom, što dovodi do pogrešnih klasifikacija (Pérez-Bendito i Rubio 1999). Hijerarhijski tip klastera se najčešće koristi pri određivanju grupa u analizi uzoraka iz životne sredine, npr. analiza istog izvora zagađenja.



Slika 15. Primer hijerarhijske (a) i nehijerarhijske (b) klaster analize (Izvor: Pharmacelera, 2014)

Hijerarhijski način klasifikovanja objekata može biti aglomerativan ili divizionni. Kod aglomerativne metoda u matrici, slika 13, traže se maksimalne vrednosti, a potom se dve najbližnje grupe identifikuju. Identifikovane grupe se stavljaju u centar matrice. Nove grupe matrica se identifikuju na osnovu redukovano g seta podataka sve dok se grupe ne povežu u klaster. Kod aglomerativog načina grupisanja svaki uzorak predstavlja zaseban klaster, a u svakom narednom koraku broj klastera se smanjuje sve dok se svi uzorci na kraju ne grupišu u jedan veliki klaster, slika 16. Sa druge strane, divizionni način grupisanja počinje jednim velikim klasterom čiji se broj u svakom narednom koraku povećava, slika 16 (Pharmacelera, 2014).

Glavne prednosti hijerarhijske klaster metode je jednostavna primena i mogućnost vizuelnog predstavljanja rezultata pomoću dendograma. Međutim, jedan od većih nedostataka hijerarhijske klaster metode je preklapanje klastera na određenom rastojanju usled čega može doći do prekida daljeg rasta klastera (tj. pogrešan izbor kriterijuma za klaster analizu tzv. pravilo zaustavljanja (engl. *stopping rule*) (Pérez-Bendito i Rubio 1999).



Slika 16. Aglomerativan i divizioni način grupisanja (Izvor: Saedsayad, 2015)

Kod primene nehijerarhijska klaster analize broj klastera, kao i centroidi moraju se znati pre primene analize. Broj klastera i centroida definiše se na osnovu ranijih analiza, iskustva ili na osnovu preporuka koje softver određuje. Broj klastera zavisi od izbora centroida, a prilikom primene nehijerarhijske klaster analize treba voditi računa o prisustvu nestandardnih vrednosti (engl. *outliers*) (Mihailović i sar., 2015). Nehijerarhijska klaster analiza se sastoji od četiri koraka. U prvom koraku iteracije uzimaju se „grube“ aproksimacije centroida skupa, koje se dobijaju na osnovu opservacija skupa, dok je u sledećem koraku broj klastera potrebnih za opisivanje skupa podataka približan. U trećem koraku algoritam se koristi za klasifikaciju opservacija u klastere i računanju centroida za svaki klaster. Na kraju, u četvrtom koraku koriste se statistički testovi značajnosti u cilju provere da li su dobijeni klasteri pravilno razdvojeni. Za to se najčešće koristi test analize varijansi (engl. *Analysis of Variance, (ANOVA)*) (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

Iako se za formiranje klastera koristi nekoliko metoda za povezivanje objekata u grupe, kao što su: metoda centroida, metoda pojedinačne i potpune povezanost, metoda prosečne povezanosti, najčešće se koristi *Ward*-ova metoda, koja se zasniva na maksimizaciji homegenosti unutar grupa. Za određivanje homogenosti unutar klaster koristi se suma kvadrata. Osnovna prednost hijerarhijske metode je jednostavnost i mogućnost da se rezultati predstave putem dendograma. Sa druge strane, jedan od ozbiljnih nedostataka klaster analize je moguće preklapanje dendograma na određenom rastojanju, što često sprečava dalje formiranje klastera. Dodatno, na rezultate klaster analize ne utiču

pretpostavke o normalnoj raspodeli, linearnosti i homogenosti ispitivanih varijansi, ali zbog velikog broja pod metoda rezultati ove analize zavise od samih istraživača (Barać, 2017).

2.7.2 Faktorske metode

Ispitivanja životne sredine odlikuju se nizom merenja različitih promenljivih koje analitičari sprovode. Zbog toga, u takvim istraživanjima postavlja se pitanje da li je neophodno odrediti sve osobine sistema i koje osobine su najbitnije za određivanje sistema. Odgovore na ova i slična pitanja moguće je dobiti korišćenjem dve najčešće korišćene tehnike hemometrije: analiza glavnih komponentata (engl. *Principal component analysis, (PCA)*) i faktorska analiza (engl. *Factor analysis, (FA)*). Obe metode imaju za cilj da pojednostave kvantitativni opis istraživaniog sistema i pronalaženje minimalnog broja promenljivih potrebnih za opisivanje podataka. Faktorska analiza ima za cilj objašnjenje dela ukupne varijanse (kovarijanse) koju neka promenljiva deli sa ostalim promenljivima iz određenog skupa, dok PCA analiza objašnjava varijanse podataka (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

Faktorska analiza i PCA koriste „sopstvene vektore“ (engl. *eigenvectors*), međutim, FA analiza koristi „rotirane“ vrednosti radi modifikacije koeficijenta korelacije za svaki vektor kako bi se obezbedila nova dimenzionalnost i lakše objasnili podaci. Rezultat analize glavnih komponentata su faktori sa opadajućom varijansom i uglavnom prva tri faktora najbolje opisuju podatke (Antić, 2021).

Obe tehnike omogućavaju kombinaciju nezavisno promenljivih u linearno nezavisne komponente. Promenljive koje daju mali doprinos sistemu biće odvojene kao samostalne varijable kako raste broj zadatih faktora. Stoga, osnovni problem u analizama podataka je smanjenje broja dobijenih podataka (m, n) u matrici X , sa m osobina i n objekata u matricu sa (s) komponenti ili faktora za svaki n objekat, slika 17 (Pérez-Bendito i Rubio 1999). Linearna kombinacija različitih faktora u matrici A i koordinatama uzoraka F može predstavljati matricu podataka, X .

$$\begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{np} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1s} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{ms} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1n} \\ f_{21} & f_{22} & \dots & f_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{s1} & f_{s2} & \dots & f_{sn} \end{bmatrix}$$

$$X = A \times F$$

Slika 17. Matrica podataka za faktorsku analizu (Izvor: Pérez-Bendito i Rubio 1999)

gde su: X-matrica podataka, A-koeficijenti korelacije matrice, F- matrica koordinate uzoraka (engl. *score*), a (s) je broj faktora (s=m).

Faktori jesu nove promenljive koje se sastoje od određenih karakteristika iz osnovnog seta podataka. Oni predstavljaju ukupne varijanse svih karakteristika i nisu korelisane (Pérez-Bendito i Rubio 1999). Na taj način se smanjuju dimenzije (m) iz seta podataka sa minimalnim gubitkom informacija, predstavljenih rezidualnom matricom E, slika 18:

$$\begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{np} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1s} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{ms} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1n} \\ f_{21} & f_{22} & \dots & f_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{s1} & f_{s2} & \dots & f_{sn} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1n} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e_{s1} & e_{s2} & \dots & e_{sn} \end{bmatrix}$$

$$X = A \times F + E$$

Slika 18. Linearna kombinacija različitih faktora (Izvor: Pérez-Bendito i Rubio 1999)

gde je broj faktora, s, manji od početnog, m. Koordinate uzoraka i koeficijenti korelacije opisuju signal podataka gde rezidualna matrica opisuje „šum“. Usled toga dve ključne stvari omogućavaju uspešnu analizu podataka faktorskom analizom i analizom glavnih komponenta, a to su: smanjenje dimenzionalnosti što uprošćava multivarijacione podatke i razdvajanje signala od „šuma“ u matrici podataka. Dodatno, faktorske analize se koriste za predstavljanje višedimenzionalnih podataka (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

2.7.2.1 Analiza glavnih komponenata

Osnovni princip analize glavnih komponenata je transformacija originalnih podataka u nove nekorelisane varijable (glavne komponente, engl. *principal components*, *PCs*). Komponente predstavljene pomoću „sopstvenih vektora“ (engl. *eigen vectors*) date su sledećom jednačinom (2) (Pérez-Bendito i Rubio 1999):

$$|R - \lambda I| = 0 \quad (2)$$

gde je R-korelaciona matrica originalnih varijabli ili osobina, λ -je sopstveni vektor, I-je identitet matrice. Varijansa se objašnjava preko glavni komponenti (PC) i „sopstvenih vektora“. Matematički, postoji isti broj komponenata kao i varijabla, međutim većina varijansi je predstavljena u nekoliko prvih komponenti, pa je dimenzionalnost smanjena odbacivanjem onih komponenti koje imaju mali doprinos ukupnoj varijansi (one sa malim vrednosti „sopstvenih vektora“) (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

Kada su poznate svi „sopstveni vektori“ moguće je izračunati ostale „sopstvene vektore“ jednačinom (3):

$$R \cdot e_1 = \lambda \cdot e_1 \quad (3)$$

$$R \cdot e_2 = \lambda \cdot e_2$$

... ..

„Sopstveni vektori“ su međusobno ortogonalni i sadrže pojedine koeficijente u matrici A, koji nisu normalno raspoređeni. Kada se izvrši normalizacija, dobija se novi vektor (a). Matrica koeficijenata korelacije opisuje osobine svake karakteristike u svakom faktoru. Koeficijenti korelacije se mogu objasniti kao korelacije između varijabli i komponenata. Niske vrednosti (pozitivne ili negativne) predstavljaju slabu povezanost između varijabli i komponenti.

Postoji nekoliko načina za određivanje značajnosti komponenti prisutnih u osnovnoj bazi podataka. Kada se koristi korelaciona metoda, preporučuje se da komponente koje imaju „sopstvene vektore“ veće od jedinice budu uzete u obzir. Drugi način koji se koristi uključuje isto toliko komponenti koje mogu obuhvatiti dati deo (npr. 90%) varijance podatka (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

Grafik često predstavlja karakteristike u prostoru faktora, pa se retko kad koristi za donošenje zaključaka jer negativno korelisane osobine nisu obuhvaćene korelacijom. Da bi se predstavili objekti ili uzorci u prostoru faktora, mora se odrediti matrica faktora „scorova“ F . Zbog toga se matrica podataka X množi sa svakim vektorom a (koeficijenti korelacije). Zajedničko predstavljanje objekata i osobina u prostoru faktora naziva se „biplot“. Ukoliko jedan objekat ima koordinate slične nekoj osobini, onda se pretpostavlja da objekat ima veću vrednost u odnosu na osobinu (Pérez-Bendito i Rubio 1999).

2.7.2.2 Faktorska analiza

Ova statistička tehnika se koristi za identifikaciju relativno malog broja faktora dobijenih iz osnovnih podataka i sadrže mnogo korelisanih vrednosti. Faktorska analiza je slična analizi glavnih komponenta, pa se nekada i analiza glavnih komponenta smatra faktorskom analizom. Zasnovana je na matematičkom modelu i izražena jednačinom (slika 17). U slučaju faktorske analize, rezidualna matrica E , predstavlja deo varijanse koji se ne može objasniti zajedničkim faktorima. Zajedničke osobine predstavljaju se komunalitetima (engl. *communalities*), parametrom koji opisuje zajednička rešenja faktora. Visoke vrednosti komunaliteta (h_i^2) znače da su karakteristike varijance veoma objašnjene faktorom rešenja (Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2010).

Cilj faktorske analize je da korelacije između varijabli budu objašnjene sa što manjim brojem faktora koji imaju značenje i dobijanje jednostavnih rešenja. Faktorska analiza obuhvata: izračunavanje kovarijacione matrice, ekstrakciju faktora, rotaciju faktora i određivanje matrice komunaliteta uzoraka („ S “).

Za razliku od analize glavnih komponenta, kod faktorske analize ne postoji direktno rešenja za analizu modela faktora već se primenjuje iterativan način pronalaženja rešenja. U svakoj iteraciji dijagonalni elementi u korelacionoj matrici zamenjeni su kvadratima komunalitetima, koji su određeni koeficijenti korelacije, sa $h_i^2 < 1$, slika 19 (Pérez-Bendito i Rubio, 1999).

$$R = \begin{bmatrix} 1 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 1 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

Slika 19. Iterativna analiza koja se primenjuje u cilju faktorske analize (Izvor: Pérez-Bendito i Rubio, 1999)

Tada se nova matrica koristi za dobijanje novih koeficijenta korelacije koji će imati nove vrednosti komunalitetima. Proces se ponavlja sve dok se vrednost između dve sukcesivne korelacije ne smanji na graničnu vrednost. Početne vrednosti komunalitetima se dobijaju iz podskupa glavnih komponentata iz početne korelacione matrice. Najčešće se koriste kompjuterski softveri za faktorsku analizu (Pérez-Bendito i Rubio, 1999).

2.7.2.3 Korelaciona analiza

Korelaciona analiza je statistička metoda za određivanje povezanosti između varijabli. U domenu zaštite životne sredine, korelaciona analiza (engl. *Correlation analysis*) se prvenstveno koristi da opiše stepena povezanosti između različitih promenljivih sistema jer se eksperimentalno određene vrednosti (na primer koncentracije različitih jedinjenja) menjaju sa vremenom, pa se preporučuje da se promene koncentracija zagađujućih jedinjenja sa vremenom analiziraju korelacionom metodom. Vrednosti korelacije iskazuju se koeficijentom korelacije (Pérez-Bendito i Rubio, 1999).

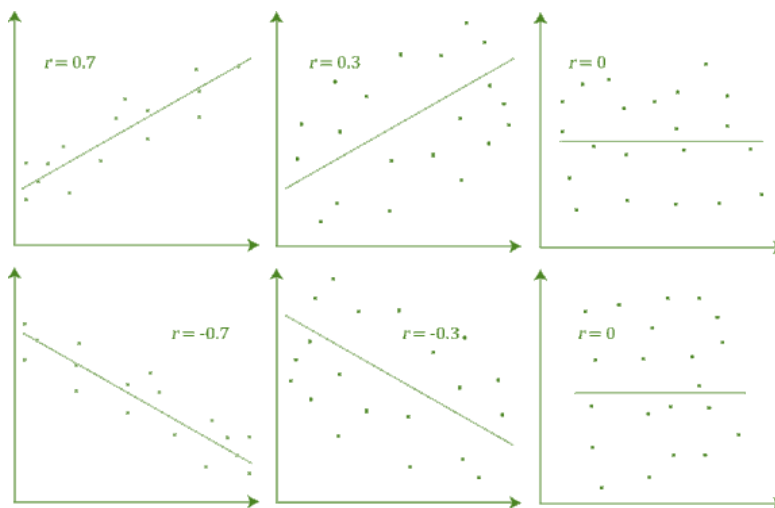
Multivarijaciona korelacija između $x(t)$ i $y(t)$ podrazumeva da je povezanost između različitih varijabli sa svim članovi $x(t)$ (npr. $x_1, x_2 \dots x_n$) sa $y(t)$ (npr. $y_1, y_2 \dots y_n$) ispitana. Za određivanje povezanosti između varijabla najčešće se koristi Pearson-ov (r), Spearman-ov (r_s) i Kendalov (tau) koeficijent korelacije (Pérez-Bendito i Rubio, 1999).

Pearson-ov koeficijent korelacije (r) je najčešće korišćena korelaciona metoda za određivanje stepena povezanosti linearnih promenljivih. Pearson-ov koeficijent korelacije koristi se za varijable na intervalnoj skali koje su u linearnom odnosu i imaju normalnu raspodelu. Linearnosti podrazumeva pravolinijski odnos između promenljivih. Pearsonov koeficijent računa se po formuli (4) (Barać i sar., 2017):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_N)(y_i - \bar{y}_N)}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_N)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_N)^2}} \quad (4)$$

gde su: x i y srednje vrednosti niza 1 i niza 2.

Vrednost Pearsonovog koeficijenta korelacije između varijabli može biti različitog stepena i u intervalu od -1 do 1, slika 20. Negativan predznak koeficijenta korelacije kod promenljivih koje su povezane ukazuje da se rast vrednosti promenljive poklapa sa opadanjem vrednosti druge promenljive, dok pozitivne vrednosti koeficijenta korelacije ukazuju na to da vrednosti promenljivih koje su međusobno povezane rastu. Ukoliko ne postoji povezanost između promenljivih vrednost koeficijenta korelacije će biti 0 (Statistics laerd, 2015).



Slika 20. Vrednosti Pearson-ovog koeficijenta korelacija (Izvor: Statistics laerd, 2015)

Spearman-ov rang korelacije (r_s) je neparametarska metoda za određivanje međusobne korelacije između promenljivih. Ova neparametarska metoda ne podrazumeva pretpostavke o raspodeli, a da bi se primenila potrebno je da raspodela bude monotona. Vrednosti korelacije su iste kao i kod Pearson-ovog koeficijenta. Spearmanov korelacije određuje se na osnovu formule (5) (Statistics laerd, 2015):

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum d^2}{n(n^2 - 1)} \quad (5)$$

gde su: d-razlika između svakog para rangova, n-broj različitih serija.

Za određivanje korelacije primenjuje se sleći opsezi: $0 < r_s < 0,19$ - veoma slaba korelacija; $0,20 < r_s < 0,39$ -slaba korelacija; $0,40 < r_s < 0,59$ -srednja; $0,60 < r_s < 0,79$ -značajna (Pérez-Bendito i Rubio, 1999).

2.8 Procena rizika zagađenja zemljišta i ulične prašine

Zagađenje zemljišta TE vezano je za njihovu geo- i bioakumulaciju, kao i za njihov transport unutar horizonata prisutnih u zemljištu (Kowalski i sar, 2018). Obogaćenje zemljišta TE može da prikaže istoriju ljudskih aktivnosti i uporedi trenutno zagađenje TE koje najčešće potiče iz saobraćaja, industrije i poljoprivrede. Teški elementi se mogu akumulirati i na mestima koja su udaljena od mesta izvora jer mogu biti adsorbovani na prašinu i na taj način biti transportovani na velike udaljenosti. Prisustvo visokih koncentracija TE, posebno u poljoprivrednom zemljišta predstavlja globalno ekološko pitanje i od presudne je važnosti za proizvodnju i bezbednost hrane, te ono zahteva procenu rizika zagađenja. Dodatno, istraživanja su pokazala da je određivanjem sadržaja TE u zemljištu moguće pratiti napredak industrijalizacije i praćenje upotrebe đubriva kod poljoprivrednih zemljišta u poslednjih nekoliko decenija. Stoga je neophodno koristiti tačne i precizne metode procene rizika kako bi se zaustavila progresivna degradacija zemljišta (Kowalski i sar, 2018).

Definicija rizika zagađenja životne sredine povezana je sa ekotoksikologijom i ksenobioticima, a rizik po životnu sredinu predstavlja opasnost određene supstance po različite ekosistema i verovatnoću da dođe do izlaganja toksičnom supstancom. Toksičnost supstance zavisi od fizičko-hemijskih osobina supstance, vremena izloženosti i osetljivosti određenih vrsti koji čine ekosistem. Procena rizika od zagađenja životne sredine predstavlja konceptualni model koji obuhvata pregled podataka i informacija koji su relevantni za krajnji ishod (Kowalski i sar, 2018). Procena rizika za sve ekosisteme nije moguća, te se ona vrši na osnovu selekcije odabranih vrsta. Odabir vrste ekosistema zavisi od taksonomskih i ekoloških osobina i poznavanja toksičnih efekata. Termin izloženost u definiciji procene rizika ima važnu ulogu. Poznato je da u slučaju ispitivanja sedimenta usled sorpcije zagađujućih supstanci na čestice sedimenta, stvarni nivoi izloženosti

organizama često su niži od očekivanih. Sa druge strane, poznato je da je uvek prisutno više od jedne zagađujuće supstanci u ispitivanom uzorku i da one mogu da imaju aditivni ili sinenergetski efekat (Besten, 2007). Zbog navedenih razloga, procena rizika zagađena zemljišta je neophodna i zasnovana je ne samo na instrumentalnim analizama već i biološkoj proceni uticaja ispitivanih zagađujućih jedinjenja na životnu sredinu. Ona je relativno nova naučna oblast koja služi za karakterizaciju rizika i pruža naučnu osnovu za upravljanje rizikom (Besten, 2007). Procena rizika zagađenja zemljišta integriše dejstvo svih zagađujućih jedinjenja prisutnih i njihove biodostupnosti. Za procenu rizika često se koristi analiza ukupnog sadržaja TE u zemljištu i fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta, kao i statističke analize. Brojna istraživanja koja su do sada sprovedena doprinela su stvaranju velikih baza podataka o prisustvu TE i prirodno prisutnim geohemijskim koncentracijama (engl. *background*, PGK). Dodatno, u istraživanjima u cilju procene rizika često se porede koncentracije TE sa graničnim vrednostima propisanih u regulativama. Međutim, navedene metode ne daju potpune ili daju približne informacije o stepenu zagađenja zemljišta i kvalitetu zemljišta, stoga u novije vreme, za procenu zagađenja koriste se računski postupci kao što su indeksi zagađenja i smatra se da oni predstavljaju ključ za procenu stepena zagađenja zemljišta (Kowalski i sar., 2018). Indeksi zagađenja zemljišta omogućavaju efikasan proračun zagađenja životne sredine i doprinose sprečavanju akumulacije teških elemenata u zemljištu usled antropogenih i prirodnih aktivnosti. Dodatno, indeksi zagađenja ne samo da prate kvalitet zemljišta već i obezbeđuju održivost poljoprivredne proizvodnje. Za detaljnu procenu rizika najčešće se koriste: geoakumulacioni indeks (engl. *geo-accumulation indeks* (I_{geo}), indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI), indeks zagađenja (PLI) i *Nemerow* indeks (NIPI), a od nedavno se zbog uočenih nedostataka RI, Tabela 7, koriste modifikovani ekološki rizik (mRI) i modifikovani *Nemerow* indeks (NIPI). Jedan od prvih indeksa koji je primenjen za procenu zagađenja zemljišta uspešno prisustva TE bio je indeks geoakumulacije razvijen od strane Müller (1969) i Hakanson (1980). Primena navedenog indeksa zahteva podatak o prirodnim geohemijskim vrednostima teških elemenata u zagađenom zemljištu. Stoga, I_{geo} se može koristiti pri utvrđivanju da je došlo do akumulacije TE u zemljištu usled prirodnih procesa ili antropogenih aktivnosti (Kowalski i sar, 2018). Termin prirodne geohemijske koncentracije uveden je u cilju razlikovanja prirodno prisutnih koncentracija TE u

zemljištu od visokih koncentracija koje su rezultat antropogenih aktivnosti (Reimann and Garret 2005). Postoje mnogobrojne definicije koje se koriste za karakterizaciju prirodnih geohemijskih koncentracija. Hawkes i Webb (1962) su prvi definisali prirodne geohemijske koncentracija kao „normalno prisutne koncentracije u neobrađivom zemljištu“. Prema Matschullat i sar. (2000) prirodne geohemijske koncentracije karakterišu se prostorno-vremenskim promenama i sadržaj TE karakterističan je za određen tip zemljišta i ispitivanu regiju, te odražava prirodni sastav zemljišta. Reimann i Garret (2005) definisali su prirodno prisutne geohemijske koncentracije kao prirodno prisutne prosečne koncentracije određenih supstanci (npr. TE) u ispitivanoj oblasti koja je udaljena od izvora emisije TE i na koje zagađenje životne sredine nema uticaj. Stoga, je definicija prirodno prisutnih geohemijskih koncentracija povezana sa terminom početne vrednosti (*engl. baseline value*) koje predstavljaju trenutne vrednosti u odnosu na koje se promene u budućnosti mogu kvantifikovati (Reimann i Garret, 2005). U Tabeli 7 dat je pregled na najčešće korišćenih indeksa u cilju procene rizika zagađenja, njihov obim, kao i njihove prednosti i nedostaci i pregled literature.

Primena različitih indeksa zagađenja pomaže u identifikaciji visoko kontaminiranih područja. Prema istraživanju Kumara i sar. (2019), vrednosti faktora kontaminacije pokazale su da približno 33% teških elemenata utiče na ukupnu kontaminaciju zagađujućim supstancama u indijskom zemljištu. Dodatno, teški elementi doprinose kontaminaciji 22% poljoprivrednih, 44% gradskih i 33% industrijskih zemljišta (Kumar i sar., 2019). Najveći doprinos kontaminaciji zemljišta doprineo je kadmijum u različitim zemljištima u Indiji. Rezultati dobijeni u istraživanjima Kumar-a i sar. (2019) mogu se uporediti sa istraživanjima Ali i sar. (2015), koji su takođe odredili da kadmijum ima velik uticaj na zagađenje zemljišta u Pakistanu.

Tabela 7. Najčešće korišćeni indeksi procene rizika zagađenja, njihove prednosti i nedostaci

Indeks	Obim	Prednosti	Nedostaci	Pregled literature
I_{geo}	procena zagađenja zemljišta pojedinačnih TE	moguće poređenje sa trenutnim i prethodnim zagađenjem zemljišta, široka primena, faktor 1.5 smanjuje moguće varijacije usled litogenih dejstva, precizna klasifikacija	zavisi od izbora PGK, prisustvu različitih prirodnih PGK, ne uzima u obzir varijacije PGK	Chen i sar. (2015), Dung i sar. (2013), Fagbote i Olanipekun (2010), Guan i sar. (2014), Inengite i sar. (2015), Karimet i sar., (2015), Liu i sar., (2016)
RI	procena stepena zagađenja pojedinačnih TE u zemljištu	jednostavan proračun, primena PGK, precizna klasifikacija	ne uzima u obzir procese u prirodi, ključan izbor PGK	Al-Anbari i sar., (2015), Begum i sar., (2014), Chen i sar., (2015), Jiang i sar. (2014), Karim i sar. (2015)
Cf	procena kvaliteta zemljišta, uzima uobzir toksičnost TE	jednostavan i direktan proračun, jedinstven za svaki TE, precizna klasifikacija	ne uključuje PGK, ne uzima u obzir procese u prirodi	Hakanson (1980), Inengite i sar., (2015)
PLI	procena nivoa zagađenja	moguća procena na bazi bilo kog broja TE, jednostavan proračun	zavisi od izbora PGK, ne uzima u obzir procese u prirodi	Begum i sar., (2014), Karim i sar., (2015)
NIPI	procena kvaliteta zemljišta	direktno prikazuje zagađenja zemljišta, ističe TE sa najvećim doprinosom kontaminaciji, zasniva se na RI vrednostima	nedostatak preciznih klasifikacija, potrebno uvesti kategorije za TE	Al-Anbari i sar. (2015), Inengite i sar. (2015), Liu i sar., (2016)

2.9 Procena rizika po zdravlje ljudi

Teški elementi kao što su Pb, As, Cd, Co, Cr i Cu imaju negativan uticaj na zdravlje ljudi dok su pojedini kao što su Cd, Cr, i Pb kancerogeni. Procena rizika po zdravlje ljudi predstavlja proračun prirode i verovatnoće negativnog uticaja po zdravlje ljudi koju zagađujuća supstance imaju trenutno ili će imati u budućnosti. U literaturi postoji više modela koji se koriste za procesu rizika, ali najčešće korišćen model za procenu rizika je razvijen strane od Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (engl. *US Environment Protection Agency*) (USEPA 1989, 1997, 2001).

Rizik po zdravlje ljudi predstavlja verovatnoću hemijske, fizičke, mikrobiološke opasnosti po zdravlje ljudi, pod određenim uslovima i za određeno vreme. Cilj procene rizika je da se obezbede potpune informacije o zagađenju životne sredine radi donošenja najboljih mogućih odluka o sprečavanju i smanjenju zagađenja. Procena rizika neophodna je za proizvode, procese, situacije i aktivnosti kada postoji mogućnost pojave rizika po zdravlje populacije. Takođe, procena rizika se može koristiti preventivno prilikom donošenja odluke o najbezbednijoj realizaciji određenog cilja na primer: dodaci novih aditiva u hranu ili dodatak određene hemikalije u vodu za piće, proširenje postojećih puteva i povećanje frekvencije saobraćaja. Procenu rizika ne bi trebalo uzimati u obzir u sledećim situacijama kada: nema dovoljno informacija i podataka, zdravstveni stručnjaci smatraju da ne postoji rizik po zdravlje ljudi, postoje dokumentovani dokazi da je određeno mesto zagađeno i da je prekasno da se bilo koja radnja preduzme (USEPA, 2011).

Procena rizika uglavnom obuhvata definisane grupe ili populacije, a identifikacija lokacija i puteva kojima oni mogu biti izloženi sastavni je deo svake procene rizika. Uglavnom se procenjuje pojedinačan rizik za jednu osobu sa pretpostavljenim karakteristikama za različito trajanje izloženosti nekom kontaminentu. Osoba za koju se rizik procenjuje ima karakteristike prosečne osobe u populaciji, ali je veoma teško objasniti razliku između „postoji rizik“ i „ja sam u opasnosti“ jer je verovatnoća da će neko biti u opasnosti mala, a da će određeni pojedinac koji se razlikuje od većine populacije biti u opasnosti još manja. Stepem rizik se može opisati kvalitativno tj. korišćenjem kategorija rizika kao što su visok, srednji i nizak ili kvantitativno tj. numerički. Metode koje se danas koriste za procenu rizika ne omogućavaju tačne kvantitativne procene rizika za male nivoe

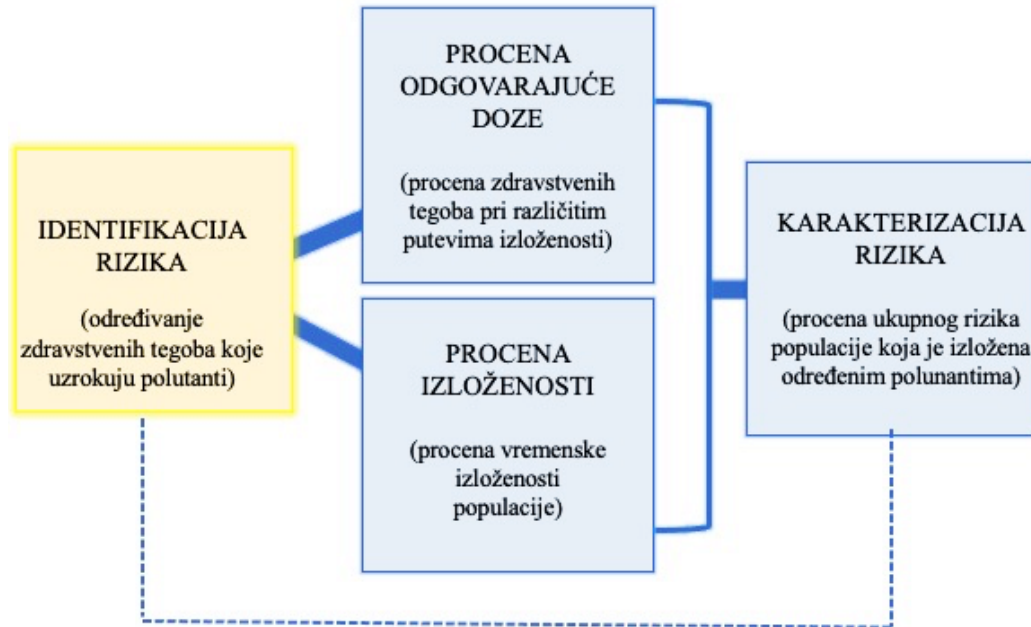
izloženosti opasnostima u životnoj sredini, dok numeričke vrednosti mogu lakše proceniti rizike (USEPA, 2003, 2008, 2011).

Postoje različiti modeli za procenu rizika, međutim svi su zasnovani na modelu koji je razvila Nacionalna Akademija za nauku Sjedinjenih američkih država 1983. godine u radu Procena rizika (USEPA, 1987). U tom dokumentu postavljene su osnove za savremene metode procene rizika (uključujući i kvantitativne metode) i prikazane su različite metode procene kancerogenih rizika u odnosu na nekancerogena zdravstvena dejstva. U periodu između 1980 i 200. godine uspostavljaju se novije metodologije koje se i danas menjaju u brojnim dokumentima i vodičima koji uključuju sledeća dokumenta:

- Procena rizika i upravljanje rizicima: vodič za donošenje odluka (USEPA, 1987);
- Nauka i odluke: unapređena procena rizika (USEPA, 1997);
- Vodič za procenu kancerogenog rizika (US EPA 2008); i
- Faktori za proračun izloženosti sa novijom verzijom koja je objavljena 2009 godine (US EPA 1997).

Istorijski razvoj procene rizika doveo je do toga da je proces kategorisan u četiri različite faze (slika 21), koji započinje procesom planiranja.

Proces planiranja odvojen je od ostale četiri faze, a uključuje menadžere koji procenjuju rizik i sve zainteresovane. Oni treba da identifikuju ciljeve upravljanja rizikom, delove životne sredine koje treba istraživati, obim i kompleksnost istraživanja, kao i očekivane rezultate. Prva faza protokola preporučenog od strane Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država, slika 21, podrazumeva **identifikaciju potencijalnog rizika** po zdravlje populacije. U ovoj fazi ispituje se sposobnost zagađujuće supstance da izazove negativne efekte po zdravlje ljudi i životinja (USEPA 1997). Identifikacija rizika predstavlja kvalitativan parametar zasnovan na vrsti i kvalitetu podataka (npr. genetska toksičnost, farmakokinetika, itd.). U fazi identifikacije opasnosti koriste se: podaci o uticaju na životinje (obično se procenjuju toksikološke metode), podaci o uticaju na ljude (obično se procenjuje epidemiološkim metodama kada je određena grupa ljudi uključena ili toksikološkim metodama), i druge podatke (odnosno toksikološke podatke o strukturi i aktivnosti).



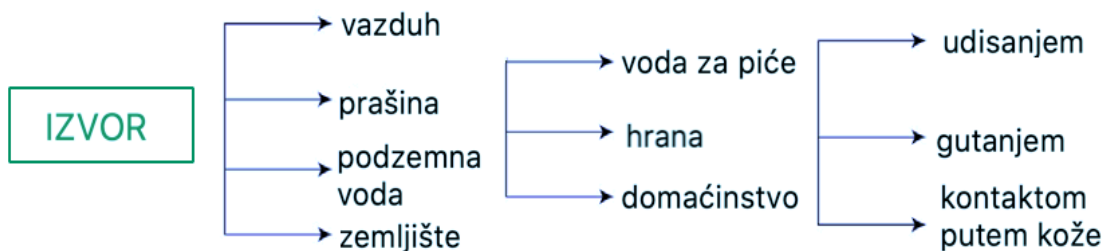
Slika 21. Faze u procesu procene rizika US EPA protokolom (Izvor: US EPA 1989)

Navedeni podaci se dugo skupljaju, a izvori podataka su studije iz epidemioloških registra koje uključuju podatke o bolestima koje izazivaju kancer. U slučaju zagađujućih supstanci ispituju se naučno dostupni podaci kako bi se ispitala veza između negativnih efekata po zdravlje i zagađujućih supstanci. Važne komponente za identifikaciju rizika uključuju mnogobrojne toksikološke i toksikodinamičke studije i analize. Realizacijom prve faze procene rizika omogućava se procena izloženosti i toksičnosti, kao i prepoznavanje, otkrivanje pretnje po zdravlje ljudi i odabir zagađujućih supstanci koje mogu negativno da utiču na zdravlje populacije. Ključni problemi ove faze su: priroda, relevantnost i pouzdanost studija i informacija koje se bave ljudima i životinjama, dostupnost informacija, kao i to da li je toksično dejstvo dobro shvaćeno. Druga faza procene rizika po zdravlje populacije je **procena odgovarajuće doze** koja opisuje kvantitativnu povezanost pojave negativnog dejstva po zdravlje ljudi izazvanog kontaktom sa zagađujućom supstancom. Za procenu vrednosti odgovarajuće doze potrebno je klasifikovati zagađujuće supstance i proceniti toksikološke vrednosti zagađujućih supstanci. Drugim rečima, procena odgovarajuće doze opisuje kako različiti nivoi izloženosti ljudi zagađujućim supstancama utiču na zdravlje ljudi. Za predviđanje

negativnih dejstava po zdravlje ljudi koriste se eksperimentalne doze na životinjama. Tačnu vrednosti odgovarajuće doze je teško utvrditi zbog prisustva apsorbcionih barijera unutar različitih organizama, pa se vrši ekstrapolacija podataka dobijenih na osnovu laboratorijskih ispitivanja. Utvrđivanje odnosa „doza- odgovor“ predstavlja osnovni element savremene procene rizika. Postoje detaljne studije o modelima koji nastaju iz ekstrapolacije podataka dobijenih na osnovu krive doza-odgovor jer one opisuje individualni rizik a koriste se za procenu rizika populacije (USEPA, 1989).

Treća faza, **procena izloženosti** se definiše kao kvantitativno određivanje dužine izloženosti populacije određenom zagađujućom supstancom, a kao polazne vrednosti koriste se vrednosti dobijene praćenjem stanja (monitoringom) životne sredine. Pod izloženosti smatra se kontakt ljudi sa zagađujućom supstancom u zavisnosti od koncentracije i vremena trajanja izloženosti. Procena izloženosti zahteva podatke o učestalosti, obimu, dužini trajanja izloženosti u prošlosti, sadašnjosti i budućnosti. U ovoj fazi neophodno je identifikovati izloženu populaciju kao i potencijalne puteve izloženosti. Za procenu nivoa izloženosti koriste se modeli predviđanja koji koriste podatke dobijene na osnovu praćenja prisustva zagađujućih supstanci u životnoj sredini. Dodatno, unosi pojedinih zagađujućih supstanci mogu se proceniti na osnovu različitijih scenarija, uključujući i “najgore moguće” (engl. *worst-case scenario*) (US EPA 1989). Kada određene zagađujuće supstance dospu u životnu sredinu neophodno je utvrditi njihovu „sudbinu“ i dalji transport. Utvrđeno je da postoji transport zagađujućih supstanci na velike udaljenosti od mesta emisije npr. ako se određeno zagađujuće jedinjenje ispusti u reku, onda se to jedinjenje može identifikovati duž celog toka reke ili ako dolazi do zagađenja zemljišta to jedinjenje se transportuje daleko od prvobitnog spiranjem sa površine zemljišta ili resuspenzijom čestične materije snagom vetra. „Sudbina“ supstanci u prirodi prati se proučavanjem hemijskih reakcija do kojih dolazi kao što su hidroliza ili fotoliza ili usled mikrobiološkog razlaganja zagađujućih supstanci. Takođe hemijski stabilna jedinjenja mogu ostati u životnoj sredini duže vremena. Međutim, ono što se zapravo dešava zavisiće od karakteristika sredine u koje se zagađujuća supstanca emituje kao i od fizičko-hemijskih osobina same supstance. Stoga, je veoma bitno odrediti puteve izloženosti. Putevi izloženosti su procesi koji uzimaju u obzir sudbinu zagađujućih supstanci od momenta emisije u životnu sredinu do puta na kom ljudi mogu biti izloženi. Putevi izloženosti mogu

biti direktni (kada zagađujuće supstance kontaminiraju hranu i usled konzumiranja takve hrane ljudi postaju direktno izloženi) i indirektni (emisija zagađujuće supstance na određenoj udaljenosti od početne tačke emisije). Putevi izloženosti su često veoma očigledni, ali mogu postojati i situacije u kojima je izloženost manje očigledna na primer kretanje zagađenih podzemnih voda ili kretanje lako-isparljivih zagađujućih supstanci, stoga prilikom procene puteva izloženosti treba uzeti u obzir sve puteve. Šematski prikaz puteva izloženosti i njihova međusobna povezanost prikazana je na slici 22 (USEPA; 1997).



Slika 22. Šematski prikaz puteva izloženosti (Izvor: USEPA, 2003)

Karakterizacija rizika, kao četvrta faza u proceni rizika predstavlja definisanje prirode i obima rizika, koji je razumljiv za javnost. U četvrtoj fazi, podaci dobijeni u prethodne tri faze se integrišu da bi se dobili podaci o nivoima rizika koji: objedinjuju informacije dobijene identifikacijom rizika, procenom odgovarajuće doze, kao i procenom izloženosti; razmatraju zagađujuće supstance od potencijalnog značaja za zagađenje i kvantifikuju se rizici. Nakon toga se identifikuju doprinosi ukupnom riziku svih relevantnih puteva izloženosti, opisuju se rizici pojedinaca i stanovništva u kontekstu obima i potencijalnih štetnih dejstava po zdravlje ljudi; daje se ocena ukupnog rizika i konačne ključne informacije predstavljaju se menadžerima koji se bave upravljanjem i zaštitom životne sredine. Primarni cilj karakterizacije rizika je zaštita zdravlja ljudi. Karakterizacija rizika treba da predstavlja rezime ključnih pitanja i zaključaka svih koraka procene rizike, kao i opisa prirode i verovatnoće negativnih efekata po zdravlje ljudi (USEPA, 2003).

Dodatno, procena rizika nije u potpunosti precizna iako naučnici širom sveta mogu eksperimentalno proceniti rizik po zdravlje ljudi, u realnim uslovima procena rizika je veoma teška i često može da dovede u zabludu. Po svojoj prirodi procene rizika ne mogu

biti u potpunosti tačne. Naime, osnovni problem proračuna rizika po zdravlje ljudi je nedovoljno informacija o stvarnoj izloženosti i načinu kako stvarno zagađujuće supstance deluju na ćelije živih organizama. Procena izloženosti se često zasniva na korišćenju računarskih modela jer se količine zagađujućih supstanci koje dospevaju do ljudi iz izvora zagađenja ne mogu se lako odrediti. Procena doze izloženosti često se zasniva na pretpostavkama o negativnom uticaju zagađujućih supstanci, koje su zasnovane na eksperimentima prilikom izlaganja životinja velikim dozama zagađujućih supstanci. Stoga, prilikom razmatranja rizika po zdravlje ljudi treba uzeti sve u obzir (USEPA, 2011). Svetska zdravstvena organizacija 2006. godine procenila je da oko jedne četvrtine ukupnih bolesti u svetu nastaje usled zagađenja životne sredine. Iz tog razloga veoma je važno proceniti rizik po zdravlje ljudi korišćenjem najbolje dostupnih naučnih metoda, kako bi se razvile odgovarajuće strategije upravljanja rizikom, te kako bi se rizici predvideli, sprečili i ublažili (US EPA, 1989). Tokom poslednje decenije, princip predostrožnosti i informisanje javnosti o potencijalnim rizicima doprinose prevenciji ozbiljnih zdravstvenih rizika i zauzima veoma važno mesto u svetu.

3. Eksperimentalni deo

3.1 Područje studije-izbor lokacija, veličina i način uzorkovanja

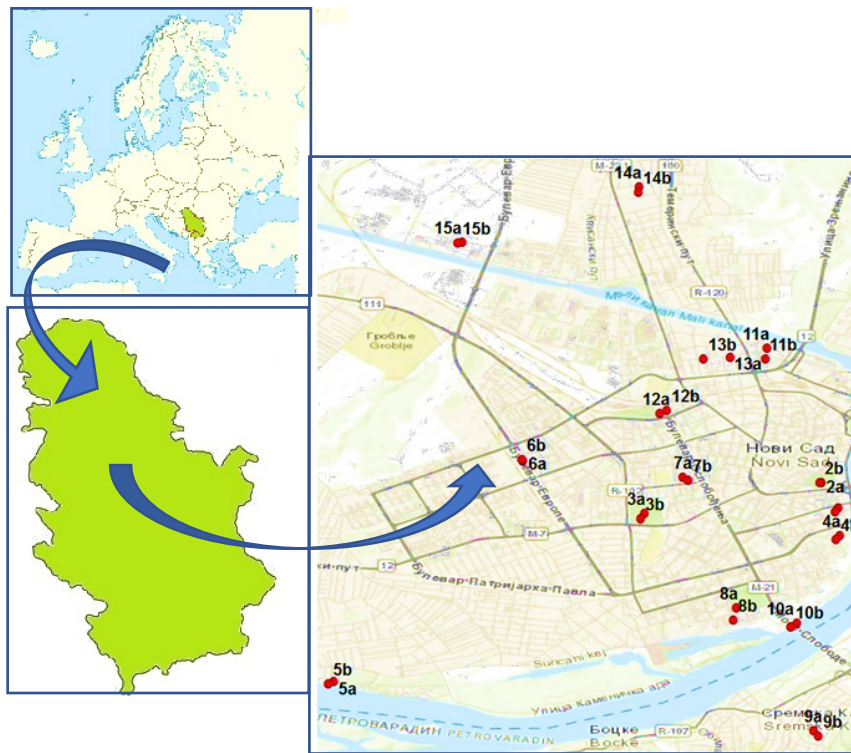
3.1.1 Gradsko zemljište i ulična prašina

Grad Novi Sad prostire se na površini od 129.4 km², pripada Autonomnoj Pokrajini Vojvodini i nalazi se na severu Srbije sa umereno kontinentalnom klimom. Grad prema popisu stanovništva iz 2011. godine ima 319484 stanovnika (Republički zavod za statistiku) i spada u gradove sa brzim rastom. Nalazi na obali reke Dunav i jedan je od najvažnijih ekonomski centara u Srbiji, sa razvijenom prehrambenom i hemijskom industrijom. Stalni porast broja stanovništva i ubrzana gradnja stambenih zgrada doprinela je da porodične kuće koje su nekada bile dominantne u gradu, budu zamenjene višespratnim zgradama. Porast broja stanovnika praćen je stalnim porastom broja automobila što direktno utiče na životnu sredinu, odnosno na kvaliteta zemljišta i vazduha u gradu (Škrbić i sar., 2018).

Sto dvadeset uzoraka ulične prašine i površinskog zemljišta uzeto je sa 15 različitih lokacija širom grada tokom leta (jul, 2014. godine) i zime (mart, 2015. godine), slika 23. Jul mesec odabran je za uzimanje uzoraka kao mesec sa najvišim prosečnim temperaturama, dok je mart mesec odabran jer tokom januara zbog niskih temperatura i obilnih padavina nije bilo moguće uzimanje uzoraka. Lokacije koje su odabrane za uzorkovanje grupisane su u četiri zone: „zona rekreacije“ (parkovi, gradska šetališta pored reke Dunav), „stambena zona“, „škole“ i „industrijska zona“, sa kojih je uzet različit broj pojedinačnih uzoraka u zavisnosti od veličine zone. Odabir lokacija na kojima su uzorci uzeti izvršen je u cilju ispitivanja uticaja prisustva zagađujućih supstanci na ljudsko zdravlje. Uzorci su sakupljeni sa 15 lokacija: osnovne i srednje škole („Đorđe Natošević“ (uzorak br. 1); „Policijska akademija“ (uzorak br. 9); „Pavle Savić“ (uzorak br. 13); „Dušan Radović“ (uzorak br. 14)), zone rekreacije („Dunavski park“ (uzorak br. 2); „Futoški park“ (uzorak br. 3); zelena površina kod zgrade Rektorata Univerziteta u Novom Sadu (uzorak br. 4); vikend naselje „Kamenjar“ (uzorak br. 5); park „Liman“ (uzorak br. 8); gradska plaža „Štrand“ (uzorak br. 10)), stambene zone (Bulevar „Evrope“ (uzorak br.

6); površina oko Srpske pravoslavne crkve na „Novom naselju“ (uzorak br. 7); autobuska stanica okružena višespratnicama (uzorak br. 12)); i industrijske delove grada (industrijska zona „Tempo“ (uzorak br. 11); industrijska zona „Sever“ (uzorak br. 15)).

Na svakoj lokaciji uzeto je 5 pojedinačnih uzoraka površinskog zemljišta (0-10cm) i ulične prašine, koji su kasnije izmešani kako bi se dobio kompozitni uzorak, reprezentativan za svaku lokaciju. Uzorci gradskog zemljišta sa odabranih lokacija, uzeti su pomoću plastične kašike dok su uzorci ulične prašine uzeti pomoću metlice od prirodnog materijala. Mesta uzorkovanja bila su podeljena na polja, a svako polje obuhvatalo je površinu od 1m². Prilikom uzorkovanja prašine, posebna pažnja bila je usmerena na sprečavanju gubitka najfiniji čestica prašine. Nakon uzorkovanja, uzorci su prebačeni u plastične kese, odneti u laboratoriju radi analize, a do početka analize čuvani su u frižideru.



Slika 23. Lokacije uzorkovanja gradskog zemljišta i prašine na području grada Novog Sada

Sa svih petnaest lokacija, tokom letnjeg i zimskog perioda uzorkovanja, uzorci zemljišta i prašine uzeti su uz put (označeni sa „a“) i dalje od puta (označeni sa „b“), na

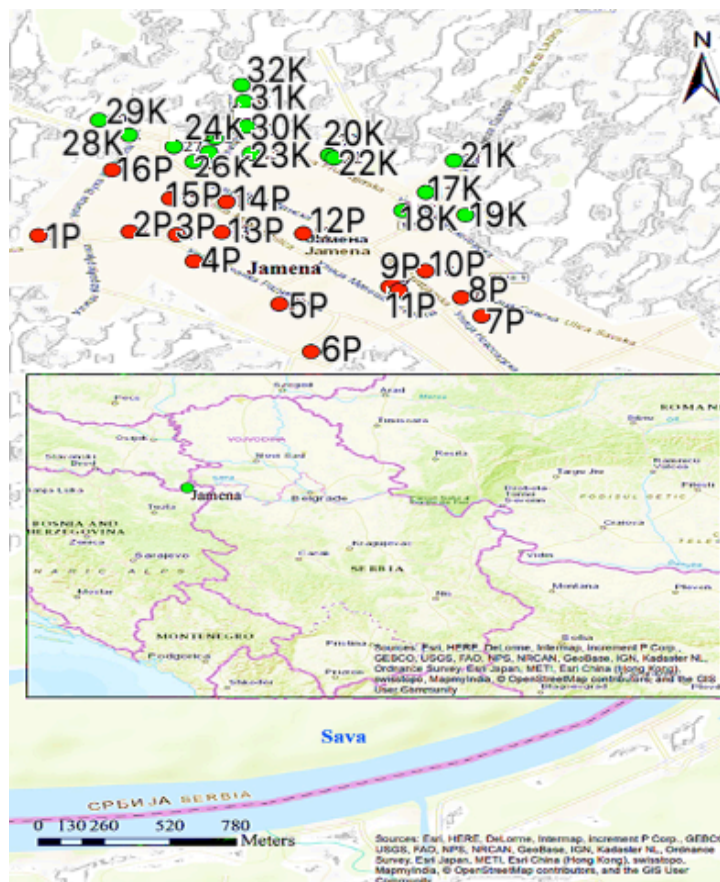
primer, iz unutrašnjosti školskog dvorišta. Ovakav način uzorkovanje odabran je kako bi se omogućila procena direktnog uticaja saobraćaja na prisustvo teških elemenata u uzorcima zemljišta i ulične prašine (Škrbić i sar., 2018).

3.1.2 Uzorkovanje poljoprivrednog zemljište za analizu teških elemenata

Uzorci poljoprivrednog zemljišta uzorkovani su oktobra 2018. godine. Trideset i dva uzorka poljoprivrednog zemljišta (0-30 cm) uzeti su u selu Jamena, opština Šid, slika 24. Jamena se nalazi u Sremskom okrugu, na tromeđi Hrvatske, Republike Srpske i Srbije i ima oko 1000 stanovnika koji se uglavnom bave poljoprivrednom proizvodnjom. Za uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta Jamena je bila odabrana jer je maja 2014. godine bila pogođena poplavama izlivanjem reke Save. Reka Sava poplavila je selo i okolna poljoprivredna dobra. Dodatno, uzorci poljoprivrednog zemljišta odabrani su za istraživanja jer je poznato da hidrološki uslovi kao što su: dužina trajanja poplava, nivo podzemnih voda i drugi, utiču na migraciju, mobilnost i transformaciju teških elementa u zemljištu (Škrbić i sar., 2020).

Uzorci poljoprivrednog zemljišta su klasifikovani kao: plavljeni (uzorci br. **1P-16P**) i kontrolni (uzorci sakupljeni sa neplavljenog poljoprivrednog zemljišta, (uzorci br. **17K-32K**). Svaki kompozitni uzorak sa odabranih lokacija, dobijen je mešanje 10 pojedinačnih uzoraka, sakupljenih proizvoljno sa površine 100x100 m.

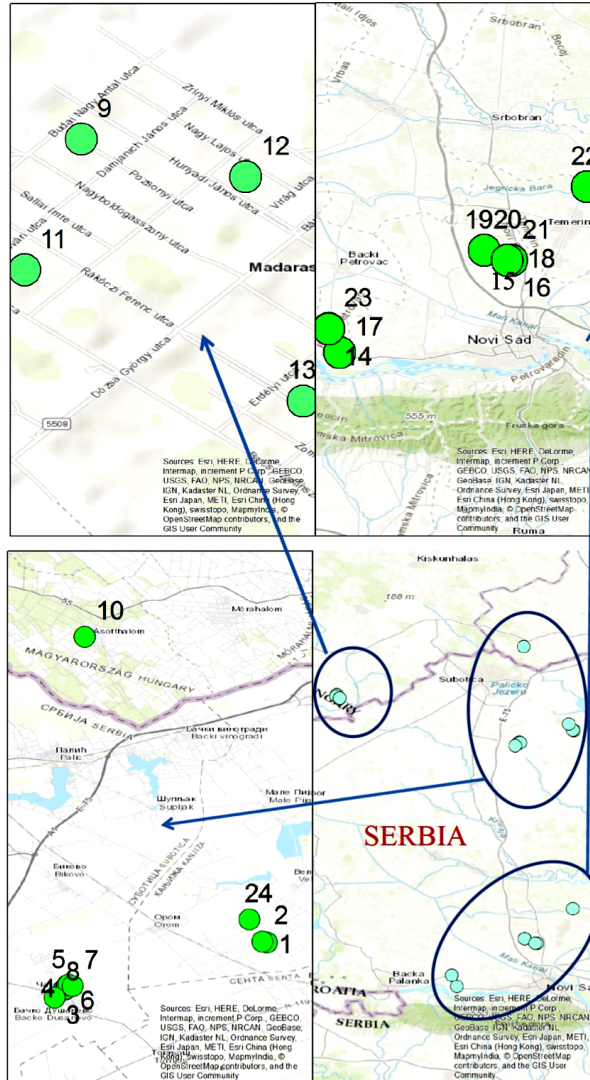
Uzroci su uzeti pomoću plastičnog ašova, prebačeni u plastične kese i transportovani do laboratorije. Sa svake lokacije uzorkovano je po 3 kg uzoraka.



Slika 24. Mapa lokacija na području Jamene na kojima su uzeti uzorci poljoprivrednog zemljišta

3.1.3 Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta za analizu novootkrivenih jedinjenja

Dvadeset četiri uzorka poljoprivrednog zemljišta (dubine 0-30 cm) za analizu novootkrivenih jedinjenja uzeti su avgusta 2019. godine iz osam različitih sela: Totovo selo (uzorci **1**, **2** i **24**), Čantavir (uzorci **3-8**), Madaras (uzorci **9**, **11-13**), Gložan (uzorci **14** i **15**), Čenej (uzorci **16-21**, **23**), Temerin (uzorak **22**) i Ásotthalom (uzorak **10**), slika 25. Pet kompozitnih uzoraka odnosno uzorci 9-13 uzeti su u pograničnog regiji između Srbije i Mađarske. Odabir lokacija za uzimanje uzoraka izabran je da pokrije najveće površine obradivog zemljišta koje se koriste za konvencionalnu i organsku proizvodnju povrća kao što su paprika, šargarepa, paradajz i krompir.



Slika 25. Mapa uzimanja uzoraka poljoprivrednog zemljišta za analizu novootkrivenih jedinjenja

Uzorci poljoprivrednog zemljišta svrstani su u dve grupe u zavisnosti od tipa poljoprivredne proizvodnje na „konvencionalne“ uzorke (uzorci br. **1-13** i **24**) i „organske“ uzorke (uzorci br. **14-23**). Svaki kompozitni uzorak se sastojao od 10 pojedinačnih uzoraka sakupljenih pomoću ašova. Potom su uzorci pomešani i promešani da bi se dobio reprezentativan kompozitni uzorak.

3.1.4 Uzorkovanje otpadne i površinske vode za analizu perfluorovanih jedinjenja

U cilju analize perfluorovanih jedinjenja sakupljeno 20 uzoraka otpadne i površinske vode reke Dunav tokom novembra i početkom decembar 2014. godine. Mesto ispuštanja otpadnih voda nalazi se na obali toka reke Dunav između Novog Sada i Beograda na kom se ispuštaju otpadne vode iz Indije, Stare Pazove, Nove Pazove i Batajnica sa ukupno 150000 stanovnika, kao i iz okolnih sela bez prethodnog predtretmana otpadnih voda, slika 26. Dodatno, prilikom uzorkovanja, sakupljeno je i 12 kompozitnih uzoraka površinske vode reke Dunav (uzvodno (U) n=6 i nizvodno (D) n=6) od mesta ispuštanja otpadnih voda. Učestalost uzorkovanja, kao i oznake uzoraka date su u Tabeli 8.



Slika 26. Mapa uzimanja uzoraka otpadne vode za analizu perfluorovanih jedinjenja

Površinska voda uzorkovana je iz čamca pomoću polietilenskih boca od 1l, koja je prethodno isprana metanolom i vodom visokog stepena čistoće. Nakon uzimanja uzoraka, vode sa uzorcima čuvane u kutiji za led, transportovane do laboratorije i odmah pripremljene za analizu.

Tabela 8. Učestalost uzimanja uzoraka otpadne i površinske vode

Datum	Broj uzoraka	Oznaka uzorka (datum + U/D)*
12-nov	3	12.11.3.-U*, 12.11.3.-D*, 12.11.14.-WW
20-nov	2	20.11.5-U, 20.11.5-D
21-nov	3	21.11.6-U, 21.11.6-D, 21.11.14-WW
25-nov	2	25.11.8-U, 25.11.8-D
26-nov	1	26.11.14.-WW
27-nov	3	27.11.10-U, 27.11.10-D, 27.11.14-WW
28-nov	1	28.11.14.-WW
29-nov	3	29.11.12-U, 29.11.12-D, 29.11.14-WW
30-nov	1	30.11.14.-WW
1-dec	1	01.12.14.-WW

*U -uzvodno, D - nizvodno, WW – otpadna voda

3.2 Reagensi korišćeni za analize

Reagensi korišćeni za istraživanja prikazani su u Tabeli 9. Svi korišćeni reagensi bili su visokog stepena čistoće. Za analizu teških elemenata u uzorcima gradskog, poljoprivrednog zemljišta i ulična prašina korišćena je 60% azotna kiselina (ccHNO_3) (J.T. Baker, Pensilvanija, SAD) i vodonik peroksid (J.T. Baker, Pensilvanija, SAD). Laboratorijski pribor korišćen za istraživanja najpre je opran deterdžetom i česmenskom vodom, zatim je ispran sa dejonizovanom i na kraju vodom visokog stepena čistoće tzv. Milli-Q vodom (Milli-Q, Simplicity, Millipore, Francuska), električne provodljivosti 18,2 M Ω cm i stepena čistoće 1. Za sekvencijalnu ekstrakcionu proceduru korišćene su sledeće

hemikalije analitičke čistoće (p.a.). Dodatno, za analizu novootkrivenih jedinjenja korišćeni su reagensi visokog stepena čistoće (npr. za analizu pesticida).

Tabela 9. Reagensi korišćeni za istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji

Reagens	Namena	Proizvođač
Rastvori Pb, As, Cd, Co, Cr, Cu i Ni (1000 g/mL)	standardni rastvori	Cpachem
azotna kiselina (ccHNO ₃ 69%)	kiselina	Fisher Chemical
vodonik peroksid	sredstvo za digestiju	Fisher Chemical
hidroksilamin-hidrohlorid	sredstvo za ekstrakciju	Sigma-Aldrich
sirćetna kiselina	sredstvo za ekstrakciju	
amonijum acetat	sredstvo za ekstrakciju	
n-heksan	rastvarač	Fisher Chemical
silika gel	materijal	CarloErba
aluminijum oksid	materijal	Sigma-Aldrich
dijatomejska zemlja	materijal	Thermo Scientific
metilen-hlorid	rastvarač	Fisher Chemical
metanol	rastvarač	J.T. Baker
amonijum acetat	so	J.T. Baker
PFBS, PFOS, PFBA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoA, and PFOSA	standardni rastvori	Chiron AS

Za analizu novootkrivenih jedinjenja korišćena je modalna smesa različitih jedinjenja koja je proizvedena od strane Sigma-Aldrich (St. Louis, Sjedinjenje Američke Države). Sa druge strane za analizu PFC jedinjenja, korišćeni su surogat i interni standardi proizvedeni od strane Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada).

3.3 Metode pripreme uzoraka za analizu sadržaja teških elemenata i novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja

Pre pripreme uzoraka za odgovarajuću instrumentalnu analizu, uzorci su u laboratoriji pripremljeni na sledeći način (Škrbić i sar., 2016; 2018):

- uklonjene su razne primese kao što su trava, korenje biljaka, kamenje, opušci, mehaničke nečistoće, insekti, gliste, itd.;
- izvršena je homogenizacija uzoraka;
- uzorci su prosejani kroz sito sa otvorima od 2 mm;
- uzorci su sušeni na vazduhu i
- čuvani do analize na temperaturi od 4°C.

3.3.1 Ulična prašina, gradsko i poljoprivredno zemljište

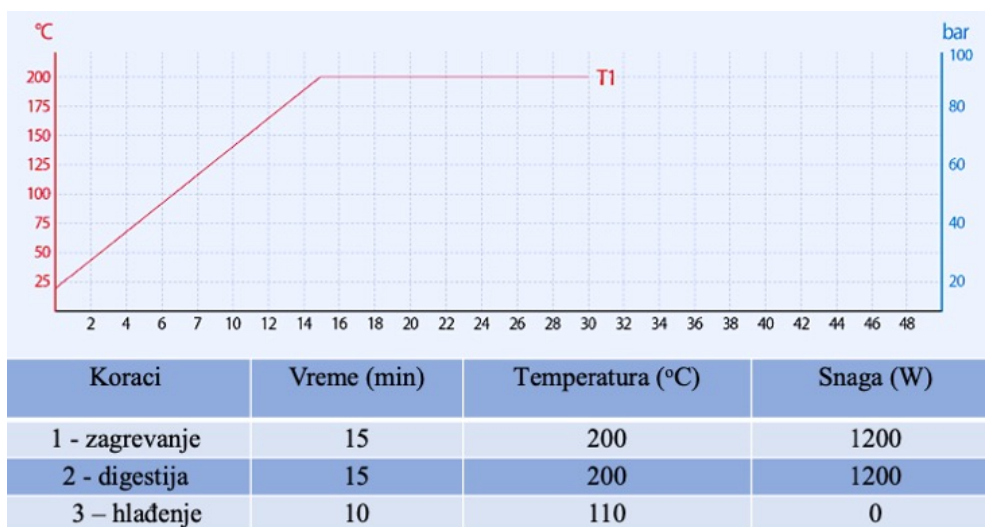
Radi pripreme uzoraka za analizu teških elemenata, odmereno je 0,5 g uzoraka ulične prašine, gradskog i poljoprivrednog zemljišta korišćenjem analitičke vage u odgovarajućim teflonskim kivetama, koje su deo automatizovanog mikrotalasnog sistema za digestiju uzoraka, slika 27. Postupkom mokre digestije u zatvorenom sistemu pomoću mikrotalasne peći, Ethos One, Milestone izvršena je oksidacija organske materije.

U svaku kivetu dodato je 7 ml koncentrovane azotne kiseline, cHNO_3 (69%) i 1 ml vodonik peroksida (30%). Zbog oslobađanja ugljen-dioksida prilikom digestije, unutar kivete se povećava pritisak, pa je neophodno koristiti preporučeni temperaturni i operativni program od strane proizvođača. Za digestiju uzoraka za ovu vrstu matriksa korišćen je program predstavljen na slici 28. Po završetku programa digestije, kivete su ohlađene, a sadržaj iz njih je profiltriran kroz filter papir Whatman br.1 i kvantitativno prenet u normalne sudove, gde je razblažen vodom visokog stepena čistoće (električne otpornost 18,2 M Ω cm i stepena čistoće I) do 25 ml (Škrbić i sar., 2018). Tako dobijen vodeni rastvor prebačen je u plastične posude sa čepom (100 mL) u kojima je čuvan do analize.



Slika 27. Postupak pripreme uzoraka za analizu teških elemenata metodom mokre digestije

Svaki uzorka za digestiju pripremljen je u tri ponavljanja, a pri svakom ciklusu digestije, tri kivete sadržale su smešu ccHNO_3 i vodonik peroksida (H_2O_2) kao slepe probe, radi utvrđivanja prisustva TE u hemikalijama i laboratorijskoj opremi (Škrbić i sar., 2018).



Slika 28. Parametri za digestije korišćeni za pripremu uzoraka za analizu teških elemenata (Izvor: Milestone, 2012)

3.3.2 Metode pripreme uzoraka za analizu teških elemenata procedurom sekvencijalne ekstrakcije

Za pripremu uzoraka poljoprivrednog zemljišta u cilju sekvencijale ekstrakcione analize korišćena je modifikovana Nannoni i sar. (2011) metoda. Ova metoda sastoji se od 5 koraka koja uključuje ekstrakciju sledećih frakcija TE (Tabela 10): frakciju TE rastvorljivu u vodi (F_{ras}); frakciju rastvorljivu u kiseloj sredini (F_{kr}); reduktabilnu (F_{red}); oksidabilnu (F_{oks}) i rezidualnu (F_{rez}) (Škrbić i sar., 2020).

U sekvencijalnoj ekstrakcionoj proceduri u **prvom koraku** izdvaja se najmobilnija frakcija sa TE. U ovom koraku ekstrahuju se slabo adsorbovani elementi koji se desorbuju usled slabih elektrostatičkih interakcija sa matriksom uzorka. Za ekstrakciju najmobilnije frakcije odmeren je 1g uzorka poljoprivrednog zemljišta i 2 ml vode visokog stepena čistoće (Nannoni i sar., 2011; Boussem i sar., 2013). Ova faza sekvencijalne analize je od velikog značaja jer se ona može odvijati u prirodnim uslovima usled najmanje promene pH vrednosti zemljišta ili usled promene jonske jačine (Barać, 2017). U **drugom koraku** sekvencijalne ekstrakcije, vrši se ekstrakcija TE vezanih za karbonatne minerale u zakišeljenoj sredini. Oslobođanje elemenata se u ovoj fazi postiže pri pH oko 5, a reagensi koji se koristi u ovoj fazi su sirćetna kiselina i voda. Elementi koji su izdvojeni u prve dve faze sekvencijalne ekstrakcije smatraju se potencijalno biodostupnim. U cilju analize reduktabilne frakcije u **trećem koraku** korišćen je 1M hidroksilamin-hlorhidrat u hlorovodoničnoj kiselini (NH_2OH u HCl). Spomenuti reagens omogućava raskidanje veza između elemenata vezanih za amorfne okside gvožđa (Barać, 2017). U **četvrtom koraku** sekvencijalne ekstrakcije kao ekstrakciono sredstvo korišćen je vodonik peroksid u kombinaciji sa amonijum-acetatom u cilju ekstrakcije frakcije TE vezanih hidrokside gvožđa. U površinskim slojevima zemljišta oksidabilna frakcije je najmanja mobilna (Barać, 2017).

Rezidualna frakcija je najmanje mobilna jer se u njoj nalaze silikatni i oksidni minerali, te se ova frakcija ne smatra kao biodostupna. Kao reagensi za ovu frakciju korišćeni su cHNO_3 u kombinaciji sa HCl , HF i HClO_4 .

Tabela 10. Sekvencijalna ekstrakciona procedura

Korak	Frakcija	Reagensi	Masa zemljišta (g) : zapremina reagensa (mL)	Vreme ekstrakcije (h)	Procedura
1	rastvorljiva	voda visokog stepena čistoće	1:2	1	mućkanje na 25°C
2	kiselo rastvorljiva	CH ₃ COOH i H ₂ O	1:40	16	mućkanje na 25°C
3	reduktabilna	NH ₂ OH+HCl	1:40	16	mućkanje na 25°C
4	oksidabilna	H ₂ O ₂ + CH ₃ COONH ₄	1:50	2, 16	zagrevanje na 85°C i mućkanje na 25°C
5	rezidualna	HNO ₃ +HCl+ HF+HClO ₄	1:30	0,5	kisela mikrotalasna digestija

3.3.3 Metode pripreme uzoraka poljoprivrednog zemljišta za analizu novootkrivenih jedinjenja

Za pripremu uzoraka poljoprivrednog zemljišta uzetih u cilju analize novootkrivenih jedinjenja korišćena je ubrzana ekstrakcija pod povišenim pritiskom i temperaturom (engl. *Accelerated Solvent Extraction (ASE)*). Ubrzana ekstrakcija pod povišenim pritiskom i temperaturom brzo ekstrahuje jedinjenja od interesa iz uzoraka u čvrstom stanju sa malim utrošcima rastvarača. Ovaj način ekstrakcije smanjuje vreme potrebno za pripremu uzorka, količinu utrošenog rastvarača i potpuno je automatizovana u poređenju sa tradicionalnim tehnikama ekstrakcije kao što su Sokshlet ili ultrazvučna ekstrakcija.

U okviru ove doktorske disertacije za ubrzanu ekstrakciju pod povišenim pritiskom i temperaturom korišćen je automatski ekstraktor ASE 350 (Dionex, Thermo Fisher Scientific). Za pripremu uzoraka korišćena je modifikovana metoda Zhang i sar. (2018)

(Škrbić i sar. 2021). Metoda se zasniva na istovremenoj ekstrakciji uzoraka pod povišenim pritiskom i temperaturom uz istovremeno prečišćavanje uzoraka u ćeliji (tzv. *in cell clean up*). Za ASE ekstrakciju korišćene su ćelije od nerđajućeg čelika zapremine 33 ml. Na dno ćelije postavljen je celulozni filter, potom je izmereno 3 g aluminijum oksid i postavljen je drugi celulozni filter, nakon toga je izmereno 2 g silika gela, te je stavljen i treći filter. Na kraju, odmereno je 5 g uzorka i 2 g dijatomejske zemlje u čašu od 100 ml koji su kvantitativno preneti u ćelije. Za potrebe ubrzane ekstrakcije pod povišenim pritiskom i temperaturom korišćeni su aktivni silika gel i aluminijum oksid koji su prethodno žareni u peći na temperaturi od 350 (4 h). Za optimizaciju ekstrakcione metode ispitane su temperature od 70 do 100 i različiti različiti sastavi smesa rastvarača npr. heksan i aceton u odnosu 1:1, kao i heksan:dihlormetan u odnosu 1:1. Prilikom razvoja metode u cilju postizanja visoke efikasnosti ekstrakcije novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja korišćena je smesa jedinjenja (modelna smesa) koja je dodavana uzorcima zemljišta (engl. *spike*) u koncentraciji relevantnoj za uzorke životne sredine. Metoda sa najboljim validacionim parametrima (pre svega efikasnost ekstrakcije) odabrana je za pripremu realnih uzoraka na analizu novootkrivenih jedinjenja. Bezbojni ekstrakti dobijeni su u dvostepenom ciklusu ASE ekstrakcije pri pritisku od 1500 psi (oko 100 bara) i temperaturi 100 °C sa rastvaračima heksan i dihlormetan u odnosu 1:1 sa statičkim vremenom ekstrakcije od 10 minuta. Dodatno, nakon drugog ciklusa ekstrakcije kroz ekstrakcionu ćeliju 80 sekundi je produvan azot, nakon čega je dobijeni ekstrakt uparen na rotacionom vakuum uparivaču do 3ml. Konačno, ekstrakt (uparen na rotacionom vakuum uparivaču) kvantitativno je prenet u vial i uparen je u struji azota do 1 ml (Škrbić i sar., 2021).

3.3.4 Metode pripreme uzoraka otpadne i površinske voda za perfluorovanih jedinjenja

Tokom analize PFC jedinjenja, kao i tokom uzorkovanja i čuvanja uzoraka otpadne i površinske vode izbegavano je korišćenje teflonskih materijala, kao što su čepovi obloženi teflonom ili bilo koji fluoropolimerni materijal kako bi se sprečila dodatna kontaminacija uzoraka. Metoda pripreme i analize uzoraka razvijena je od strane Duong i sar., (2015) koja je za potrebe ovog istraživanja re-validovana postupkom unutrašnje (engl.

in-house) validacije. Uzorci otpadne i površinske vode filtrirani su kroz filtere od staklenih vlakana (0.45 μm prečnika pora) koji su prethodno kondicionirani propuštanjem 10 ml metanola i 10ml vode visokog stepena čistoće. Pre filtracije uzorci su „obogaćeni“ sa 10 ng/l surogat standarda². Svi uzorci ekstrahovani su ekstrakcijom na čvrstoj fazi i korišćenjem Oasis HLB kartridža, koji su prethodno kondicionirani propuštanjem 5 ml metanola i 10 ml vode visokog stepena čistoće (otpornosti 18 M Ω cm), protokom od 10 ml/min. Uzorci su propuštani kroz SPE kartridže protokom od 10 ml/min. Potom su kartridži isprani sa 3 ml vode visokog stepena čistoće pri protoku od 10 ml/min. Eluiranje jedinjenja od interesa izvršeno je sa 5 ml metanola pri protoku od 3 ml/min. Uparavanje ekstrakta do konačne zapremine od 500 μL izvedeno je na temperaturi od 35°C u blagoj struji azota. Tako pripremljenim ekstraktima dodat je interni standard³ u koncentraciji od 2 ng/mL kvantitativnim prenošenjem 20 μL osnovnog internog rastvora standarda (50 $\mu\text{g/mL}$) u 500 μL konačnog ekstrakta (Buljovčić i sar., 2022).

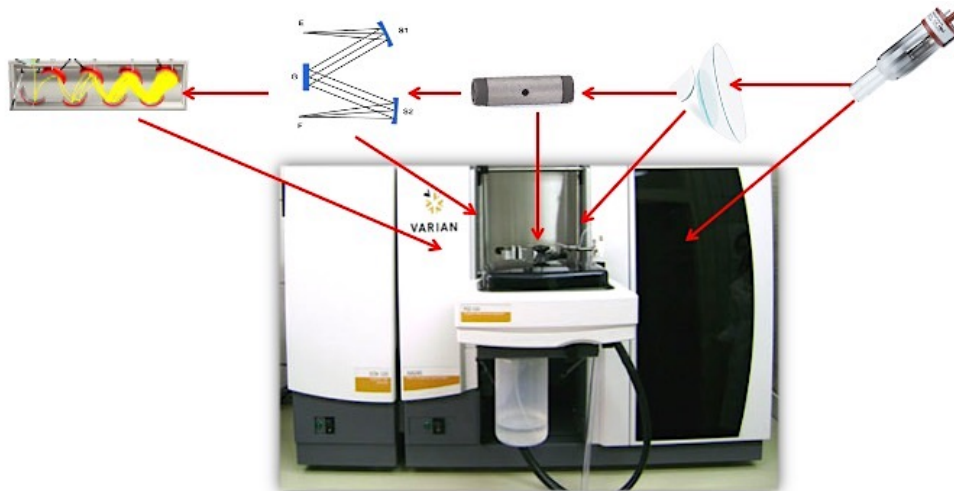
3.4 Instrumentalne analize

3.4.1 Određivanje ukupnog sadržaja teških elemenata u uličnoj prašini, gradskom i poljoprivrednom zemljištu

Koncentracije TE u gradskom i poljoprivrednom zemljištu, kao i u uličnoj prašini određene su na atomskom apsorpcionom spektrometru sa grafitnom kivetom (engl. *Graphite furnace atomic absorption spectrometry*, GFAAS, Varian AA240/GTA120), slika 29. Za svaki ispitivani element, pripremljena je serija kalibracionih tačaka čiji opseg pokriva prisutne koncentracije TE u digestu. Softver instrumenta nudi mogućnost pripreme zadatih kalibracionih tačaka iz prethodno pripremljenog radnog rastvora (engl. *bulk concentration*). Radni rastvor je pripremljen u plastične normalne sudove zapremine 25 ml iz osnovnog rastvora TE (1000 mg/l) razblaživanjem vode visokog stepena čistoće uz dodatak 1 ml ccHNO_3 , a argon (Ar, 5,0) je korišćen kao inertni gas. Za ispitivane teške

² Surogat standardi predstavljaju jedinjenja koja se ne nalaze u ispitivanom uzorku, a koja se dodaju na početku analize u svaki ispitivani uzorak. Ova jedinjenja kompenzuju gubitke ispitivanog analita tokom svakog ispitivanja (Antić, 2021).

elemente As, Cu, Ni, Cd, Co, Pb i Cr korišćene su sledeće talasne dužine (nm): 193,7; 324,8; 232; 228,8; 240,7; 283,3; i 357,9.



Slika 29. Šematski prikaz osnovnih delova atomskog apsorpcionog spektrometra sa grafitnom kivetom (GFAAS, Varian AA240/GTA120)

Koncentracija ispitivanih TE određena je metodom spoljašnjeg standarda. Dobijene koncentracije TE korigovane su za slepu probu i vrednost efikasnosti metode (engl. *recovery*). Svaki uzorak je analiziran u dve paralele, a u delu „Rezultati i diskusija“, rezultati su iskazani kao srednje vrednosti dva ponavljanja. Dodatno, svaka frakcija uzoraka poljoprivrednog zemljišta dobijena nakon sekvencijalne ekstrakcije analizirana je na isti način kao i uzorci gradskog zemljišta i ulične prašine.

3.4.2 Određivanje novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u uzorcima poljoprivrednog zemljišta

Upareni ekstrakti nakon ASE ekstrakcije analizirani su na gasnom hromatografu sa masenim analizatorom Agilent 7890B/5977A MSD na HP-5MS koloni (30 m x 0,25 mm unutrašnjeg prečnika i 0,25 μ m debljine filma), slika 30. Kao gas nosač korišćen je helijum (He, 5,0), a temperaturni program analize bio je sledeći: inicijalna temperatura 70°C (2 min zadržavanje, temperaturna rampa), zagrevanje do 150°C brzinom 25°C/min, zagrevanje do 200°C brzinom 3°C/min, i na kraju zagrevanje do 300°C brzinom 10°C/min uz

temperaturnu rampu od 15 min na postignutoj temperature od 300°C. Temperatura injektora bila je 250°C. Injekciona zapremina ekstrakta uzorka iznosila je 3 µl (Škrbić i sar., 2021).



Slika 30. Gasni hromatograf sa masenim analizatorom Agilent 7890B/5977A MSD korišćen za analizu novootkrivenih jedinjenja

Jonizacija (tzv. „elektronskim bombardovanjem“) u jonskom izvoru vršena je elektronima energije od 70 eV. Nakon toga je izvršeno snimanje izabranih molekulskih masa (tj. odnosa m/z) nastalih jona. Temperatura jonizacionog izvora bila je 230°C, kvadrupola 150°C i transfer linije 280°C. Jedinjenja su bila identifikovana na osnovu faktora podudaranja (engl. *matching factor*) i Agilent G1672AA baze podataka. Ova baza sadrži 926 jedinjenja i u njoj se nalazi veliki broj pesticida koji su trenutno u upotrebi, zagađujućih jedinjenja sa hormonskom aktivnošću (engl. *endocrine disruptors*), njihovih metabolite, polihlorovani bifenili (PCB), policiklični aromatični ugljovodonici (PAH-ovi), usporivači gorenja i estri ftalne kiseline (Škrbić i sar., 2021). Jedinjenja su identifikovana poređenjem dobijenih masenih spektara sa NIST (engl. *National Institute of Standards and Technology*) bazom podataka pri čemu se stepen poklapanja masenog spektra jedinjenja detektovanog u uzorku sa masenim spektrom jedinjenja iz NIST baze iskazuje kroz tzv. faktor podudaranja (engl. *matching factor*).

3.4.3 *Određivanje perfluorovanih jedinjenja u uzorcima otpadnih i površinskih voda*

Koncentracije PFC jedinjenja u uzorcima otpadne i površinske vode određeni su ultra-pritisnim tečnim hromatografom (UHPLC) sa trostrukim kvadrupolnim masenim analizatorom (MS/MS) (Thermo Fisher Scientific, San Jose, United States). Za hromatografsko razdvajanje korišćena je kolona Hypersil GOLDTM (dužine 50 mm, unutrašnjeg prešnika 2.1 mm i prečnikom punjenja čestica 1.9 μm), dok je temperatura kolone bila 25 °C. Protok obe mobilne faze iznosio je 0,35 ml/min. Za analizu PFC korišćene su mobilna faza A je voda/sirćetna kiselina (99:1, v/v) sa 10mM amonijum acetate i mobilna faza B metanol/sirćetna kiselina (99:1, v/v) (Živančev, 2014). Gradijenti program korišćen za analizu bio je sledeći: 98% mobilne faze A i 2% mobilne faze B tokom 1minuta, zatim 80% mobilne faze A i 20% mobilne faze B tokom 4 minuta, 50% mobilne faze A i 50 % mobilne faze B tokom 3 minuta i 2% mobilne faze A i 98% mobilne faze B je održavan 2,5minuta. Na kraju, gradijenti vraćan je na početne uslove i održavan tokom 2,5 minura. Parametri jonskog izvora bili su sledeći: napon raspršivanja: 3,4 kV, temperatura isparivača: 350 °C, pritisak gasa u omotaču: 40 arbitarnih jedinica, pritisak pomoćnog gasa: 10 arbitarnih jedinica i temperatura kapilara: 270 °C (Živančev, 2014). Obrada dobijenih rezultata vršena je softwerom Xcalibur 2.1.0 (Thermo Fisher Scientific, USA).

3.5 *Validacija metode*

3.5.1 *Validacija metode za analizu teških elemenata u gradskom, poljoprivrednom zemljištu i uličnoj prašini*

Za validaciju metode u cilju analize teških elemenata određeni su sledeći parametri: linearnost, efikasnost (engl. *recovery*, %), ponovljivost izražena kao relativna standardna devijacija (RSD %), granica detekcije metode (GDM) i granica kvantifikacije metode (GKM). Za određivanje linearnosti prilikom analize za svaki određivani element postavljen je minimalni kriterijum koji mora da bude zadovoljen i on iznosi 0,995. Ostali parametri validacije metode dati su u Tabeli 11 (Škrbić i sar., 2018).

Tabela 11. Parametri validacije metode GFAAS za analizu teških u gradskom zemljištu i uličnoj prašini

Teški element	GDM (mg/kg)	GKM (mg/kg)	Efikasnost*		Srednja vrednost efikasnosti (%)	RSD (%)
			(%)			
			Nivo ^a	Nivo ^b		
As	0,025	0,075	72	75	74	3,6
Cd	0,012	0,025	75	75	75	7,0
Co	0,005	0,005	102	118	110	10
Cr	0,043	0,076	84	98	91	10
Cu	0,010	0,026	75	74	75	7,4
Ni	0,006	0,006	87	75	81	11
Pb	0,013	0,026	105	103	104	2,1

* efikasnost metode izražena je kao srednja vrednost četiri ponavljanja; ^a granica kvantifikacije metode; ^b efikasnost metode za koncentracije u kojima su TE najčešće prisutni u životnoj sredini.

Granice detekcije i kvantifikacije elemenata određene su analiziranjem deset slepih proba za svaki element po istoj proceduri pripreme i analize kao i za realne uzorke zemljišta i prašine. Granica detekcije predstavlja zbir srednjih vrednosti određenih koncentracija TE u deset uzoraka slepih proba za svaki analizirani element i njihove trostruke standardne devijacije. Slično, granici detekcije, granica kvantifikacije određena kao zbir srednjih vrednosti određenih koncentracija TE u deset uzoraka slepih proba i njihove desetstruke standardne devijacije. Efikasnost metode određena je obogaćivanjem uzoraka zemljišta i prašine u dva nivoa. Prvi nivo je odabran tako da odgovara granici kvantifikacije metode za svaki pojedinačan analizirani element. Drugi nivo obogaćenja odgovara srednjoj vrednosti koncentracija svakog elementa u uzorcima zemljište i ulične prašine. Ponovljivost metode izražena je kao %RSD (odnos standardne devijacije podeljene sa srednjom vrednošću i pomnožen sa 100) tri pojedinačna merenja obogaćenih uzoraka (za svaki nivo) svakog elementa (Škrbić i sar., 2018).

Uzorci ulične prašine obogaćeni su u sledeća dva nivoa: olovo (0,30 mg/kg; 66 mg/kg), arsen (0,07 mg/kg; 4,0 mg/kg); kadmijum (0,03 mg/kg; 0,47 mg/kg), nikl (0,005

mg/kg; 21 mg/kg), kobalt (0,005 mg/kg; 6,0 mg/kg), hrom (0,076 mg/kg; 36 mg/kg) i bakar (0.03 mg/kg; 50 mg/kg).

Uzorci zemljišta obogaćeni su u sledeća dva nivoa: olovo (15 mg/kg; 56 mg/kg), arsen (1 mg/kg; 5 mg/kg), kadmijum (0,1 mg/kg; 1,2 mg/kg), nikl (15 mg/kg; 40 mg/kg), kobalt (3 mg/kg; 15 mg/kg), hrom (7,5 mg/kg; 20 mg/kg) i bakar (30 mg/kg; 60 mg/kg) (Škrbić i sar., 2018).

3.5.2 Validacija metode za analizu novootkrivenih organski zagađujućih jedinjenja u poljoprivrednom zemljištu

Validacija metode za analizu novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u poljoprivrednom zemljištu izvršena je postupkom obogaćivanja prirodnog uzorka zemljišta modelnom smesom jedinjenja (Tabela 12) u koncentracionim nivoima relevantnim za analize novootkrivenih jedinjenja u uzorcima poljoprivrednog zemljišta. Modelna smesa odabrana je tako da obuhvati sve klase jedinjenja od interesa: pesticide u trenutnoj upotrebi (fungicida, herbicida i fungicida), estre ftalne kiseline, itd. Prilikom odabira krajnje metode pripreme uzoraka za analizu novootkrivenih jedinjenja pre svega kombinacije smese rastvarača, rezultati efikasnosti ekstrakcije smese modelnih jedinjenja imali su odlučujuću ulogu. Uslov koji je postavljen je da se za što veći broj jedinjenja iz modelnih smese dobije efikasnost ekstrakcije u opsegu od 60 do 120%. Pored utvrđivanja efikasnosti ekstrakcije ASE metode na modelnoj smesi jedinjenja utvrđeni su i ostali validacioni parametri i to: linearnost, ponovljivost izražena kao relativna standardna devijacija (RSD, %). Kao kriterijum prihvatljivosti linearnosti uzeta je vrednost koeficijenta determinacije (R^2) veća od 0,999 za kalibracione krive. Granice detekcije metode i granice kvantifikacije metode za modelnu smesu iznose 0,005mg/kg. Granice detekcije metode i granice kvantifikacije metode izračunate su uzimajući u obzir masu uzorka korišćenu za analizu zagađujućih organskih jedinjenja, faktor razblaženja i zapreminu krajnjeg ekstrakta. Granica kvantifikacije metode predstavlja najniži kalibracioni standard modelne smese korišćen za kvantifikaciju jedinjenja od interesa za koji je odnos signala i šuma bio veći od 10 za sva ispitivana jedinjenja. Granice detekcije metode predstavlja 3,33 puta manju vrednost od GKM što je u saglasnosti sa odnosom odziva koji daju ispitivana jedinjenja i šuma većim od 3.

Tabela 12. Parametri za validaciju metode za analizu novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja

Komponenta	CAS broj	m/z*	Efikasnost metode sa standardnom devijacijom		
			najniži nivo ^a	srednji nivo ^b	RSD ^a /RSD ^b
Anilin	62-53-3	93;92;66;65	75	82	5,6/7,8
2,6-dimetilanilin	87-62-7	121;106;91;77	68	73	6,1/5,1
2,4-dihlorfenol	120-83-2	162;126;98;63	82	85	8,4/6,1
3-hloranilin	108-42-9	127;92;65;63	69	72	4,3/5,8
4-hloranilin	106-47-8	127;129;65;92	88	87	4,7/6,8
4-hloro-2-metilfenol	1570-64-5	142;107;77;51	73	75	4,3/5,8
3,4-dihloroanilin	95-76-1	161;99;90;63	79	84	3,2/4,2
Izoprokarb	2631-40-5	121;136;91;77	92	96	4,1/6,5
Fenobukarb	3766-81-2	121;150;107;91	89	85	4,3/5,8
Cikloat	1134-23-2	83;154;55;29	93	95	6,9/8,3
Forat	298-02-2	75;121;97;93	67	63	3,1/5,6
Karbofuran	1563-66-2	164;149;131;122	98	103	4,8/7,2
Diazinon	333-41-5	179;137;152;304	103	105	3,5/2,8
Pirimikarb	23103-98-2	166;72;238;42	88	95	4,8/7,2
Hlorpirifos metil	5598-13-0	286;125;47;79	75	70	3,2/4,2
Karbaril	63-25-2	144;115;58;89	107	105	5,1/6,1
Pirimifos metil	29232-93-7	290;276;305;233	95	97	3,3/8,8
Bentiokarb	28249-77-6	100;72;125;44	73	78	4,9/5,3
Melation	121-75-5	125; 173;93;29	66	72	3,1/5,6
Hlorpirifos	2921-88-2	197;97;29;314	95	92	4,8/7,2
Paration (metil)	56-38-2	291;109;97;139	88	88	3,5/2,8
Pirimifos etil	23505-41-1	333;318;304;168	69	67	4,8/7,2
Metidation	950-37-8	145;85;93;125	82	83	2,8/3,2
Imazalil	35554-44-0	41;215;173;81	74	76	5,2/6,2

Tabela 12-Nastavak

Tebukonazol	107534-96-3	125;250; 70;83	69	68	3,1/4,4
Karbosulfan	55285-14-8	160;118;135;107	93	94	5,9/3,3
Etoprofos	13194-48-4	158;43;97;139	77	83	3,8/4,2
4-hloro-2-metil anilin	95-69-2	141;106;77;51	66	72	6,1/3,6
3,5-dihloroanilin	626-43-7	161;90;99;126	92	92	5,5/6,8
α -HCH	319-84-6	183;219;109;85	77	73	6,8/6,2
β -HCH	319-85-7	219;181;109;83	78	78	3,8/3,8
γ -HCH (lindan)	58-89-9	181;219;109;254	69	66	4,2/5,2
δ -HCH	319-86-8	109;219;183;51	78	78	3,8/2,2
Heptahlor	76-44-8	100;272;65;237	76	82	3,2/4,2
Aldrin	309-00-2	66;263;91;293	95	92	4,1/4,6
Heptahlor epoksid	1024-57-3	81;353;151;263	88	83	3,1/3,3
α - Endosulfan	959-98-8	241;195;339;207	87	80	6,9/4,3
Dieldrin	60-57-1	79; 263;277;108	77	79	4,1/3,3
4,4'-DDE	72-55-9	246;318;176;105	92	93	4,8/2,2
Endrin	72-20-8	81;263;281;245	103	107	5,1/4,8
beta Endosulfan	33213-65-9	195;241;207;339	111	103	2,8/2,2
4,4'-DDD	72-54-8	235;165;199;176	68	72	3,8/4,8
Endrin aldehid	7431-93-4	81;245;209;317	72	77	2,5/3,1
Endosulfan sulfat	1031-07-8	387;272;237;229	88	82	6,1/5,4
4,4'-DDT	50-29-3	235;165;199;212	105	105	3,5/4,8
Endrin keton	53494-70-5	67;317;139;147	66	78	4,8/5,2
Metoksichor	72-43-5	227;212;196;184	99	101	5,8/4,8
PCB 28	7012-37-5	258;186;150;75	88	87	5,2/3,2
PCB 52	35693-99-3	292;220;255;150	77	82	4,8/6,2
PCB 101	37680-73-2	326;254;127;109	83	89	2,2/3,2
PCB 138	35065-28-2	360;290;325;29	95	97	5,1/6,6
PCB 153	35065-27-1	360;290;145;109	100	105	3,1/5,3
PCB 180	35065-29-3	394;324;359;252	95	93	4,9/3,3
Tetrahlorvinfos	961-11-5	212;214; 225;114	77	73	5,8/6,3
Teflutrin	79538-32-2	42;108;39;81	66	62	4,4/4,1

Tabela 12.- Nastavak

Pendimentalin	40487-42-1	252;162;281;191	73	75	3,5/4,2
A Cihalotrin	91465-08-6	181;197;208;141	112	117	4,3/5,1
Permetrin	52645-53-1	183;163;77;127	102	105	5,8/2,8
Fenvalerat	51630-58-1	125;167;225;419	77	73	5,6/4,8
Ciflutrin	68359-37-5	163;206;199;226	65	63	4,3/6,7
Cipermetrin	52315-07-8	163;181;91;77	85	82	6,2/7,2
Deltametrin	52918-63-5	181;253;77;93	99	90	4,1/3,6
Dihloran	99-30-9	206;124;176;160	85	85	6,1/4,3
bis-metil ftalat, DMP	131-11-3	163;77; 195;50	77	73	4,9/3,3
bis-etil ftalat, DEP	84-66-2	149;177;105;76	78	70	4,1/7,3
bis-iso-butil ftalat, DIBP	84-69-5	149;57;41;223	90	95	4,8/5,2
bis-butil ftalat, DBP	84-74-2	149; 104;205;76	88	80	5,1/3,3
benzilbutil ftalat, BBP	85-68-7	159;91;206;65	75	76	5,9/6,3
bis-2-etilheksil ftalat, DEHP	117-81-7	149; 167;279;57	95	71	4,1/7,3
bis-n-octil ftalat, DOP	117-84-0	149; 279; 43;57	90	79	6,8/4,2

^aniži nivo obogaćenja: 20 ng/g;^bsrednji nivo obogaćenja: 100 ng/g, *prvi jon korišćen je za kvantitativnu analizu, a ostala tri za potvrdu.

3.5.3 Validacija metode za analizu perfluorovanih jedinjenja u otpadnoj i površinskoj vodi

Metoda za pripremu i analizu uzoraka otpadne i površinske vode razvijena je ranije u strane Duong i sar. (2012), međutim, u cilju provere kvaliteta analize i provere primenljivosti metode primenjena je unutrašnja kontrola. Parametri koji su uzeti u obzir su sledeći: linearnost, granica detekcije metode (GDM) i granica kvantifikacije metode (GKM), efikasnost i preciznost. Za određivanje linearnosti metode, pripremljena je smesa

standardnih rastvora u opsegu očekivanih koncentracija PFC jedinjenja u ispitivanim uzorcima u skladu sa dostupnim podacima iz literature. Za kriterijum prihvatljivosti linearnosti uzeta je vrednost koeficijenta determinacije (R^2) veća od 0,999 za kalibracione krive.

Tabla 13. Parametri validacije PFC jedinjenja

PFCs	Linearnost	GDM, ng/L	GKM, ng/L	Efikasnost %	RSD, %
PFBA	0,9985	0,430	1,43	89,4	12
PFBS	0,9975	0,0100	0,0402	86,6	13
PFHxA	0,9933	0,195	0,630	73,2	7.4
PFHpA	0,9914	0,124	0,398	79,0	8.2
PFOA	0,9933	0,0602	0,218	76,5	13
PFOS	0,9925	0,100	0,321	81,8	11
PFOSA	0,9982	0,281	0,932	120	9.4
PFNA	0,9925	0,393	1,32	84,3	14
PFDA	0,9964	0,172	0,584	80,4	13
PFUnA	0,9994	0,125	0,397	72,1	15
PFDoA	0,9935	0,104	0,332	73,8	14

Vrednosti instrumentalne granice detekcije procenjene su na osnovu signala svakog ispitivanog jedinjenja i šuma bazne linije $S/N=3$, dok je za vrednosti instrumentalne granice kvantifikacije uzeta vrednost odnosa $S/N=10$.

Granica detekcije metode i granica kvantifikacije metode izračunate su uzevši u obzir faktora razblaženja i zapremine korišćenog uzorka. Efikasnost metode određena je "spajkovanjem" smese 11 PFC jedinjenje (10 ng/L) i smese 8 surogat standarda (10 ng/L) u vodi visokog stepena čistoće. „Obogaćeni“ uzorci pripremljeni su na isti način kao i uzorci otpadne i površinske vode. Ponovljivost metode data je kao relativna standardna devijacija 5 ponavljanja. Parametri validacije metode dati su u Tabeli 13.

Identifikacija PFC jedinjenja nakon UHPLC-MS/MS analize izvršena je na osnovu retencionog vremena i prekursor jona i najmanje dva produkt jona. Linearnost za sva ispitivana jedinjenja bila je veća od 0,99. Preciznost je bila niža od 15%, a efikasnost metode bila je u opsegu od 72% (PFUnA) do 120% (PFOSA) dobijena analizom pet ponavljanja.

Unutrašnja provera kvaliteta pokazala je se da prethodno razvijena metoda može primeti za analizu PFC jedinjenja na UHPLC-MS/MS instrumentu (Buljovčić i sar., 2022).

3.6 Statističke metode obrade podataka

Osnovni deskriptivni pokazatelji (minimum, maksimum, srednja vrednost, medijana, Kurtosis i Skewness) za ispitivane uzorke određeni su u programu Microsoft Office Excel 2010. Za utvrđivanje statistički značajnih razlika između ispitivanih uzoraka korišćeni su t-test i analiza varijanse (engl. *ANOVA*) (Škrbić i sar., 2018). Dobijeni rezultati zbog odstupanja od normalne raspodele, kao i zbog prisustva ekstremnih vrednosti (engl. *outliers*) su logaritmovani u cilju dalje statističke analize. Programom DEL 13.2 Statistica za ispitivane uzorke izračunati su koeficijenti korelacije, te je primenjena klaster analiza (engl. *Cluster analysis, CA*) i analiza glavnih komponentata (engl. *Principal component analysis, PCA*) u cilju određivanja potencijalnih izvora teških elemenata, jer su dobijene baze rezultata bile velikog obima. Tematske mape radi upravljanja prostornom raspodelom koncentracija teških elemenata dobijene su pomoću programa geografskog informacionog sistema ArcGis 10.5 (ESRI, 2012), metodom interpolacije inverzne udaljenost (engl. *Inverse distance weighted, IDW*) (Škrbić i sar., 2018).

3.7 Procena rizika

3.7.1 Procena zagađenja zemljišta

3.7.1.1 Geoakumulacioni indeks

Geoakumulacioni indeks (I_{geo}) koji je prvobitno definisao Müller (1969) se koristi za procenu obogaćenja sedimenata, zemljišta i prašine teškim elementima. Primenom geoakumulacionog indeksa moguće je proceniti stepen trenutnog zagađenja ispitivanog

područja u odnosu na prirodno prisutne geohemijske (engl. *background*, *PGK*) koncentracije teških elemenata. Geoakumulacioni indeks proračunava se sledećom formulom (6):

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_i}{1.5 \times B_n}\right) \quad (6)$$

gde su: C_i - izmerene koncentracije teških elemenata u zemljištu i prašini (mg/kg); B_n – prirodno prisutna geohemijska koncentracija („background”) (Müller, 1969). Za ispitivano područje u okviru ove doktorske disertacije korišćene su koncentracije određene od strane Ubavića i sar. (1993) jer su te vrednosti bile prve objavljene za 1600 uzoraka zemljišta iz Vojvodine sa dubine od 0 do 90 cm, te se dobijene vrednosti mogu smatrati pogodnim za odabir prirodno prisutnih geohemijskih koncentracija. Korišćene prosečne vrednosti za prirodno prisutne koncentracije prema Ubaviću i sar. (1993) su: As=2,21 mg/kg; Cd=0,51 mg/kg; Co=1,38 mg/kg; Cr=2,58 mg/kg; Cu=8,93 mg/kg; Ni=4,55 mg/kg i Pb= 14,4 mg/kg. Klasifikacija stepena zagađenja na osnovu vrednosti geoakumulacionog indeksa prikazana je u Tabeli 13. Najčešće se za procenu ekološkog rizika koji teški elementi mogu imati po životnu sredinu koristi metoda razvijen 1980. godine od strane Hakason-a (Hakanson, 1980). Ova metoda uzima u obzir nivo toksičnosti, koncentracije teških elemenata, kao i njihovu postojanost. Metoda za procenu potencijalnog ekološkog rizika zasniva se na primeni: faktora kontaminacije (engl. *contamination factor*, C_f), potencijalnog ekološkog faktora (engl. *potential ecological factor*, E_r) i faktora toksičnog odziva (engl. *toxic response*, Tr).

Tabela 13. Klasifikacija uzoraka na osnovu geoakumulacionog indeksa (I_{geo})

Nivo	Vrednost	Stepen zagađenja
0	$I_{geo} \leq 0$	nezagađeno
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	nezagađeno/umereno
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	umereno
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	umereno/jako
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	jako
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	jako/ekstremno
6	$I_{geo} > 5$	ekstremno

3.7.1.2 Indeks potencijalnog ekološkog rizika i modifikovani ekološki rizik

Stoga je indeks potencijalnog ekološkog rizika (engl. *risk index*, RI) definisan kao suma pojedinačnih ekoloških faktora i računa se pomoću sledećih formula (Hakanson, 1980):

$$RI = \sum_{i=1}^n Er^i \quad (7)$$

$$Er^i = Tr_i \times C_f \quad (8)$$

$$C_f = \frac{C_i}{C_{ref}} \quad (9)$$

gde su: Er^i - potencijalni ekološki faktor pojedinačnih teških elemenata; Tr^i -faktor toksičnog odziva. Vrednosti faktora toksičnog odziva za As, Cd, Co, Cr, Cu Ni, i Pb su 10, 30, 5, 2, 5, 5, i 5, redom. C_f – je faktor kontaminacije koji predstavlja odnos koncentracija teških elemenata u ispitivanim uzorcima (C_i , mg/kg) i prirodno prisutnih koncentracija teških elemenata HE (C_{ref} , mg/kg) (Hakanson, 1980). U ovom istraživanju korišćene su vrednosti za C_{ref} dobijene u studiji Ubavića i sar. (1993).

Klasifikacija uzoraka na osnovu intenziteta potencijalnog ekološkog faktora je sledeća: $Er^i < 40$ -nizak potencijalni ekološki rizik; $40 \leq Er^i < 80$ - umeren potencijalni ekološki rizik; $80 \leq Er^i < 160$ značajan potencijalni ekološki rizik; $160 \leq Er^i < 320$ visok potencijalni ekološki rizik; $Er^i \geq 320$, veoma visok potencijalni ekološki rizik (Hakanson, 1980). Dodatno, metoda za određivanja indeksa potencijalnog zagađenja razvijena od strane Hakason-a je zasnovana na osam parametara (Hg, Cd, As, Pb, Cu, Cr, Zn i polihlorovanim bifenilima (PCB)), međutim, PCB, Hg i Zn nisu bili predmet studije, a Co i Ni nisu bili uključeni u Hakason-ovu metodu, pa je klasifikacija na osnovu indeks RI je modifikovana u skladu sa preporukama Zhang i sar. (2014) i Saeedi i sar. (2014) koje su uvele ova dva elementa u proračun doprinosa zagađenja. Klasifikacija uzoraka na osnovu indeksa potencijalnog ekološkog rizika je sledeća: $RI < 62$ - nizak ekološki rizik; $62 \leq RI < 124$ - umeren ekološki rizik; $124 \leq RI < 248$ - značajan ekološki rizik; $RI \geq 248$ veoma visok ekološki rizik (Zhang i sar. 2018; Saeedi i sar. 2012).

U skladu sa preporukama od strane Zhang i sar. (2018) i Saeedi i sar. (2012) modifikovani indeks potencijalnog ekološkog rizika (engl. *modified risk index*, mRI)

takođe treba izračunati kako bi se smanjio uticaj manjeg broja hemijskih kontaminenata koji su prvobitno bili uključeni u proračun indeksa potencijalnog ekološkog rizika. Modifikovani indeks potencijalnog ekološkog rizika dat je formulom (10) (Zhang i sar., 2018):

$$mRI = \frac{\sum_{i=1}^7 Er^i}{\sum_{i=1}^7 Tr^i} = \frac{\sum_{i=1}^7 Tr^i \times C_f^i}{\sum_{i=1}^7 Tr^i} \quad (10)$$

Klasifikacija na osnovu mRI je sledeća: nizak ekološki rizik, $mRI < 1$, umeren ekološki rizik, $1 \leq mRI < 2$; značajan ekološki rizik $2 \leq mRI < 4$; veoma visok ekološki rizik, $mRI \geq 4$ (Zhang i sar., 2018).

3.7.2 Nemerow indeks i modifikovan Nemerow indeks

Nemerow indeks (NIPI) omogućava procenu ukupnog stepena zagađenja gradskog, poljoprivrednog zemljišta i prašine jer uključuje sadržaj ispitivanih teških elemenata. U novije vreme često se pored *Nemerow* indeks koristi i modifikovani *Nemerow* indeks (NIRI) koji uzima u obzir faktore toksičnosti (engl. *toxic factor response*) koji su specifični za svaki ispitivani TE. Stoga, modifikovani *Nemerow* indeks uzima u obzir samo ispitivane TE i prevazilazi nedostatke *Nemerow*-og indeksa i omogućava tačniju procenu zajedničkog uticaja dejstva više ispitivanih TE. *Nemerow* indeks dat je sledećom formulom Saeedi i sar. (2012):

$$NIPI = \sqrt{\frac{C_{faver}^2 + C_{fmax}^2}{2}} \quad (11)$$

gde su C_{fmax} i $C_{faverage}$ srednje i maksimalne vrednosti faktora kontaminacije, redom.

Dodatno, modifikovani Nemerow indeks dat je sledećom formulom:

$$NIRI = \sqrt{\frac{Er_{\max}^2 + Er_{\text{aver}}^2}{2}} \quad (12)$$

gde su: Er_{\max} i Er_{average} maksimalne i srednje vrednosti potencijalnog ekološkog faktora, redom. Klasifikacija ispitivanih matriksa na osnovu Nemerow-og i modifikovanog Nemerow-og indeks data je u Tabeli 14.

Tabela 14. Klasifikacija ispitivanih uzoraka na osnovu NIPI i NIRI indeksa

Indeks	Opseg	Klasa	Literatura
NIPI	$NIPI \leq 0,700$	nezagađeno	Men i sar. 2018
	$1 < NIPI \leq 2$	malo zagađeno	
	$2 < NIPI \leq 3$	umereno zagađeno	
	$NIPI > 3$	veoma zagađeno	
NIRI	$NIRI \leq 40$	mali rizik	Men i sar. 2018
	$40 < NIRI \leq 80$	umeren rizik	
	$80 < NIRI \leq 160$	značajan rizik	
	$160 < NIRI \leq 320$	visok rizik	
	$NIRI > 320$	veoma visok rizik	

3.8 Procena rizika po zdravlje ljudi

Procena rizika po zdravlje ljudi određena je protokolom preporučenim od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (USEPA, 1987) i predstavlja važan podatak za identifikaciju zagađenih zemljišta, te olakšava proces upravljanja zagađenim zemljištem. Procena rizika po zdravlje ljudi izvršena je za odrasle i decu, a izloženost stanovništva procenjena je uzimanjem u obzir su tri načina izlaganja: slučajno udisanje prašine i zemljišta, slučajno gutanje prašine i zemljišta i kontakt putem kože. Prosečan dnevni unos (engl. *average daily intake*, ADI) TE za tri moguća načina izlaganja (slučajno gutanje, slučajno udisanje i kontaktom putem kože) dati su sledećim formulama (13-15) (USEPA, 1987):

$$ADI_{\text{slučajno gutanje}} = \frac{C_{\text{zemljišta}} \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (13)$$

$$ADI_{\text{slučajno udisanje}} = \frac{C_{\text{zemljišta}} \times \text{InhR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{PEF} \times \text{BW} \times \text{AT}} \times 10^{-6} \quad (14)$$

$$ADI_{\text{kontakt putem kože}} = \frac{C_{\text{zemljište}} \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABSd} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times 10^{-6} \quad (15)$$

gde su: ADI-prosečan dnevni unos (mg/kg); $C_{\text{zemljišta}}$ -srednja vrednost koncentracije TE u ispitivanom matriksu (mg/kg); InhR -procenjeni dnevni unos TE slučajnim gutanjem (mg/d), (200 mg/d za decu, 100 mg/d za odrasle); EF -frekvencija izloženosti (dana/godini), (365 dana/godini); ED -dužina trajanja izloženosti (godina), (za decu 6 godina, za odrasle 15 godina); BW - prosečna težina (kg) (15 kg za decu, 62 kg za odrasle), AT -prosečno vreme izloženosti ($\text{ED} \times 365$ dana/godini), InhR - procenjeni dnevni unos TE slučajnim udisanjem (mg/d), (200 mg/d za decu, 100 mg/d za odrasle) PEF -faktor emisije čestica iz zemljišta u vazduh, (m^3/kg) ($1,36 \times 10^9$ m^3/kg); SA - površina kože (cm^2), (1600 cm^2 za odrasle, 4350 cm^2); AF - faktor korekcije (kg/cm^2), (0,2 za decu, 0,7 za odrasle); ABSd -faktor dermalne adsorpcije, (0,03 za As i 0,001 ostale ispitivane TE (USEPA, 1987).

Da bi se procenio ukupan indeks opasnosti (engl. *Hazard Index*, HI), potrebno je odrediti potencijalni hronični rizik (engl. *Hazard Quotient*, HQ), koji se određuju primenom sledeće jednačine:

$$HQ = \frac{\text{ADIs}}{\text{RfD}} \quad (16)$$

gde je: RfD -referentna doza (mg/kg/day) (USEPA, 1989) (RfD_{gut} (mg/kg/day) za Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, i As: 1,00E-03, 2,00E-02, 3,00E-03, 4,00E-02, 2,00E-02, 3,50E-03, i 3,00E-04, redom, RfD_{udis} (mg/kg/day) za Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, i As: 1,00E-05, 5,71E-06, 2,86E-05, 4,02E-02, 2,06E-02, 3,52E-03, i 3,01E-04, redom; RfD_{der} (mg/kg/day) Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, i As 1,00E-05, 1,60E-02, 5,00E-05, 1,20E-02, 5,40E-03, 5,25E-04, i 1,23E-04 redom.

Konačno procena rizika, HI vrši se pomoću sledeće formule:

$$HI = \sum HQ = HQ_{\text{slučajno gutanje}} + HQ_{\text{slučajno udisanje}} + HQ_{\text{kontakt putem kože}} \quad (17)$$

Rizik po zdravlje ljudi neće postojati kada je $HI < 1$, dok će postojati opasnost po zdravlje ljudi ukoliko je $HI > 1$ (USEPA, 1989, USEPA, 2013).

4. Rezultati i diskusija

4.1 Teški elementi u uličnoj prašini

Prosečne godišnje koncentracije As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni i Pb u 60 uzoraka ulične prašine iznosile su: 4,92 mg/kg, 0,470 mg/kg, 6,01 mg/kg, 36,1 mg/kg, 50,1 mg/kg, 21,0 mg/kg, i 66,5 mg/kg, redom. Osnovni deskriptivni pokazatelji prikazani su u Tabeli 15. Rezultati su ukazali da je olovo u uličnoj prašini prisutno u najvećoj koncentraciji u poređenju sa ostalim ispitivanim elementima. Prosečni udeli Pb i Cu u odnosu na ukupan sadržaj TE su bili 35,9% i 27,1%, redom, što čini 63% udela ova dva elementa u odnosu na ostale elemente što ukazuje da oni potiču iz antropogenih izvora kao što su emisije iz saobraćaja kroz procese sagorevanja gorive i usled habanja kočnica i guma. Vrednosti koeficijenta asimetrije (engl. *Skewness*) za sve ispitivane elemente bile su pozitivne u rasponu od 0,681 (Cd) do 3.80 (Co), što ukazuje na to da su medijana vrednosti koncentracija bile niže od srednjih vrednosti, Tabela 15, samim tim ukazujući i na prisustvo nestandardnih opservacija (engl. *outlier*). Vrednosti koeficijenta asimetrije za Co, Cr, Cu i As bile su veće od tri što pokazuje da postoje lokacije sa visokim koncentracije navedenih elementa (engl. *hotspots*), dok su vrednosti koeficijenta varijacije (engl. *coefficient of variations*, CV) za elemente Cr (150%), Pb (147%), Co (144%), As (143%) i Cu (137%) ukazale na njihovu nehomogenu raspodelu u uzorcima ulične prašine u ispitivanom području. Vrednosti koeficijenta zakrivljenosti (engl. *Kurtosis*) ukazale su na prisustvo nestandardnih opservacija, jer su dobijene vrednosti bile veće od 2 za sve ispitivane TE izuzev za Cd i Ni, Tabela 15. Dobijene koncentracije za ispitivane teške elemente u uličnoj prašini upoređene su sa prirodno prisutnim geohemijskih (engl. *background*) koncentracijama dobijenim u istraživanjima koje su sproveli Ubavić i sar. (1993) analizirajući 1600 uzoraka zemljišta sa područja Vojvodine, a sve sa ciljem utvrđivanja stepena zagađenja ulične prašine. Ovakav način upoređivanja ulične prašine i zemljišta izabran je jer u Srbiji ne postoje podaci o prisustvu teških elemenata u uličnoj prašini, a sve sa ciljem utvrđivanja stepena zagađenja. Dodatno, prirodno prisutne geohemijske koncentracije prikazane su u Tabeli 15, a sličan postupak upoređivanja prirodno prisutnih

geohemijskih koncentracija u uličnoj prašini i zemljištu primenjen je u ranije objavljenim studijama (Soltani i sar., 2015; Tang i sar., 2017).

Tabela 15. Osnovni deskriptivni pokazatelji koncentracija teških elemenata ispitivanih u uličnoj prašini na području grada Novog Sada

	Pb	As	Cd	Ni	Co	Cr	Cu
mg/kg							
Minimum	6,28	0,08	0,08	5,21	0,05	0,11	2,36
Maksimum	506	40,5	1,35	65,1	48,7	265	372
Srednja vrednost	66,5	4,92	0,47	21,0	6,01	36,1	50,1
Medijana	25,7	2,17	0,40	17,2	4,08	24,0	30,7
Standardna devijacija	98,1	7,03	0,280	12,9	8,68	54,3	69,0
Relativna standardna devijacija	147	143	60	61,6	144	150	137
Skewess	2,76	3,13	0,681	1,28	3,80	3,33	3,33
Kurtosis	8,30	11,8	0,131	1,43	14,8	11,5	12,3
Koeficijent varijacije	147	143	60,4	61,6	144	150	138
Prirodno prisutne geohemijske koncentracije (Ubavić i sar., 1993)	14,4	2,21	0,51	4,55	1,38	2,58	8,93
Škrbić i Čupić, 2005	9,28	0,154	0,111				23,09
Mihailović i sar., 2015	82,3	6,5		28,7	7,3	28	38,8
Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2013	28,8	-	1,59	23,2	14,3	3,33	21,9

Srednje koncentracije svih ispitivanih elemenata izuzev Cd bile su veće od odgovarajućih koncentracija prirodno prisutne geohemijske koncentracija u uzorcima

zemljišta sa područja Vojvodine. Posebno visoke koncentracije dobijene su za Cr, Cu, Ni i Pb koje su bile veće približno 14,1; 5,6; 4,6; i 4,5 puta od odgovarajućih prirodno prisutnim geohemijskim koncentracijama, što potvrđuje da navedeni elementi vode poreklo od antropogenih izvora zagađenja.

Usled nedostatka podataka o prisustvu teških elemenata u uličnoj prašini na području Srbije koncentracije su upoređene sa koncentracijama u uzorcima zemljišta na ispitivanom područjima (Škrbić i Čupić, 2005; Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2013; Mihailović i sar. 2015). Koncentracije Cr i Cu u uličnoj prašini bile su više od izmerenih koncentracija istih elemenata u svim uzorcima zemljišta sa ispitivanih područja. Međutim, u istraživanjima koje su sproveli Mihailović i sar. (2015), koncentracije Pb, As i Cu bile su više od koncentracionih nivoa izmerenih u istraživanjima koje su sproveli Škrbić i sar. (2018). U poređenju sa rezultatima merenja sprovedenih od strane Škrbić i Đurišić-Mladenović (2013) sve određene koncentracije izuzev Co bile su niže od izmerenih u istraživanjima Mihailović i sar. (2015). Dodatno, koncentracije TE u uličnoj prašini upoređeni su sa ostalim studijama koje su se bavile sličnim ispitivanjima, Tabela 16.

Tabela 16. Koncentracije TE u uličnoj prašini urbanih gradovima u svetu

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
srednja vrednost, mg/kg							
Novi Sad (ova studija)	4,92	0,47	6,01	36,1	50,1	21,0	66,5
London ^a	n.p	3,5	n.p	n.p	155	n.p	1030
Madrid ^b	n.p	n.p	n.p	61,0	188	44,0	1927
Oslo ^b	n.p	1,4	n.p	n.p	123	41	180
Kavala ^c	13,7	0,2	n.p	232	172	67,9	386
Otava ^d	n.p	0,37	n.p	n.p	65,8	15,2	39,1
Barcelona ^e	12,0	3,00	10,0	229	1332	58	248
Birmingham ^f	n.p	1,62	n.p	n.p	466	41,1	48
Peking ^g	n.p	0,72	n.p	84,7	69,9	25,2	105
Nanjing ^h	17,3	1,92	11,5	133	141	115	119
Asansol ⁱ	n.p	0,75	n.p	n.p	132	n.p	110

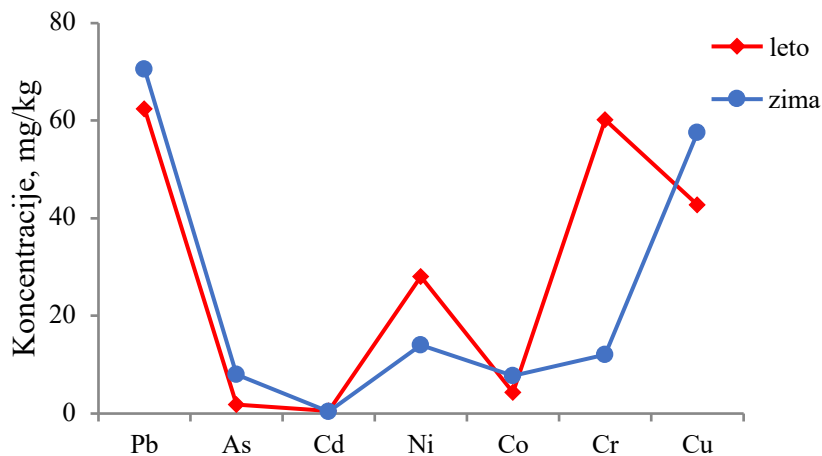
^a Schwar i sar., 1988; ^b De Miguel i sar., 1997; ^c Christoforidis i Stamatis, 2009; ^d Rasmussen i sar., 2011;

^e Amato i sar. 2011; ^f Charlesworth i sar., 2003; ^g Wei i sar., 2015; ^h Wang i sar., 2016; ⁱ Gope i sar., 2017; n.p-nema podataka.

Koncentracije TE dobijene u ovom istraživanju bile su niže u odnosu na istraživanja koja su sprovedene u gradovima širom sveta izuzev Pb u Otavi (Rasmussen i sar., 2001) i Birminghamu (Charlesworth i sar., 2003), Ni u Otavi, Cd u Otavi i u Kavali (Christoforidis i Stamatis, 2009).

4.1.1 Sezonska raspodela teških elemenata u uličnoj prašini

Sezonska raspodela ispitivanih TE prikazana je na slici 31. Srednje vrednosti TE za Pb, As, Co i Cu bile su veće u zimskom periodu uzorkovanja. To se može pripisati emisijama iz vozila, koroziji, zagrevanjem domaćinstava i sagorevanju uglja koji su dominantni faktori zagađenja životne sredine u ispitivanom području što je u skladu sa rezultatima koje su dobili Khare i Baruah (2010).



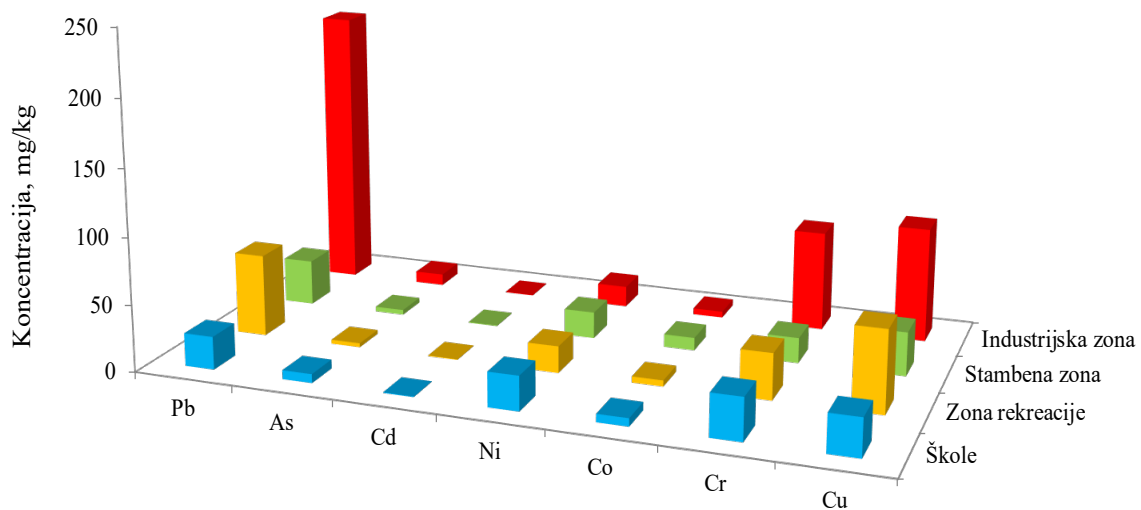
Slika 31. Sezonska raspodela koncentracija TE

Dodatno, turizam takođe utiče na povećane koncentracije navedenih elemenata budući da se Novi Sad nalazi u blizini autoputa koji povezuje srednju Evropu sa turističkim destinacijama kao što su Grčka, Crna Gora i dr. Dodatno, tokom letnjih meseci ne mogu se zanemariti industrijske aktivnosti, poput prehrambene industrije koja je leti izraženija usled žetve pšenice. Takođe, tokom letnjeg perioda kroz Novi Sad prolazi veći broj teretnih vozila koja nose poljoprivredne proizvode u silose Khare i Baruah (2010).

Da bi se odredile statistički značajne razlike između koncentracija TE sakupljenih leti i zimi, uzorci su upoređivani uparenim t-testom, koji je pokazao da nema statistički značajne razlike u koncentracijama TE između dva perioda uzorkovanja.

4.1.2 Prostorna raspodela teških elemenata u uličnoj prašini

Da bi se dobila prava slika prostorne raspodele sadržaja TE i da bi se identifikovale lokacije sa najvišim koncentracijama (engl. *hotspots*), te na kraju donele odluke o merama koje treba preduzeti u cilju smanjenja koncentracija TE neophodno je ispitati sadržaj TE u svim delovima grada gde se odvijaju različite ljudske aktivnostima. Uzorci sakupljeni iz zone „škole“ označeni su sa „SA“, iz zone „rekreacije“ sa „RA“, iz stambene zone sa „RSA“ i iz industrijske zone sa „IA“. Prema maksimalnim koncentracijama TE zone grada Novog Sada su klasifikovane po sledećem redosledu: IA>RA>RSA>SA, slika 32.



Slika 32. Koncentracije TE u različitim zonama grada Novog Sada

Dodatno, razlike u koncentracijama TE u četiri ispitivane zone grada određene su primenom analize varijanse. Analiza varijanse pokazala je da nema statistički značajnih razlika ($p < 0,05$) između ispitivanih zona grada.

Rezultati dobijeni u ovom istraživanju upoređeni su sa literaturnim podacima, Tabela 17. Koncentracije ispitivanih uzoraka ulične prašine iz zone škole, rekreacije i stambene

zone bile su niže u odnosu na literaturno dostupne podatke koncentracija TE izuzev Ni u zoni škola (Li i sar., 2017).

Tabela 17. Srednja vrednost koncentracija TE u uličnoj prašini u različitim funkcionalnim zonama gradova širom sveta

	Pb	As	Cd	Ni	Co	Cr	Cu	Grad	Literatura
srednja vrednost, mg/kg									
škole	24,7	6,7	0,478	25,8	6,07	31,6	28,3	Novi Sad	Ova studija
	66,5	n.p	0,686	26,3	n.p	79,5	49,2	Peking	Wei i sar., 2015
	71,8	n.p	1,14	19,3	n.p	71,5	80,1	Chengdu	Li i sar., 2017
zona rekreacije	61,8	3,04	0,448	20,0	4,60	34,6	61,3	Novi Sad	Ova studija
	235	n.p	0,848	26,6	n.p	70,4	86,0	Peking	Wei i sar., 2015
stambena zona	34,5	3,73	0,563	20,0	9,64	19,1	32,8	Novi Sad	Ova studija
	41	n.p	2,41	20,3	n.p	76,9	37,1	Peking	Wei i sar., 2015
industrijska zona	213	8,77	0,370	15,9	4,70	75,2	86,2	Novi Sad	Ova studija
	90,2	n.p	1,510	22,6	n.p	76,6	97,4	Chengdu	Li i sar., 2017
	47	6,67	0,270	n.p	9,17	65,4	38,7	Huainan	Tang i sar., 2017

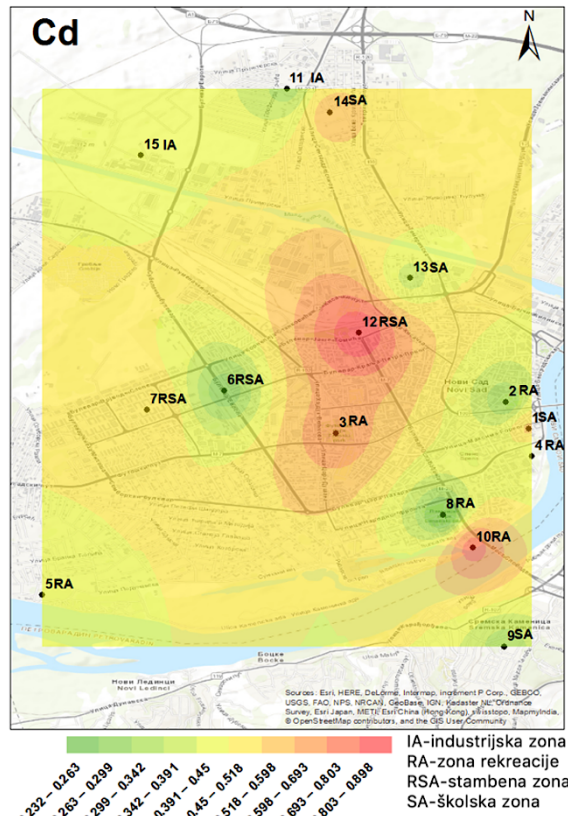
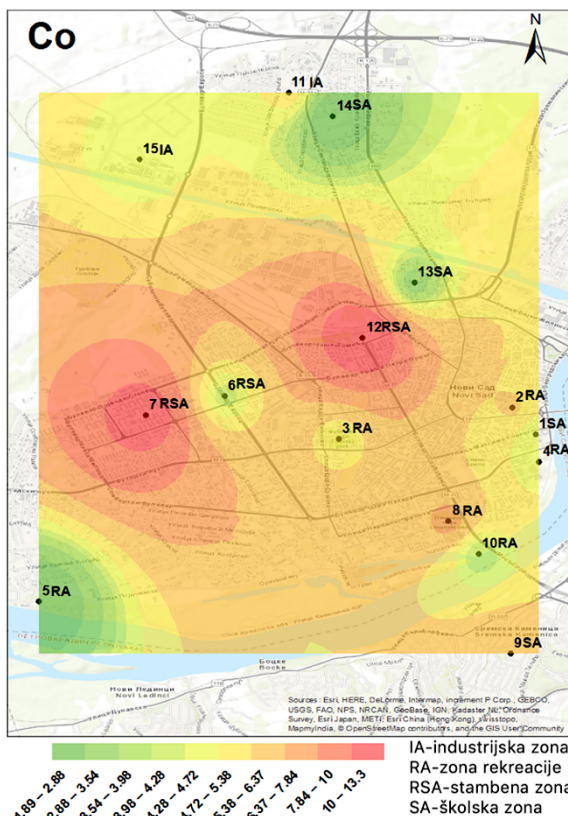
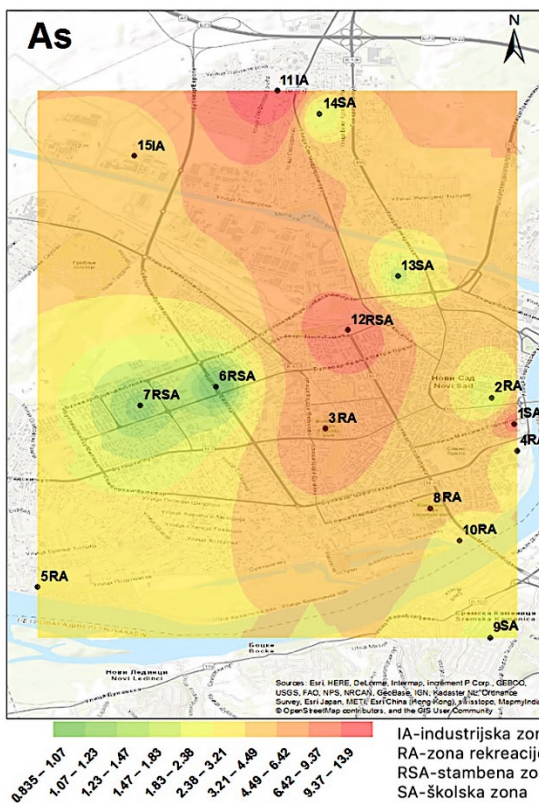
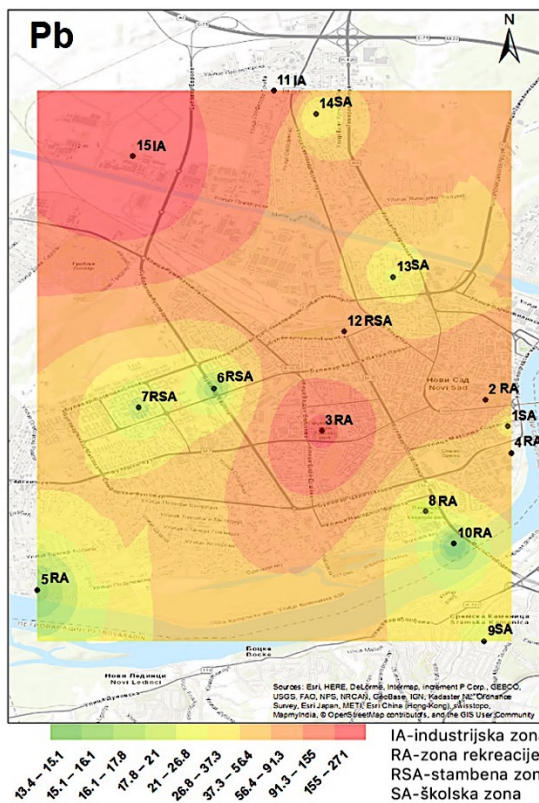
n.p.nema podataka

Za razliku od pomenutih zona, koncentracije Pb i As određene u ovom istraživanju u industrijskim zonama bile su veće u odnosu na industrijske zone koje su ispitali Li i sar. (2017) u gradu Chengdu (Kina) i Tang i sar. (2017) u gradu Huainan (Kina).

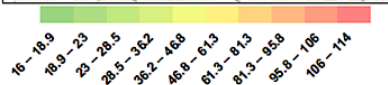
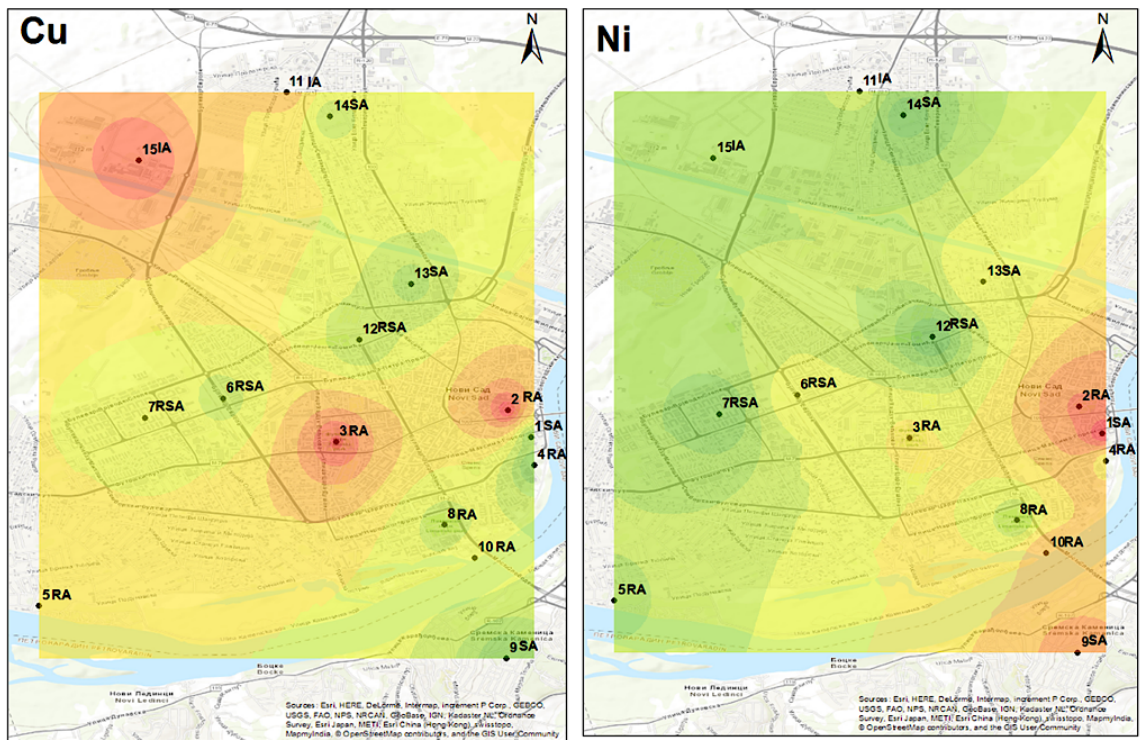
Rezultati ispitivanja TE u uličnoj prašini pokazali su da manji gradovi kao što je Novi Sad mogu biti takođe zagađeni kada su u pitanju TE. Prostorna raspodela zagađujućih supstanci u urbanim područjima zavisi od aktivnosti koje su se odvijale u prošlosti i sadašnjosti, kao i od uticaja saobraćaja.

Kako su industrijske aktivnosti drastično smanjenje nakon NATO bombardovanja 1999. godine, na raspodelu TE u uzorcima ulične prašine najviše utiču saobraćaj i druge antropogene aktivnosti kao što su sagorevanje uglja, loženje otpadnih guma u cilju zagrevanja stambenih prostora i dr (Škrbić i sar. 2022).

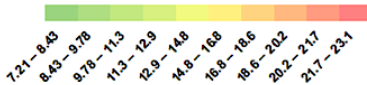
U cilju određivanja prostorne raspodele i varijacije srednjih koncentracija TE na svakoj lokaciji uzorkovanja korišćenje su tematske mape i interpolacione metode geografskog informacionog sistema, slika 33. Koncentracije TE u uličnoj prašini označene su različitim bojama od najniže (zelene) do najviše (crvene). Tematske mape koje prikazuju prostornu raspodelu Pb, Cr i Cu sličnog su prikaza. Najveće koncentracije pomenutih elemenata bile su na lokaciji 3 (169 mg/kg za Pb; 48.3 mg/kg za Cr; 108 mg/kg za Cu) koja predstavlja zonu rekreacije gde je veoma gust saobraćaj i koja je okružena brojnim parking mestima u neposrednoj blizini, i lokacija 15 (270 mg/kg za Pb; 122 mg/kg za Cr; i 106 mg/kg za Cu) koja je svrstana u uzorke iz industrijske zone. Najniže koncentracije određene su na lokaciji 4, 5 i 10 koje pripadaju zoni rekreacije. Tematske mape raspodela As, Cd i Ni su slične što ukazuje da pomenuta tri TE imaju slične izvore porekla i da je njihovo prisustvo u uličnoj prašini verovatno prirodnog porekla i potiče od matičnih stena (Mihailović i sar. 2015). Pored toga, tematska mapa prostorne raspodele Co nema sličnosti sa tematskim mapama ostalih ispitivanih TE, a najniže koncentracije Co na lokaciji 12 i najviše na lokaciji 14 mogu se pripisati i prirodnim i antropogenim izvorima, redom.



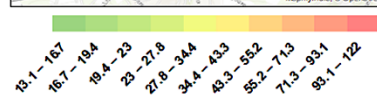
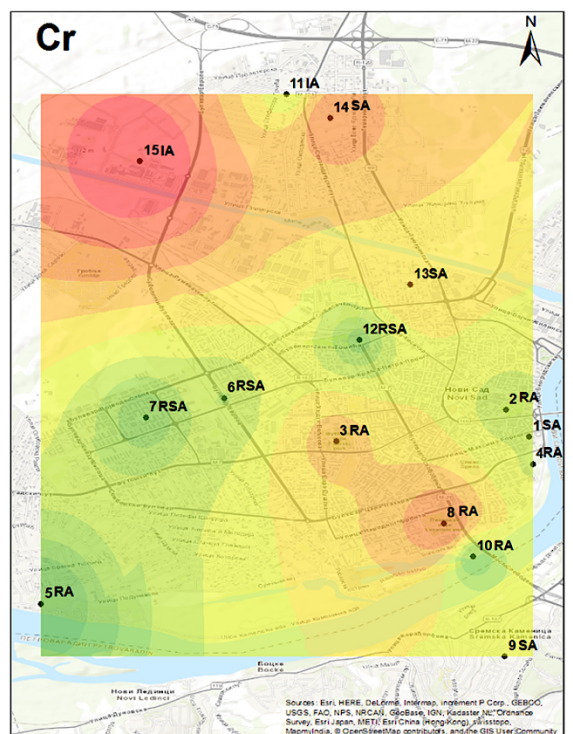
Slika 33. Tematske mape distribucije TE u uličnoj prašini na području grada Novog Sada



IA-industrijska zona
 RA-zona rekreacije
 RSA-stambena zona
 SA-školska zona



IA-industrijska zona
 RA-zona rekreacije
 RSA-stambena zona
 SA-školska zona



IA-industrijska zona
 RA-zona rekreacije
 RSA-stambena zona
 SA-školska zona

Slika 33. Nastavak

4.1.3 Analiza izvora teških elemenata u uličnoj prašini

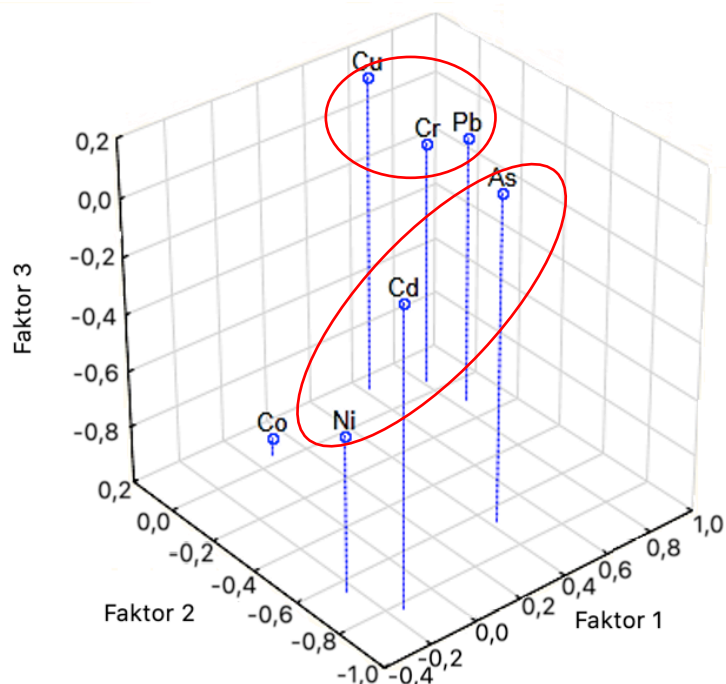
Za ispitivanje povezanosti između izmerenih koncentracija TE primenjen je Pearson-ov koeficijent korelacije, Tabela 18. Za analizu korelacija između TE korišćene su godišnje prosečne koncentracije budući da je t-test pokazao da nema statistički značajne razlike između dva perioda uzorkovanja. Prema vrednostima koeficijenata korelacije (r_s) utvrđeno je da postoje značajne korelacije između Pb i Cr ($r_s=0.564$), Pb i Cu ($r_s=0.404$), na kraju Ni i Cd ($r_s=0.396$) (Tabela 18). Korelacije između ispitivanih elemenata pokazale su da TE koji imaju značajne korelacije mogu imati zajedničke izvore zagađenja.

Tabela 18. Pearsonov koeficijent korelacije (r_s) primenjen na određene koncentracije TE

	Pb	As	Cd	Ni	Co	Cr
As	0,30					
Cd	-0,02	0,30				
Ni	-0,07	0,16	0,396*			
Co	0,07	-0,04	-0,03	0,21		
Cr	0,564*	0,27	-0,15	-0,16	0,13	
Cu	0,404*	0,06	-0,10	-0,14	-0,03	0,29

*značajne korelacija pri $p>0,05$

Za dalju karakterizaciju izvora zagađenja TE i identifikaciju izvora zagađenja korišćena je analiza glavnih komponenta prema proceduri koju su objavili Škrbić i Đurišić-Mladenović (2010) i Dragović i sar. (2008), slika 34. Rezultati analize glavnih komponenta otkrili su da postoji tri „sopstvena vektora“ (engl. *Principal component analysis*) veće od jedinice, Tabela 19. Vrednosti koeficijenta korelacije veće od 0,60 podebljane su u Tabeli 19, a one pokazuju kako TE i nove varijable (PC1, PC2 i PC3) korelišu (Li i sar., 2017; Keshavarzi i sar., 2015).



Slika 34. Analiza glavnih komponenta u uzorcima ulične prašine na području grada Novog Sad

Prva glavna komponenta (PC1) objašnjava 29,1 % ukupne varijanse, značajne vrednosti korelacije dobijene su za Pb (0,843) Cr (0,815) i Cu (0,623), što je u skladu sa rezultatima dobijenim primenom Pearsonove korelacione analize i sa inverznom interpolacijom. Akumulacija Pb, Cr i Cu obično je povezana sa antropogenim izvorima zagađenja.

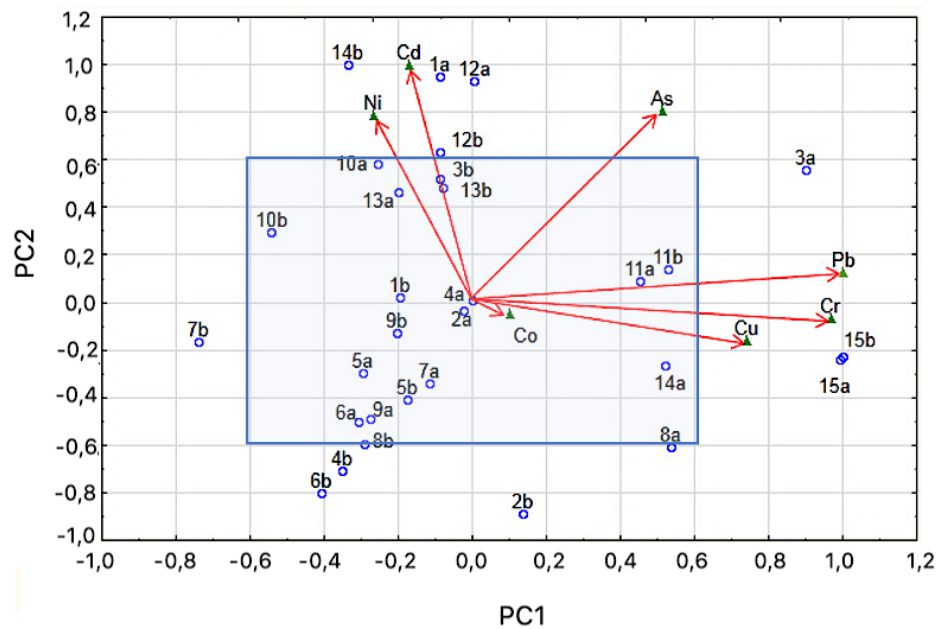
Druga glavna komponenta (PC2) objašnjava 23,2% ukupne varijanse, a značajan stepen korelacije imali su As, Ni i Cd. Što se tiče treće glavne komponente (PC3) ona objašnjava 15,7% ukupne varijanse, sa vrednošću korelacije od 0,938 za Co, što ukazuje na to da Co nije grupisan ni sa jednom grupom TE. Verovatni izvor Co su antropogene aktivnosti i prirodni procesi, što je potvrdila i metoda inverzne interpolacije.

Za grafički prikaz rezultata koeficijenata korelacije i koordinata uzoraka analize glavnih komponenta korišćen je „biplot“ dijagram, slika 35. Biplot je konstruisan prema proceduri Škrbić i Đurišić-Mladenović (2010).

Tabela 19. Analiza glavnih komponenti TE u ispitivani uzorcima

	PC1	PC2	PC3
Pb	0,843	-0,108	-0,049
As	0,433	-0,668	0,143
Cd	-0,145	-0,826	0,051
Ni	-0,227	-0,651	-0,451
Co	0,084	0,0402	-0,938
Cr	0,815	0,0545	-0,132
Cu	0,623	0,133	0,118
„sopstveni vektori“	2,03	1,62	1,10
% varijanse	29,1	23,2	15,7
kumulativni %	29,1	52,3	68,0

Kao što se može vidite sa slike 35. koncentracije Pb, Cr i Cu bile su značajne u uzorcima 15a i 15b.

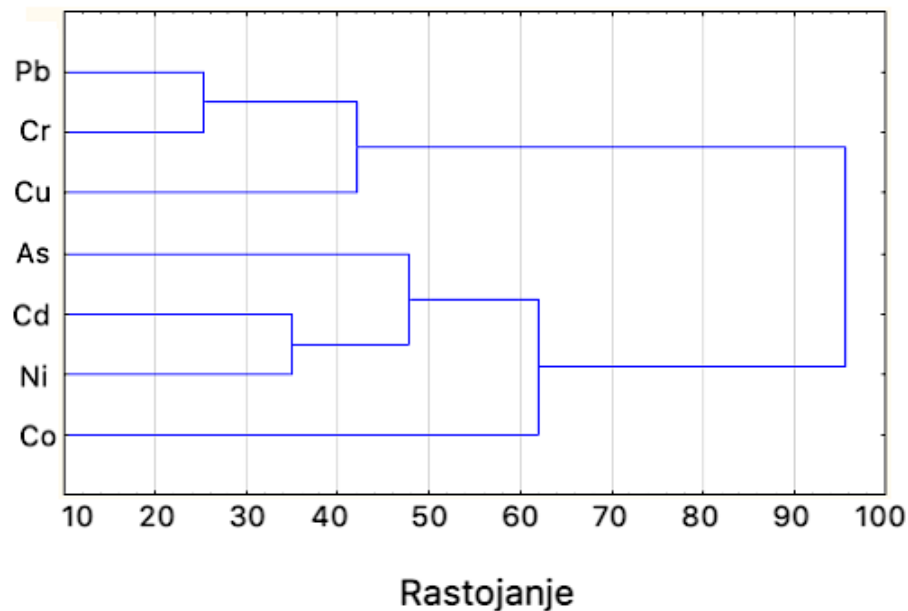


Slika 35. „Biplot“ dijagram za istovremeni prikaz koeficijena korelacije i koordinata uzoraka

Na primer, analizom „biplota“ duž prve glavne komponente u uzorcima 15 a i 15 b, Pb i Cr nađene su u najvišim koncentracijama, dok su u uzorku 7 b pomenuti TE imali

najniže koncentracije u poređenju sa ostalim mestima uzorkovanja. Suprotno tome, analizom „biplot-a“ duž druge glavne komponente otkriveno je da su u uzorcima 1a, 12a, 12b i 14b istovremeno prisutni Cd i Ni u većim koncentracijama. Ovako predstavljeni rezultati u skladu su sa rezultatima dobijenih primenom metode inverzne interpolacije.

Izvori TE ispitivani su i primenom klaster analize pomoću dendograma, slika 36. Kao što se sa slike može videti prema klaster analizi izdvajaju se tri grupe. Prvu grupu čine Pb, Cr i Cu što ukazuje na to da ovi TE potiču iz istog izvora. Kadmijum, Ni i As čine drugu grupu, a Co treću što je uskladu sa Pearsonovom korelacionom analizom i analizom glavnih komponenti (Škrbić i sar., 2018).



Slika 36. Analiza uzoraka ulične prašine sa područja grada Novog Sada pomoću dendograma

4.2 Teški elementi u gradskom zemljištu

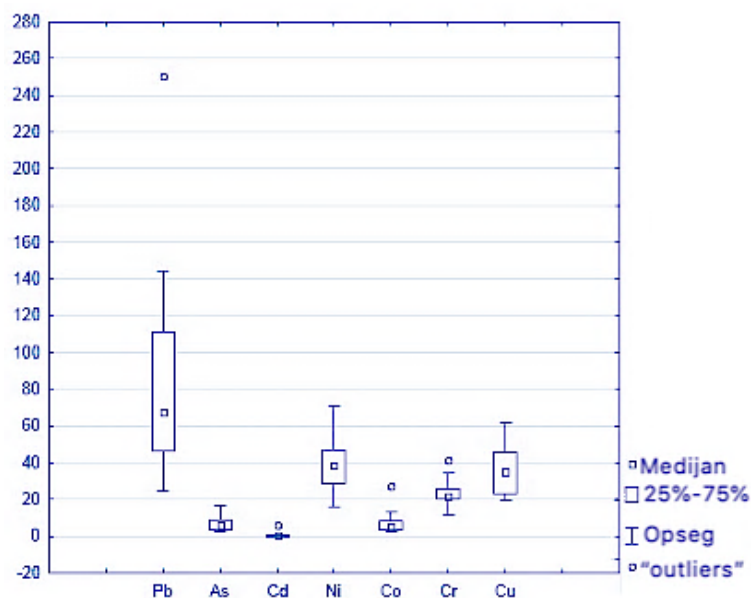
Izmerene koncentracije TE zajedno sa osnovnim statističkim parametrima prikazani su u Tabeli 20 i na Box-Whisker dijagramu (slika 37). Za grafički prikaz rezultata korišćen je Box-Whisker dijagram u cilju lakšeg uočavanja „ekstremnih uzoraka“-uzoraka sa podacima koji značajno odudaraju od podataka ostalih uzoraka (engl. *outliers*). Sa grafika

se može uočiti prisustvo ekstremnim vrednosti za Pb (lokacija br. 2, 250 mg/kg), Cd (lokacija br. 2, 5.99 mg/kg), Co (lokacija br. 3, 27.6 mg/kg) i Cr (lokacija br. 7, 41.7 mg/kg). Prisustvo ekstremnih vrednosti u uzorcima gradskog zemljišta može ukazivati na to da su spomenuti TE prisutni usled antropogenih aktivnosti (Kelepetzis, 2014), o čemu će detaljnije biti reči u delu izvori TE u gradskom zemljištu. Dodatno, vrednosti standardnih devijacija Pb, Ni, Cd i Cu ukazuju da su oni elementi prisutni u širem opsegu. Koncentracije većine TE u zemljištu su varirale, na šta ukazuju vrednosti Skweness-a i Kurtosis. Dodatno, Skewness i Kurtosis vrednosti pokazale su da dobijene koncentracije ispitivanih TE nemaju normalnu raspodelu izuzev Cu.

Tabela 20. Osnovni statistički parametri ispitivanih uzoraka gradskog zemljišta u Novom Sadu, mg/kg

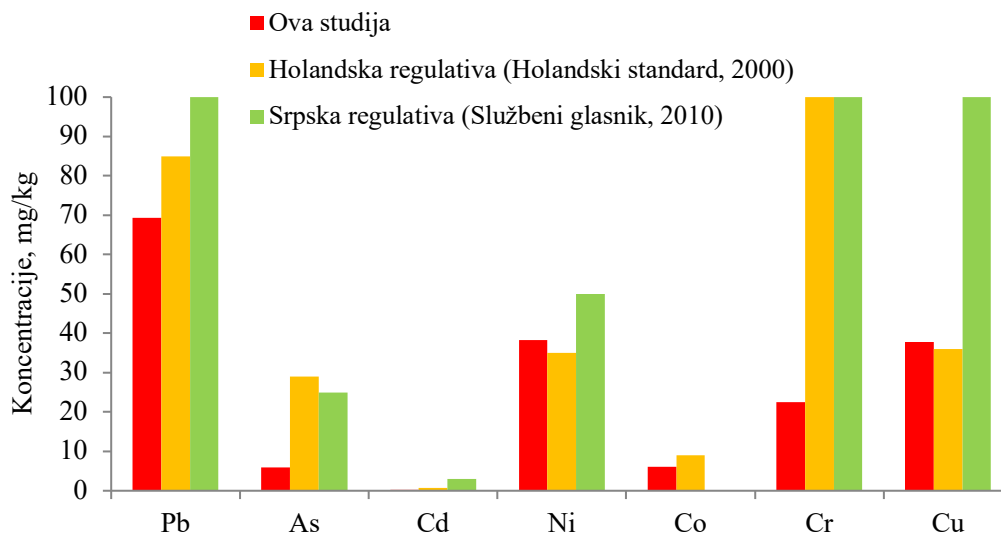
	Pb	As	Cd	Ni	Co	Cr	Cu
Srednja vrednost	84,5	6,58	0,657	37,7	7,24	23,3	36,4
Medijana	69,3	5,92	0,300	38,3	6,14	22,4	37,6
Standardna devijacija	54,5	3,75	1,43	14,1	6,08	7,43	12,9
Kurtosis	5,41	2,41	15,5	0,82	9,08	1,55	-0,343
Skewness	2,07	1,31	3,92	0,39	2,80	0,897	0,682
Minimum	24,7	2,36	0,075	16,3	2,47	11,5	19,5
Maksimum	250	16,8	5,99	70,7	27,6	41,7	61,7
Prirodno prisutne geohemijske koncentracije, (Ubavić i sar., 1993)	14,4	2,21	0,51	4,55	1,38	2,58	8,93

U cilju provere normalne raspodele dobijenih koncentracija primenjen je i Shapiro-Wilk test, koji je potvrdio da koncentracije TE nemaju normalnu raspodelu. Vrednost medijane za Cd bila je najniža, dok je za Pb bila najveća u poređenju sa ostalim ispitivanim elementima. Visoke koncentracije Pb u zemljištima u gradskim sredinama obično potiču od benzina i iz industrijskih procesa, iako je upotreba Pb zabranjena pre više od deset godina, ni danas se ne može zanemariti jer olovo može ostati prisutno u životnoj sredini mnogo godina (Škrbić i sar., 2018).



Slika 37. Box-Whisker dijagram ispitivanih TE u uzorcima gradskog zemljišta sa područja grada Novog Sada

Određene srednje vrednosti TE u ispitivanim uzorcima gradskog zemljišta upoređene su sa holandskim i srpskom regulativom koja se tiču maksimalno dozvoljenih koncentracija TE u zemljištu, slika 38 (Holandska regulativa, 2000; Službeni glasnik, 2018). Kao što se sa slike može videti koncentracije svih ispitivanih elemenata bile su niže od relevantnog holandskog standarda osim za Ni i Cu. Pored toga, koncentracije svih ispitivanih TE bile su u skladu sa srpskim standardom (Službeni glasnik, 2018). Koncentracije Ni i Cu bile su na 41% i 45 % lokacija, redom veće od relevantnog holandskog standarda, a verovatni uzrok tome je saobraćaj. Dodatno, u Tabeli 20. prikazane su prirodno prisutne geohemijske vrednosti koncentracija TE; za ispitivan region (Ubavić i sar., 1993), sve koncentracije dobijene u ovom istraživanju bile su nekoliko puta veće od prirodno prisutnih geohemijskih koncentracija, za neke elemente kao što je Cr čak 9 puta veće.



Slika 38. Poređenje koncentracija TE u uzorcima zemljišta sa holandskim i srpskim regulativama

Dobijeni rezultati u ovom istraživanju upoređeni su sa sličnim studijama koje su sprovedene širom sveta uključujući Lisabon (Portugal), južni region Indije, Wrocław (Poljska), Moskva (Rusija), Torun (Poljska, Atina (Grčka), Almerija (Španija), Torino (Italija), Veles (Severna Makedonija) i Kavala (Grčka), Tabela 21 (Silva i sar., 2021; Hołtra i Zamorska-Vojdiła, 2018; Kosheleva i Nikiforova, 2018; Charzinski i sar., 2017; Argyraki i Kelepercis 2014; Rodriguez Martin i sar., 2013; Acosta i sar., 2011; Stafilov i sar., 2010; Christoforidis i Stamatis, 2009). Koncentracije Pb i Cd dobijene u ovom istraživanju bile su veće od koncentracija dobijenih u Lisabonu (Silva i sar., 2021) i to 9,8 i 1,6 puta, redom.

U poređenju sa Wrocław, Novi Sad je imao veće koncentracije Pb, Ni i Cr (Hołtra i Zamorska-Wojdyła, 2018), dok je u poređenju sa Moskvom, Novi Sad bio zagađeniji sa Pb i Ni (Kosheleva i Nikiforova 2018). Koncentracije svih ispitivanih TE bile su veće u Novom Sadu u poređenju sa Torunom (Charzyński i sar., 2017), dok su koncentracije Pb i Cd u ovoj studiji bile veće 1,1 i 1,6 puta izmerenih u Atini (Argyraki i Kelepertzis., 2014).

Koncentracije Pb, Cd, Ni i Cu u Torinu, Kavali i Velesu (Acosta i sar., 2011; Christoforidis i Stamatis, 2009; Stafilov i sar., 2010) bile su veće od određenih u ovom istraživanju, dok su ispitivani uzorci iz Almerije imali koncentracije pomenutih elemenata manje nego uzorci iz Novog Sada, izuzev Cr.

Tabela 21. Poređenje literaturno dostupnih koncentracija TE u gradskom zemljištu širom sveta

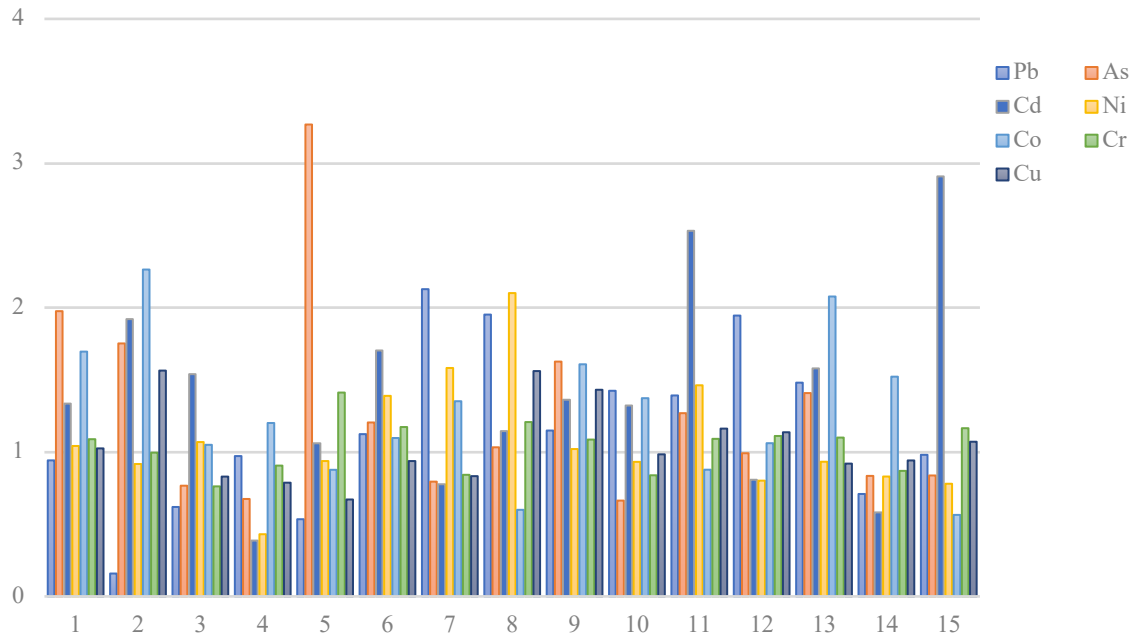
	Pb	As	Cd	Ni	Co	Cr	Cu	Literatura
Ova studija	84,1	6,58	0,657	37,7	7,24	23,3	36,4	
Lisabon	8,50	n.p	0,410	62,4	n.p	51,5	n.p	Silva i sar., 2021
Wrocław	32,8	n.p	0,28	12,5	n.p	10,3	n.p	Hołtra i Zamorska-Wojdyła, 2018
Moskva	50	8,3	1,8	27	7,2	98	61	Kosheleva i Nikiforova, 2018
Torun	25,2	n.p	0,150	3,05	n.p	2,73	11,8	Charzyński i sar., 2017
Atina	77,0	n.p	0,400	111	n.p	163	n.p	Argyraki i Kelepertzis, 2014
Almeria	25,6	n.p	0,40	26,9	n.p	29,6	25,7	Rodríguez Martín i sar., 2013
Torino	169	n.p	n.p	185	n.p	171	90	Acosta i sar., 2011
Veles	340	n.p	12	78,0	16,0	180	52,0	Stafilov i sar., 2010
Kavala	571	n.p	0.20	77,4	n.p	240	48,1	Christoforid i Stamatis, 2009

n.p-nema podataka

Povećane koncentracije TE u uzorcima gradskog zemljišta su dokaz da se Novi Sad razvija veoma brzo i da je potrebno pratiti TE kako bi se sprečilo dalje narušavanja kvaliteta zemljišta.

U cilju određivanja ukupnog doprinosa saobraćaja kao glavnog izvora TE, poređen je sadržaj TE na mestima u blizini puta „a“ i dalje od puta“ deljenjem sezonske srednje

koncentracije TE „a“ u blizini puta i „b“ dalje od puta, slika 39. Odnosom „a/b“ utvrđeno je da je većina uzoraka imala odnos veći od 1 (73% lokacija), što ukazuje na to da na koncentraciju TE utiču emisije iz saobraćaja kako od izduvnih emisija tako i od emisija iz samih vozila usled habanja guma i kočnica. Uzorak 9 imao veći odnos od 1 za sve ispitivane TE, što potvrđuje da je koncentracija TE veća u uzorcima koji su uzeti duž puta.



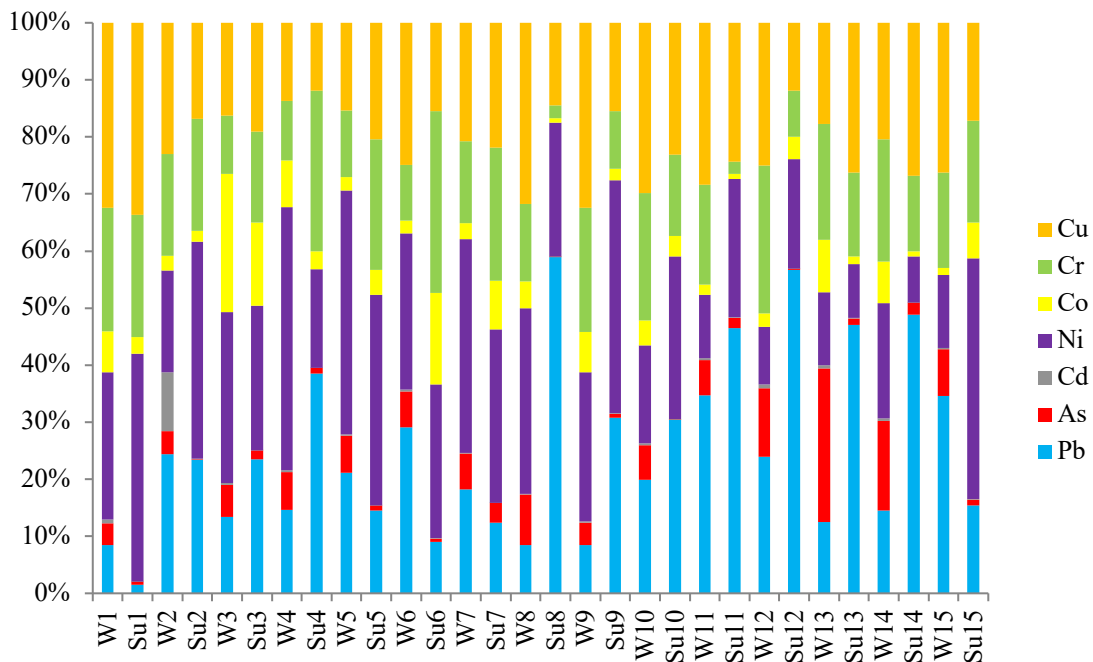
Slika 39. Poređenje koncentracija u blizini puta „a“ i dalje od puta „b“

Međutim, uzorci br. 4 i 14 za većinu TE imali su odnos „a/b“ manji od jedinice što znači da na ovim lokacijama na koncentracije TE ne utiče saobraćaj. Dodatno, uzorci duž puta i dalje od njih poređeni su t-testom koji je pokazao da ne postoji statistički značajna razlika između „a“ i „b“ mesta uzimanja uzoraka.

4.2.1 Sezonska raspodela teških elemenata u gradskom zemljištu

Za istraživanja promena koncentracija TE po sezonama tokom godine ispitan je skup podataka, dobijenih za 15 lokacija i 60 uzoraka. Koncentracije TE dobijene po sezonama (zima (W) i leto (Su)) prikazane su na slici 40. *Mann-Whitey* test nije pokazao statistički značajne razlike između dva perioda uzorkovanja. Koncentracije Pb, Ni i Cr bile

su veće u letnjem periodu dok su koncentracije As, Cd i Co bile veće u zimskom periodu. Koncentracije Cu u oba perioda uzimanja uzoraka bile su slične i iznosile su 31,7 mg/kg zimi i 30,9 mg/kg leti. Koncentracije Pb bile su veće leti posebno na lokacijama Su8 (146 mg/kg), Su12 (211 mg/kg), i Su14 (108 mg/kg) u poređenju sa koncentracijama zimi na istim lokacijama W8 (11,02 mg/kg), W12 (26,9 mg/kg), i W14 (12,4 mg/kg). Slično Pb, koncentracija Co bila je veća leti, što može biti rezultat spiranja zemljišta. Tokom zime spiranje TE iz zemljišta je izraženije usled topljenja snega što bi mogao biti razlog za povećane koncentracije TE tokom leta. Takođe, lokacije W8, W12 i W14 nalaze se u blizini prometnih saobraćajnica te je moguć izvor TE sagorevanje fosilnih goriva.

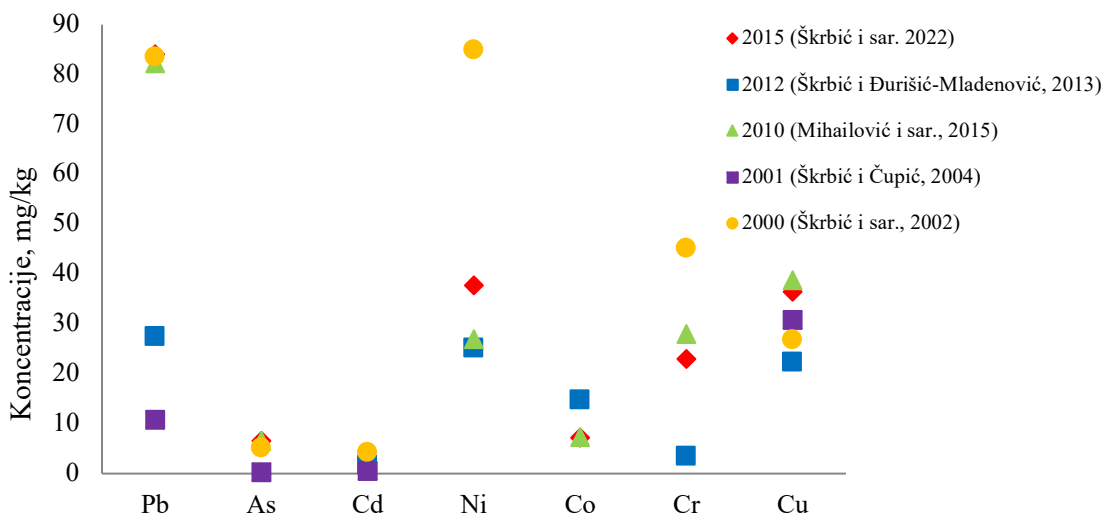


Slika 40. Poređenje koncentracija TE uzoraka sakupljenih tokom zime (W) i leta (Su)

4.2.2 Godišnje promene koncentracija teških elemenata sa područja grada Novog Sada

Prethodno sprovedena istraživanja TE u zemljištu sa područja grada Novog Sada omogućila su poređenje i praćenje zagađenja zemljišta teškim elementima grada Novog

Sada. Za poređenje koncentracija TE u Novom Sadu korišćeni su uzorci sakupljeni 2000. godine, 2001. godine, 2010. godine, 2012. godine i 2015. godine (Škrbić i sar., 2002; Škrbić i Čupić, 2004; Škrbić i Čupić, 2005; Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2013; Mihailović i sar., 2015, Škrbić i sar., 2022), slika 41. Pre razmatranja i diskusije godišnjih promena sadržaja TE važno je napomenuti da su uzorci sakupljeni 2000. godine uzeti neposredno nakon NATO bombardovanja (1999. godine) kada je rafinerija nafte koja se nalazi u blizini Novog Sada bombardovana 12 puta, a u periodu od 24.3. do 9.6. 1999. godine uništeno je 348700m³ rezervoara rafinerije nafte sa više od 100000 t sirove nafte i njenih derivata (Škrbić i sar., 2002). Shodno tome, tokom 2000. i 2001. godine koncentracije svi TE su se menjale od najviših (2000. godine) do nižih (2001. godine) izuzev Cu.



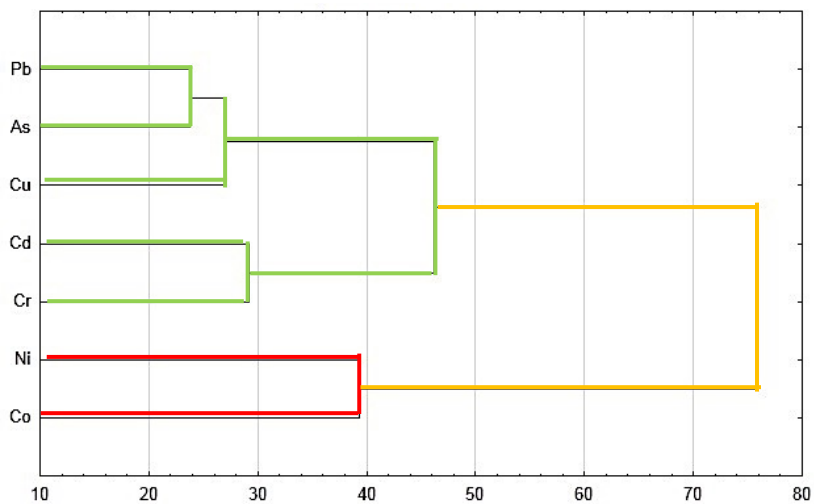
Slika 41. Godišnje promene sadržaja TE u zemljištu nakon 16 godina istraživanja

Prema podacima Međunarodnog monetarnog fonda Republike Srbije (2011), 2001. godina bila je godina stagnacije kada je Srbija počela da se oporavlja od posledica bombardovanja i kada je došlo do propadanja ekonomskih segmenata u državi (Škrbić i Miljević, 2002). Period oporavka Srbije i Novog Sada počeo je u periodu od 2002. godine do 2008. godine (Međunarodni monetarni fond Republike Srbije, 2011), kada je životni standard porastao, a tada počinje oporavak industrije i obnova grada Novog Sada, obnavljaju se putevi i mostovi što je rezultiralo povećanjem koncentracija TE. Kada se

posmatra period od 2010. do 2012. godine, koncentracije Pb, Ni, Cr i Co bile veće 2010. godine u odnosu na 2012. godinu verovatno kao posledica uvođenja propisa vezanih za kvalitet goriva (Škrbić i Đurišić-Mladenović, 2013). U 2015. godini, sve ispitivane koncentracije TE bile su veće u odnosu na 2012. godinu izuzev Co i Cd, ukazujući da se sadržaj TE akumulira godinama i zbog toga je neophodno stalno praćenje životne sredine kako bi se sprečilo zagađenje i poboljšao kvalitet života stanovnika grada Novog Sada.

4.2.3 Izvori teških elemenata u uzorcima gradskog zemljišta sa područja grada Novog Sada

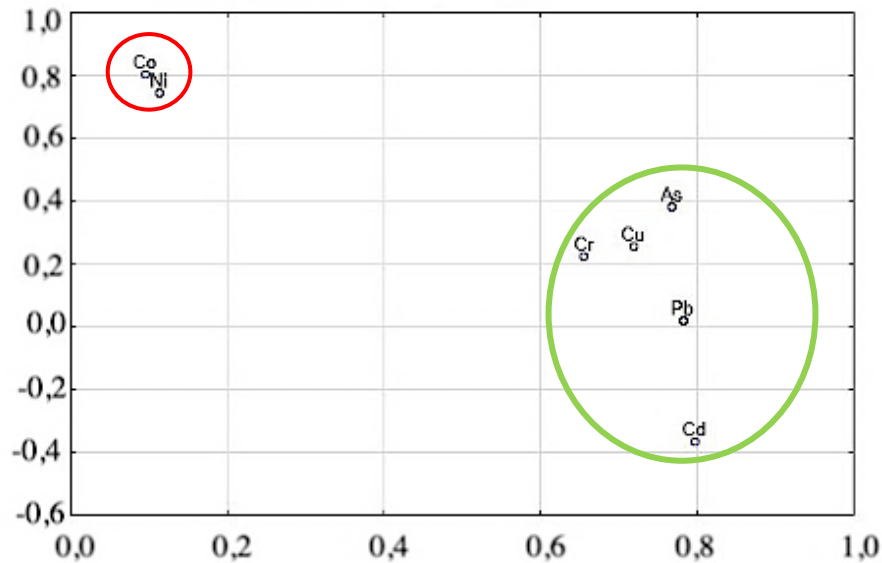
Za određivanje izvora TE korišćeni su: klaster analiza, analiza glavnih komponenata i pozitivna matrica faktorizacije. Klaster analiza prikazana je slici 42, sa koje se može videti da su se izdvojile dve dominantne grupe. Prvu grupu čine dve podgrupe sa Pb, As, Cu i Cd, Cr, dok drugu grupu formira Ni i Co. Male vrednosti Euklidovog rastojanja (niže od 30, za grupu Pb, As, Cu, Cd, i Cr i 40 za grupu (Ni i Co)), ukazuje na njihove zajedničke izvore.



Slika 42. Klaster analiza uzoraka gradskog zemljišta Novog Sada

Da bi se potvrdili zaključci doneti na osnovu klaster analize, primenjena je analiza glavnih komponenata, slika 43. Primenom PCA izdvojile su se dve glavne komponente, PC1 objašnjava 42,7% ukupne varijanse gde su se grupisali Cd, Pb, As, Cu i Cr sa vrednostima

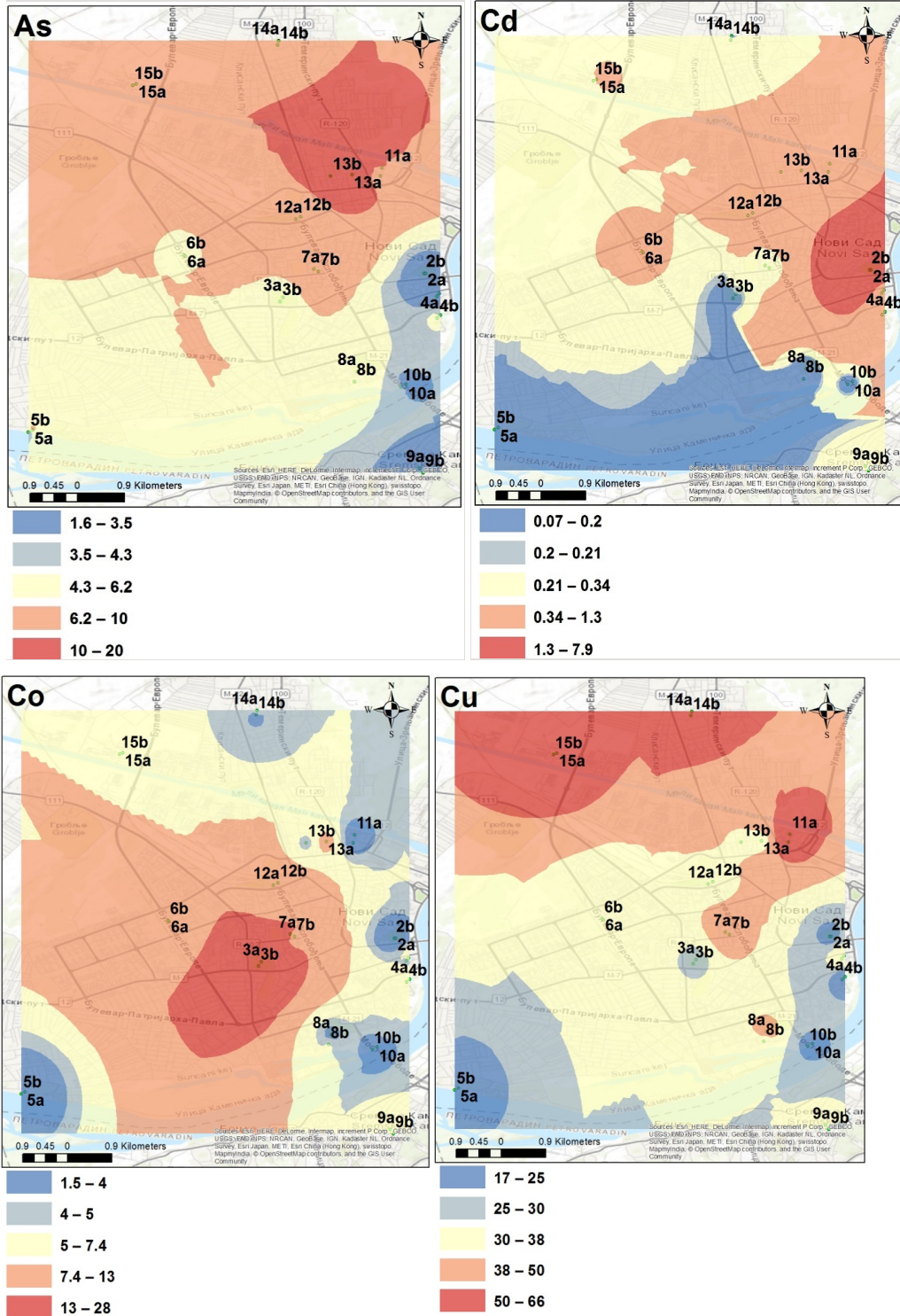
„sopstveni vektori“ 0,796, 0,781, 0,767, 0,717, i 0,654, redom. Druga glavna komponenta (PC2) objašnjava 20,1% ukupne varijanse i značajna je za Co i Ni. Na osnovu analize glavnih komponentata može se pretpostaviti da elementi koji se nalaze u prvoj glavnoj komponenti potiču od antropogenih i prirodnih izvora (Yadav i sar., 2019). Poreklo teških elemenata koji su grupisani u drugoj glavnoj komponenti, PC2 mogu voditi antropogeno poreklo. Dodatno, u urbanom zemljištu Ni je uglavnom poreklom iz saobraćaja (Yassoglou i sar., 1987).



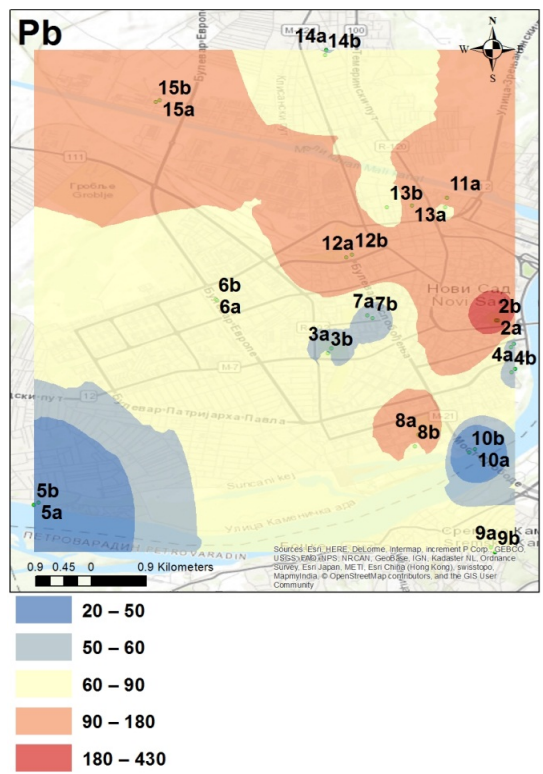
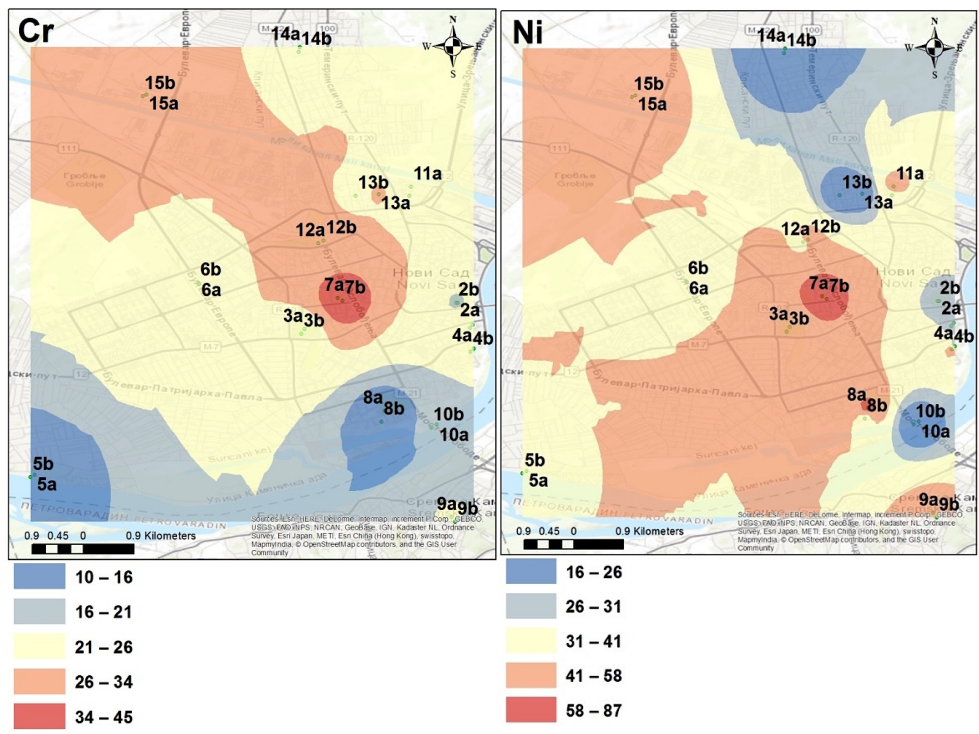
Slika 43. Analiza glavnih komponenti uzoraka zemljišta sa područja grada Novog Sada

4.2.4 Prostorna raspodela teških elemenata uzoraka gradskog zemljišta

Slično kao i kod uzoraka ulične prašine, za ispitivanje prostorne raspodele korišćen je softver ArcGIS za vizuelizaciju raspodele teških elemenata na ispitivanim lokacijama. Detaljni opis ove metode dat je u radu Škrbić i sar. (2017). Tematske mape distribucije prikazane su na slici 44. Koncentracije TE označene su različitim bojama od plave (najniže) do crvene (najviše). Uopšteno govoreći, raspodela TE bila je jedinstvena za svaki ispitivan TE.



Slika 44. Tematske mape distribucije TE u uzorcima gradskog zemljišta

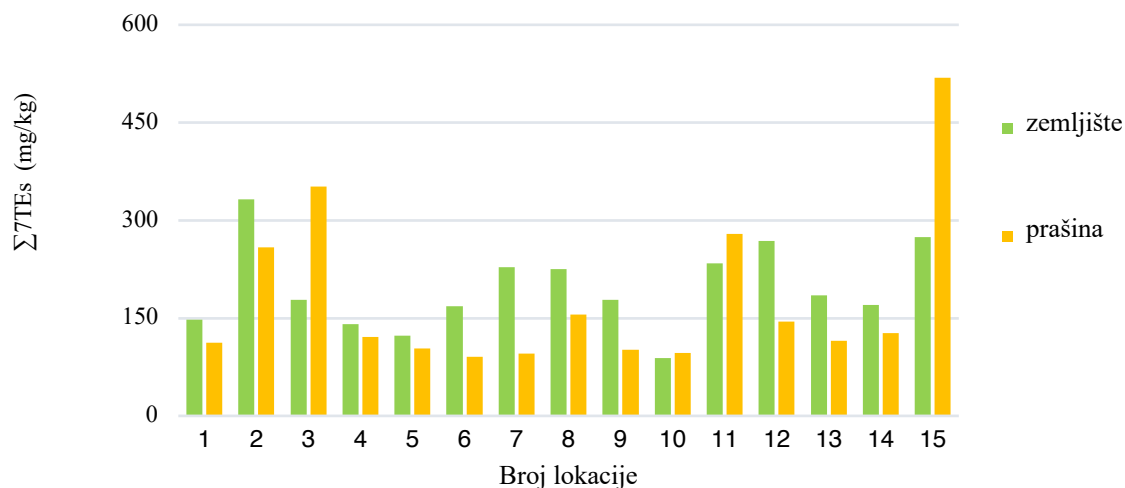


Slika 44. Nastavak

Svaki ispitivani element je na različitim lokacijama kvantifikovan u maksimalnoj koncentraciji što ukazuje da su različite antropogene aktivnosti imale uticaj na obogaćivanje zemljišta određenim teškim elementom. Kao što se sa slike može videti, mape Co i Ni imale sličnu raspodelu TE na ispitivanim lokacijama. Lokacije sa najvišim sadržajima TE uglavnom su sa veoma gustim saobraćajem (lokacije br. 4,7 i 8). Tematske mape distribucije koncentracija za As i Cu pokazale su opadajuće trendove TE od severozapada ka jugoistoku. Dodatno, interesantno je primetiti da su lokacije koje pripadaju školama (lokacije br. 9 i 10) najmanje bile zagađene ispitivanim TE, suprotno tome lokacije koje se nalazile u centralnom gradskom području (lokacije br. 7, 12 i 13) bile su najzagađenije. Tematske mape distribucije Pb, Cd i Cr otkrile su skoro isto ponašanje pomenutih elemenata na lokacija br. 12, 13 i 15.

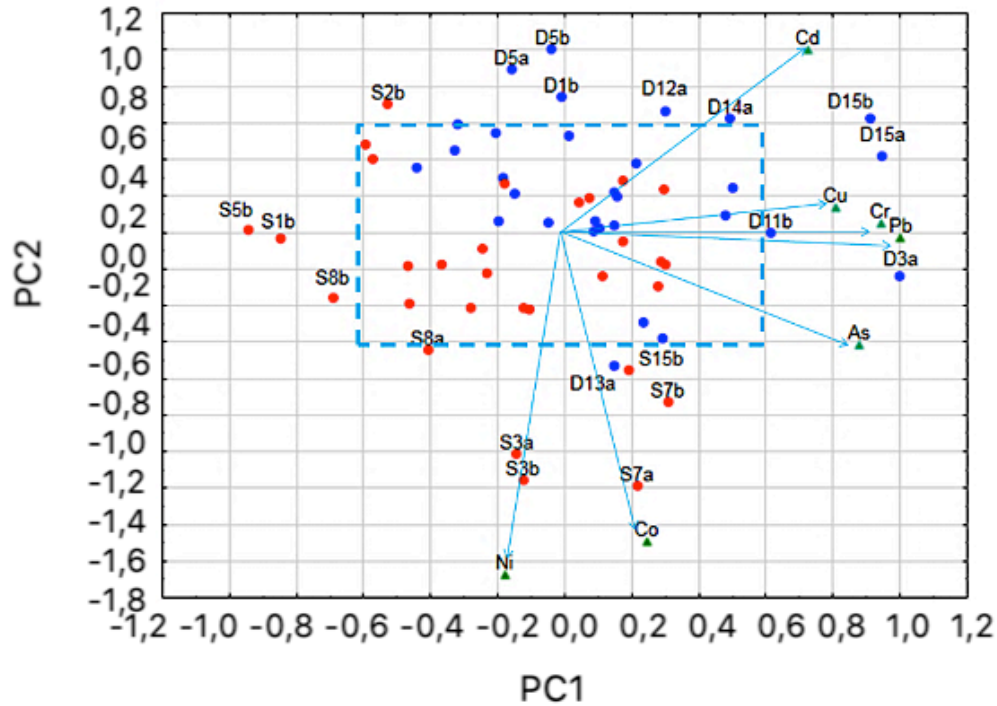
4.2.5 Poređenje uzoraka gradskog zemljišta i ulične prašine sa područja grada Novog Sada

Koncentracije TE određene u gradskom zemljištu i uličnoj prašini, slika 45, poređene su jer su uzorci ulične prašine i gradskog zemljišta uzeti u isto vreme i sa istih lokacija. Uopšteno, prosečne godišnje srednje vrednosti koncentracija uzoraka u zemljišta bile su veće u poređenju sa uzorcima ulične prašine osim koncentracija Cr i Cu u odnosu na sumu ispitivanih TE u uličnoj prašini. Suma sedam ispitivanih TE u uzorcima zemljišta bila je veća na 73% lokacija veća od koncentracija sume istih elemenata u uzorcima ulične prašine.



Slika 45. Poređenje ukupnog sadržaja TE u uzorcima gradskog zemljišta i ulične prašine sa područja grada Novog Sad

Dodatno, na isti skup podataka (kvantifikovane koncentracije TE u uzorcima gradskog zemljišta i ulične prašine) primenjena je analiza glavnih komponenti. Na slici 46 prikazan je „biplot“ grafik, vrednosti manje od (\bar{r}) 0,600 odvojene plavom isprekidanom linijom, a površina unutar pravougaonika predstavlja oblast u kojoj su značajne korelacije između komponentata i originalnih promenljivih, pri čemu uzorci označeni sa prefiksom „S“ predstavljaju uzorke zemljišta, dok uzorci sa prefiksom „D“ predstavljaju uzorke ulične prašine.



Slika 46. Analiza glavnih komponenti u uzorcima gradskog zemljišta i ulične prašine

Kao što se sa slike može videti, srednje vrednosti koncentracija TE uzoraka ulične prašine nalaze se duž pozitivnih vrednosti druge glavne komponenti PC2, dok se uzorci zemljišta nalaze duž negativnih vrednosti PC2. Ovakva raspodela koncentracija ispitivanih uzoraka je usled toga što su koncentracije uzoraka ulične prašine bile niže od koncentracija uzoraka zemljišta. Dodatno, analizom „biplota“ mogu se uočiti lokacije na kojima je veći broj TE kvantifikovan u većim ili nižim koncentracijama. Utvrđeno je da Pb, Cr, Cu i As bile najviše na lokacija D3a, D15a, D15b i D11b, dok su pomenuti TE bili najniži na lokacijama S1b, S5b i S8b. Ovakvim načinom predstavljanja podataka lako se mogu uočiti lokacije sa visokim koncentracijama što je veoma važno pri obradi podataka.

4.3 Teških elemenata u uzorcima poljoprivrednog zemljišta

Osnovni statistički parametri za 32 ispitivana uzorka poljoprivrednog zemljišta sa poplavljenog i kontrolnog područja Jamene prikazani su u Tabeli 22. Kao što se iz Tabele 22 može videti razlike u srednjim i medijana vrednostima koncentracije TE između

plavljenih i kontrolnih uzoraka poljoprivrednog zemljišta bile su zanemarljive. Za plavljene i kontrolne uzorke koncentracije TE bili su u sledećem opadajućem redosledu: Ni > Cu > Cr > Pb > As > Co > Cd. Dodatno, dobijene koncentracije TE upoređene su sa vrednosti utvrđenim propisima Republike Srbije (Službeni glasnik, 2018) i prirodno prisutne geohemijske koncentracije (Ubavić i sar. 1993), Tabela 21, a samo srednje vrednosti koncentracije Ni bile su iznad maksimalno dozvoljenih vrednosti (Službeni glasnik, 2018). Srednje vrednosti koncentracije Pb, Cr, Cu, Ni i As određene u ovom istraživanju bile su iznad prirodno prisutnih geohemijskih vrednosti. Vrednosti koeficijenta varijacije bile su u opsegu od 25% do 80%, što ukazuje da su TE u ispitivanim uzorcima različitog porekla i da mogu biti povezani sa antropogenih i prirodnim aktivnostima.

Tabela 22. Deskriptivna statistika TE u plavljenim i kontrolnim uzorcima poljoprivrednog zemljišta sa područja Vojvodine

TE	Plavljeno zemljište, (mg/kg)				Kontrolno zemljište, (mg/kg)			
	Mini- mum	Maksi- mum	Sr. vrednost	Medijana	Mini- mum	Maksi- mum	Sr. vrednost	Medijana
Pb	3,10	58,0	23,0	20,0	17,0	35,0	23,0	20,0
Cd	0,140	1,39	0,480	0,350	0,011	0,520	0,300	0,350
Cr	16,0	58,0	28,0	26,0	19,0	34,0	26,0	27,0
Co	3,61	13,0	7,30	7,50	3,6	9,30	6,20	5,80
Cu	11,2	59,0	36,0	35,0	19,0	41,0	31,0	32,0
Ni	32,2	93,0	57,0	53,0	38,0	86,0	67,0	71,0
As	0,571	26,0	8,40	6,60	3,44	16,0	10,0	11,0

Sekvencijalna ekstrakcija sprovedena je u cilju utvrđivanja mobilnosti TE i njihove potencijalne biodostupnosti. Olovo u uzorcima plavljenog zemljišta bilo je pretežno prisutno u rezidualnoj frakciji sa srednjom vrednosti koncentraciji od 23 mg/kg, Tabela 23. Slična raspodela Pb među ispitivanim frakcijama bila je i kod kontrolnih uzoraka poljoprivrednog zemljišta sa srednjom vrednošću od 21 mg/kg u rezidualnoj frakciji.

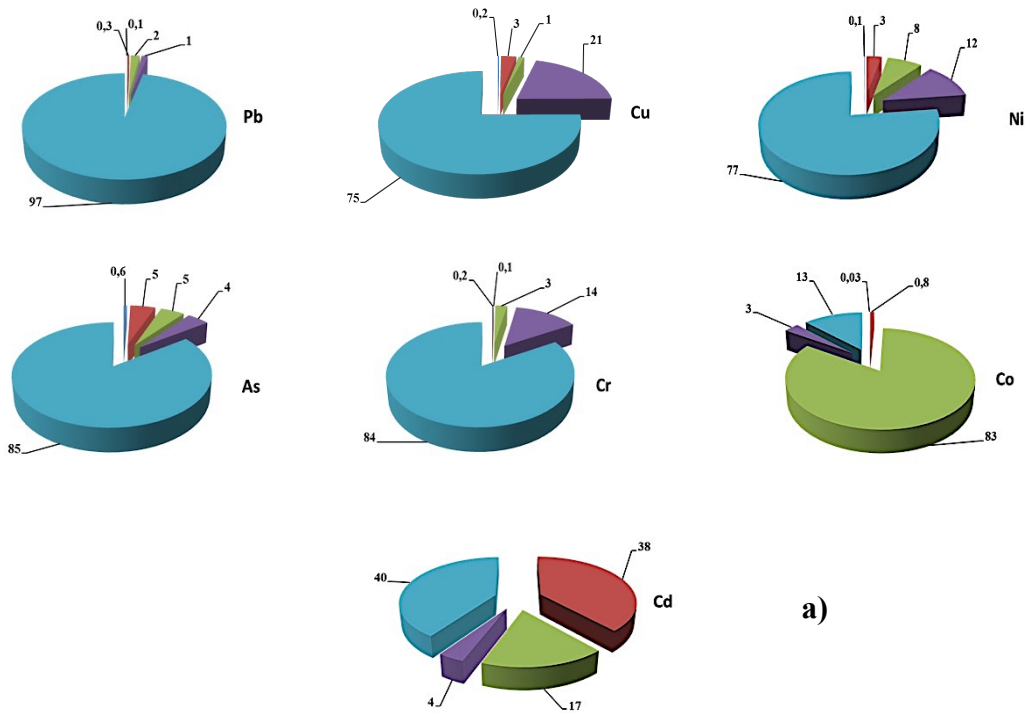
Rezidualna frakcija (F_{rez}) nije dostupna biljkama i mikroorganizmima, a elementi su vezani za mineralne materije koje su prisutne u zemljištu (Barać, 2017).

Za plavljeno i kontrolno poljoprivredno zemljište, udeo rezidualne frakcije u odnosu na ostale određivane frakcije bio je 99% i 97%, redom, slika 47.

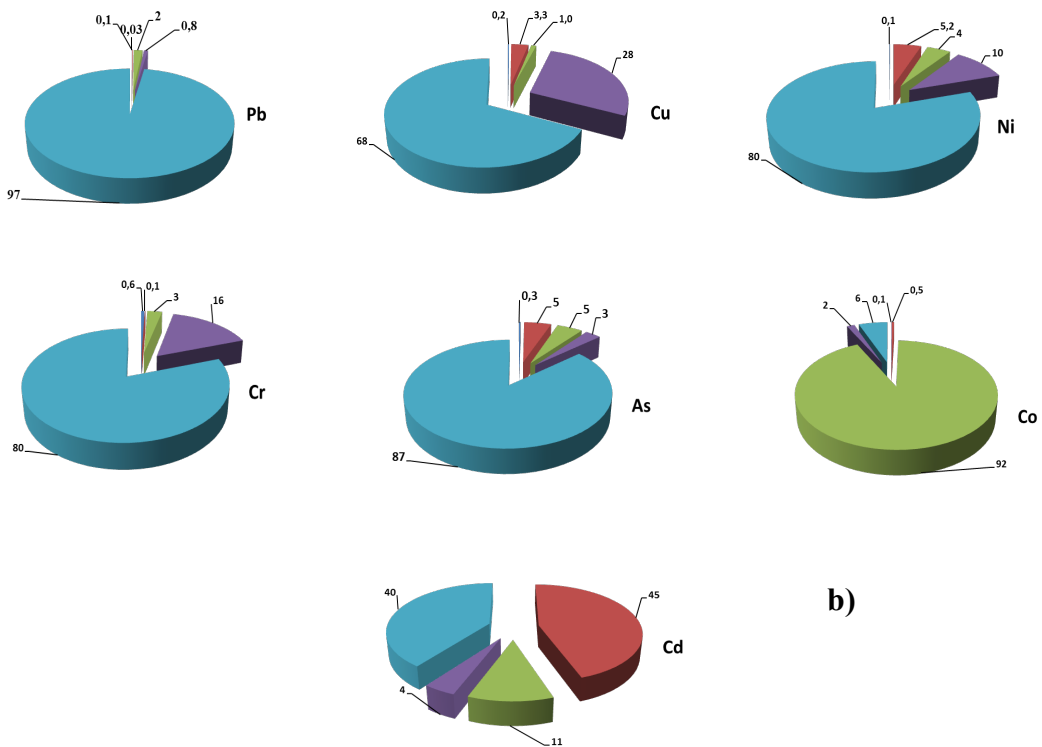
Tabela 23. Koncentracije TE (mg/kg) u pojedinačnim frakcijama dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom

TE		F_{ras}	F_{kr}	F_{red}	F_{oks}	F_{rez}	Σ
		srednja vrednost, mg/kg					
Plavljeni uzorci	Pb	0,013	0,08	0,410	0,270	23,0	24,0
	Cu	0,090	1,20	0,410	7,90	31,0	41,0
	Ni	0,040	1,70	3,90	6,10	44,0	56,0
	Cr	0,060	0,040	0,750	4,00	26,0	31,0
	As	0,050	0,410	0,390	0,360	7,00	8,20
	Co	0,005	0,060	5,90	0,220	1,00	7,20
	Cd	<GDM	0,170	0,080	0,020	0,190	0,460
Kontrolni uzorci	Pb	< GDM	0,030	0,360	0,160	21,0	22,0
	Cu	0,060	1,10	0,320	8,80	22,0	32,0
	Ni	0,070	3,20	2,70	6,30	49,0	61,0
	Cr	0,150	0,030	0,690	3,90	20,0	25,0
	As	0,030	0,470	0,440	0,270	7,80	9,00
	Co	0,005	0,030	5,90	0,100	0,360	6,40
	Cd	<GDM	0,140	0,040	0,013	0,120	0,310

Koncentracije bakara bile su dominantne u rezidualnoj frakciji i oksidabilnoj frakciji. U oksidabilnoj frakciji TE vezani su za organsku materiju i sulfide zemljišta, pri oksidujućim uslovima zemljišta dolazi do razgradnje prisutne organske materije. U uzorcima plavljenog zemljišta rezidualna i oksidabilna frakcija zauzimale su udeo od 87% i 22% za Cu, redom. Slično, uzorcima plavljenog zemljišta, udeo rezidualne i oksidabilne frakcije bakra u uzorcima kontrolnog zemljišta bio je 68% i 28%, što je u saglasnosti sa istraživanjima Nannoni i sar. (2011).



■ Rastvorljiva ■ Kiselo rastvorljiva ■ Reduktabilna ■ Oksidabilna ■ Rezidualna



Slika 47. Udeo teških elemenata svih ispitivanih frakcija sekvencijalnom ekstrakcijom (a) u plavljenim uzorcima (b) kontrolnim uzorcima zemljišta

Dodatno, nekoliko istraživanja koja su sproveli Li i sar. (2001), Imperato i sar. (2003), kao i Mahanta i Bhattacharyya (2011) pokazalo je da Cu ima tendenciju da se vezuje za oksidabilnu frakciju što je posledica afiniteta Cu (II) prema organskoj materiji (Huang i sar. 2007). U okviru ovog istraživanja udeo Cu (<4%) pronađen je u kiselu rastvorljivoj frakciji (F_{kr}) u oba tipa ispitivanih uzoraka. Teški elementi u kiselu rastvorljivoj frakciji usled promene pH vrednosti mogu biti desorbovani jonoizmenjivačkim procesima sa površine zemljišta (Barać i sar. 2017). Raspodela nikla u rezidualnoj frakciji iznosila je 77%, a samo 3% Ni bilo je vezano u kiselu rastvorljivoj frakciji plavljenog zemljišta. Kao što se sa slike može videti slični udeli Ni dobijeni su i za kontrolna zemljišta, u skladu sa istraživanjima koje su sproveli Barać i sar. (2017) koji su ispitivali poljoprivredno zemljište duž reke Ibar na jugu Srbije i na severu Kosova. Dodatno, Adamo i sar. (2002) takođe su potvrdili da je Ni vezan uglavnom za rezidualnu frakciju. U ovom istraživanju u slučaju ispitivanja mobilnosti i biodostupnosti Cr, određeno je da je značajan deo Cr vezan za rezidualnu frakciju (90% u plavljenom zemljištu i 80% u kontrolnom zemljištu).

Istraživanja su pokazala da je Cd najviše bio prisutan u oksidabilnoj frakciji u oba tipa zemljišta. Prisustvo Cd u oksidabilnoj frakcije sa 34% u plavljenom i 45% u kontrolnom zemljištu, ukazuje na to da biljke gajene na ispitivanom zemljištu mogu lako usvojiti ovaj TE.

Takođe, istraživanja Nannoni i sar. (2011) su pokazala da je Cd u oksidabilnoj frakciji bio zastupljen oko 36% u analiziranim uzorcima zemljišta u blizini industrijske zone u Kosovskoj Mitrovici. Sakan i sar. (2007) pokazali su da je 41,3% Cd vezano u oksidabilnoj frakciji u uzorcima sedimenta u reci Tisi. S druge strane, Co je pretežno bio prisutan u reduktabilnoj frakciji sa 83% u plavljenim uzorcima i 90% u kontrolnim uzorcima ispitivanih uzoraka zemljišta. Arsen je najviše bio zastupljen u rezidualnoj frakciji što su potvrdila istraživanja Nannoni i sar. (2011), koji su ukazali da su na to uticale različite antropogene aktivnost. Primena sekvencijalne ekstrakcije pokazala je da je većina TE vezana u rezidualnoj frakciji izuzev Cd i Co. Istraživanja Tessier i sar. (1979) i Wang i Qin (2007) pokazala su da TE koji su vezani u rezidualnoj frakciji ulaze u sastav kristalnih struktura minerala zemljišta i da pri tome ostaju veoma stabilni, te ne mogu biti lako mobilni i biodostupni. Statistički značajne razlike nisu postojale između analiziranih TE u

plavljenom i kontrolnom zemljištu što znači da promena sadržaja TE nije bila povezana sa poplavama. U skladu sa tim, u ispitivanom poplavljenom području transport TE i taloženje rečnog nanosa nakon poplava nije predstavljao potencijalni rizik zagađenja poplavljenog poljoprivrednog zemljišta.

Mobilnost i biodostupnost TE procenjena je korišćenjem faktora mobilnosti (FM) koji je predložen od strane Nannoni i sar. (2011). Na osnovu izračunatog faktora mobilnosti, redosled mobilnosti ispitivanih TE u plavljenim uzorcima bio je sledeći: Cd (37%) > As (6%) > Ni (3%) > Cu (3%) > Co (0,8%) > Pb (0,4%) > Cr (0,3%). Slične vrednosti faktora mobilnosti dobijene su za kontrolne uzorke ispitivanog poljoprivrednog zemljišta. Prema faktoru mobilnosti, Cd je bio najmobilniji u odnosu na ostale ispitivane TE zbog izraženog prisustva u oksidabilnoj frakciji (Mahanta i Bhattacharyya 2011). Nannoni i sar. (2011) su takođe potvrdili da su Cd, zajedno sa Zn i Pb najmobilni TE i samim tim dostupniji biljkama, što znači da pomenuti TE predstavljaju rizik po životnu sredinu u poređenju sa manje mobilnim TE. U ovom istraživanju pokazano je da Co, Pb i Cr nisu mobilni u uslovima koji vladaju u prirodi jer su pretežno vezani za rezidualnu frakciju u oba ispitivana tipa zemljišta (FM<1%).

4.3.1 Potencijani izvori teških elemenata u poljoprivrednom zemljištu sa područja Jamene

Za procenu izvora TE korišćena je analiza glavnih komponenti (Škrbić i sar., 2018). Tri glavne komponente PC1, PC2 i PC3 imaju sadržaje 73% ukupne varijanse podataka, Tabela 24. Prva glavna komponenta, PC1 objašnjava 35% ukupne varijanse, a značajne vrednosti korelacija dobijene su za Cr, Co i Ni. Druga glavna komponenta PC2 objašnjava 21% ukupne varijanse, sa značajnim vrednostima za Cd i Cu, dok je PC3 objasnila 17% ukupne varijanse i u pozitivnoj korelaciji sa Pb i negativnoj sa As. Ukupne koncentracije TE predstavljene su korišćenjem „biplot“ grafika, slika 48. Velike vrednosti korelacija između Ni, Cr i Co i slične srednje i medijane vrednosti ukazuje na moguće njihovo zajedničko poreklo (slika 48 a). Slično su potvrdili Dragović i sar. (2008) koji su ukazali da je prisustvo Ni i Cr u zemljištu verovatno posledica procesa koji se dešavaju u prirodi

što važi i za Co. Druga glavna komponenta (PC2), predstavlja antropogene izvori, a značajna korelacija između Cd i Cu je usled poljoprivrednih aktivnosti (slika 48 a).

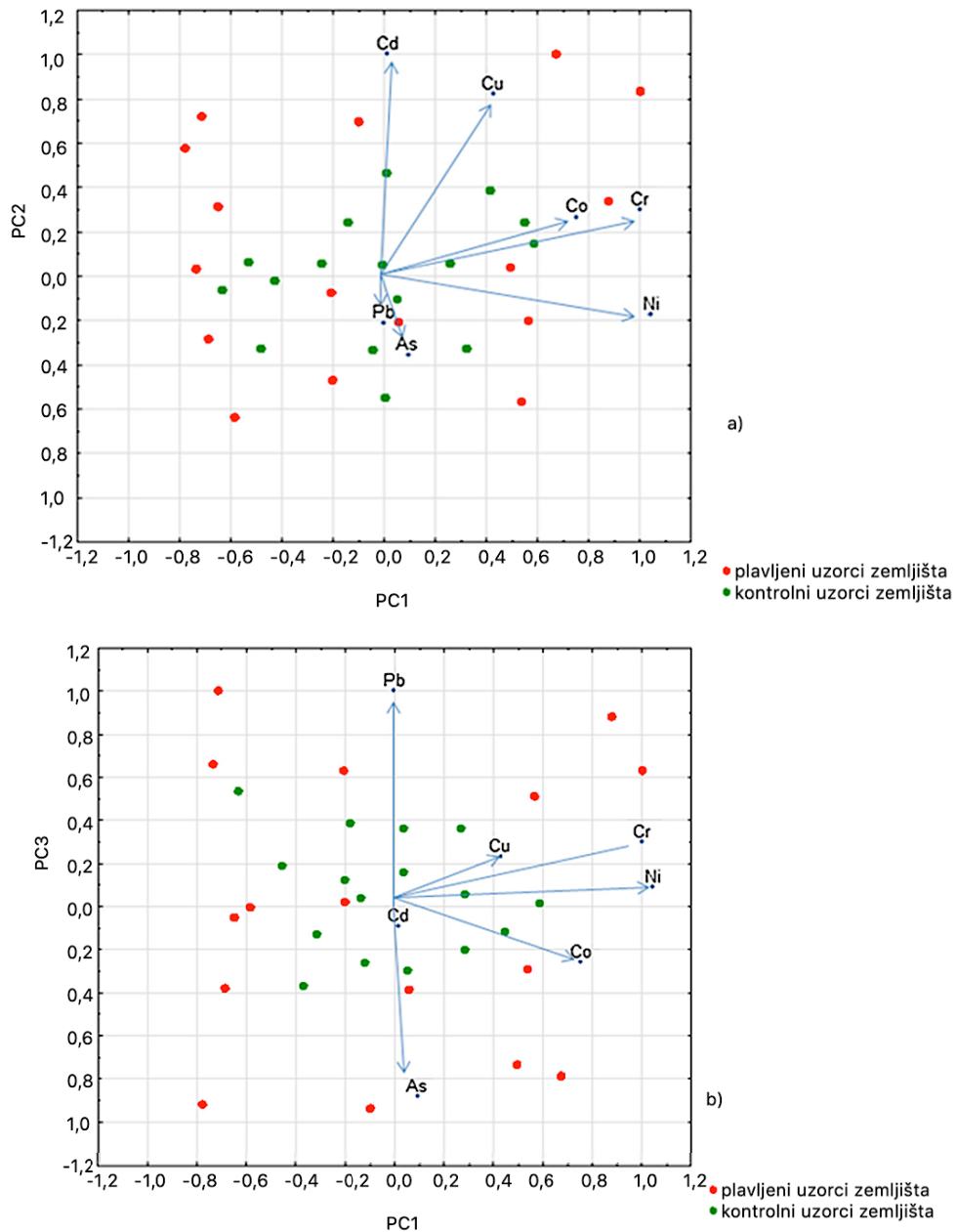
Tabela 24. Analiza glavnih komponenti uzoraka poljoprivrednog zemljišta sa područja Jamene

TE	PC1	PC2	PC3
Pb	-0.002	-0.191	0.837
Cd	0.011	0.910	-0.077
Cr	0.856	0.274	-0.216
Co	0.645	0.245	-0.012
Cu	0.366	0.747	0.195
Ni	0.895	-0.160	0.076
As	0.079	-0.322	-0.738
„sopstveni vektori“	2.44	1.47	1.21
% varijanse	35	21	17
kumulativni %	35	56	73

*podebljane vrednosti veće od ≥ 0.60 predstavljaju korelacije između ispitivanih TE i novih varijabli (Al-Khashman 2013).

Prisustvo Cu u analiziranim uzorcima zemljišta može biti povezano sa upotrebom đubriva jer poljoprivrednici uglavnom koriste veće količine đubriva (uglavnom stočna i mineralna đubriva) za postizanje maksimalnog prinosa (Škrbić i sar., 2021). Tian i sar. (2017) utvrdili su da je prisustvo Cd u poljoprivrednom zemljištu rezultat primene velikih količina stajskog đubriva domaćinstava koji se bave poljoprivredom. Dodatno, prisustvo Cu u poljoprivrednom zemljištu i stajskom đubrivu potiče i od stočne hrane (Dach i Starmans, 2005), kao i od korišćenja insekticida i fungicida. Štaviše, dobijeni rezultati su u skladu sa činjenicom da Cu predstavlja element koji se koristi kao marker za poljoprivredne aktivnosti, posebno vezane za primenu đubriva (Acosta i sar., 2009). Treća glavna komponenta u kojoj korelišu As i Pb, verovatno potiče od mešovityh izvora. Naime, akumulacija As u poljoprivrednom zemljištu potiče od upotrebe fosfatnih đubriva i pesticida koji sadrže As (Wang i sar., 2020). Takođe, Mitrović i sar. (2019) otkrili su da prisustvo As u uzorcima stočne hrane (kukuruz i seno) sakupljenih u okolini Beograda što

je posledica intenzivne poljoprivredne proizvodnje i upotrebe herbicida i insekticida i fosfatnih đubriva koji sadrže As. Poreklo Pb u ispitivanim uzorcima može se povezati sa izduvnim gasovima koje emituju vozila, što je potvrđeno u istraživanjima koje su sproveli Karim i sar. (2015) i Wang i sar. (2020).



Slika 48. „Biplot“ analiza glavnih komponenti a) PC1 i PC2 b) PC1 i PC3 dobijeni za ispitivane TE u poljoprivrednom zemljištu

4.4 Novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja u uzorcima poljoprivrednog zemljišta

U okviru istraživanja vezanih za ovu doktorsku disertaciju po prvi put su analizirana novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja u zemljištu u poograničnoj regiji između Republike Srbije i Mađarske u jednom od najvećih poljoprivrednih regiona u Evropi. Od 926 analiziranih novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u 24 uzorka poljoprivrednog zemljišta iz poogranične regije Republike Srbije i Mađarske kvantifikovano je 12 jedinjenja i to uglavnom pesticida i to u skoro 95% ispitanih uzoraka, slično istraživanjima koje su sproveli Ibrahim i Shalaby (2022). Najzastupljeniji su bili pesticidi i to insekticidi, zatim herbicidi i fungicidi. Slični rezultati dobijeni su u istraživanjima sprovedenih od strane Friedle i sar. (2021) i Böhme i sar. (2018). Prisustvo pesticida u životnoj sredini je zabrinjavajuće zbog njihove toksičnosti i postojanosti (Böhme i sar. 2018). Negativni uticaji po zdravlje ljudi i druge žive organizama specifični su za jedinjenja i variraju u zavisnosti od toksičnosti, puta i vremena izlaganja (Böhme i sar. 2018). U životnoj sredini, zagađenje vazduha, površinsko spiranje zemljišta i infiltracije u podzemne vode su neki od uobičajenih uzroka kontaminacije pesticidima. Koncentracije dobijene u ispitivanim uzorcima poljoprivrednog zemljišta prikazani su u Tabeli 25.

Prilikom analize novootkrivenih jedinjenja, analizirani su i dihlorodifenildihloroetan (DDD) i dihlorodifenildihloroeten (DDE) koji se nalazi u Uredbi koju je donela Vlada Republike Srbije 2019 godine, o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu (Službeni glasnik, 2019). Za DDD i DDE propisane granične vrednosti su 0,1 mg/kg. Godine 1939. prvi put je zabeležena upotreba dihlordifeniltrihloretan (DDT) u poljoprivrednom zemljištu za kontrolu insekata. U zavisnosti od vremena i uslova koji vladaju u matrksuma životne sredine DDT metaboliše do njegovih derivata DDD i DDE. Kada je otkriveno da je DDT rezistentan i da ima negativni uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi, njegova upotreba je zabranjena 1970. godine. Dihlorodifenildihloroetan (DDD) kvantifikovan je u sedam uzoraka poljoprivrednog zemljišta (uzorci br. 1, 3, 7, 9, 11, 17 i 19), ali su sve određene koncentracije bile ispod graničnih vrednosti propisanih Uredbom Vlade Republike Srbije (Službeni glasnik 2019).

Tabela 25. Novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja, DDE i DDD u uzorcima poljoprivrednog zemljišta

Broj uzoraka	Koncentracija ispitivanog jedinjenja, mg/kg												
	Ciro-mazin	o,p-'DDD	Pendi-metalin	Boska-lid	N,N Dietil toluamid	Tri-fluralin	Benzo-fenon	Cinerin I	p,p'-DDE	Fenpro-pidin	Propa-mokarb	Di-butilftalt	Ciklo-pentadek anon
1	0,010	0,081	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
2	0,030	<GDM	0,010	0,09	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
3	0,006	0,07	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
4	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,09	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
5	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,046	<GDM	0,025	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
6	0,011	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,044	<GDM	<GDM	<GDM
7	0,052	0,065	0,110	<GDM	0,111	0,007	0,07	<GDM	0,061	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
8	0,012	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,043	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
9	0,007	0,056	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,061	0,658	<GDM	0,061	<GDM
10	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,942	<GDM	<GDM	<GDM
11	<GDM	0,063	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
12	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,067	0,287	0,09	<GDM	<GDM
13	0,073	0,07	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
14	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,262	0,008	<GDM	<GDM
15	0,169	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,071	0,957	<GDM	<GDM	<GDM
16	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
17	<GDM	0,073	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,126	<GDM	<GDM
18	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,161	<GDM	<GDM	<GDM
19	0,06	0,061	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
20	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,081	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
21	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM
22	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,683	<GDM	<GDM
23	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	<GDM	0,091	0,178
Srednja vrednost	0,0331	0,0267	0,0099	0,0088	0,0153	0,0053	0,0090	0,0070	0,0191	0,1474	0,0440	0,0087	0,0125
St.dev.	0,0458	0,0306	0,0219	0,0177	0,0284	0,0011	0,0140	0,0080	0,0268	0,2951	0,1425	0,0179	0,0361
Maks.	0,1690	0,0800	0,1100	0,0900	0,1110	0,0100	0,0700	0,0430	0,0810	0,9570	0,6830	0,0910	0,1780
Min.	0,01	0,0267	0,0219	0,008	0,0153	0,0053	0,0140	0,0080	0,0191	0,044	0,008	0,0087	0,00361

Sa druge strane, DDE kvantifikovan je u četiri uzoraka (uzorci br. **9**, **12**, **15** i **20**) sa srednjom vrednošću koncentracije 0,019 mg/kg, što je ispod Uredbom propisanih graničnih vrednosti. Iz grupe insekticida određene su koncentracije ciromazina, cinerina I i N, N-dietil toluamida. Ciromazin ($C_6H_{10}N_6$) predstavlja organsko jedinjenje koje se koristi kao regulator insekata i pripada grupi triazinskih derivata, a često se može naći u životnoj sredini što predstavlja potencijalni rizik po životnu sredinu. Ciromazin je veoma perzistentno i toksično jedinjenje, a prisustvo ciromazina u zemljištu negativno utiče na prisustvo azota u kompostu, a veoma je stabilan u životnoj sredini i mikroorganizmi ga sporo razgrađuju, te njegovo prisustvo u stajskom đubrivu ima dugotrajan uticaj na životnu sredinu (Tang, 2020). Ciromazin je određen u četrnaest uzorka poljoprivrednog zemljišta (uzorak br. **1**, **2**, **3**, **6**, **7**, **8**, **9**, **13**, **15** i **19**), a srednja vrednost koncentracije uzoraka je 0,033 mg/kg. Koncentracije ciromazina određene su na poljoprivrednim usevima gde se uglavnom gaje paprika i paradajz, utvrđeno je da prisustvo ciromazina u koncentracije preko 15 mg/kg utiče na kapacitet azotofiksacije komposta (Guo i sar., 2022). Cinerin I ($C_{20}H_{28}O_3$) koristi se za suzbijanje raznih štetočina u poljoprivredi i u domaćinstvima, kao i u zdravstvenim ustanovama. Koncentracija veća od granice detekcije metode za cinerina I, određena je u uzorku br. **8** na polju gde se gaje paradajz. N, N-dietil toluamida (DEET, $C_{12}H_{17}NO$) predstavlja insekticid koji se koristi za suzbijanja komaraca. Naučnici širom sveta upozoravaju na štetna dejstva ovog insekticida naročito po zdravlje dece. Međutim, upotreba ovog insekticida još uvek nije zabranjena ni u Evropskoj uniji ni u SAD-u jer se toksična dejstva još uvek ispituju. N, N-dietil toluamida određen je u uzorcima br. **4**, **5** i **7**, koji su uzeti u Čantaviru, a na kojima se gaje paprika i paradajz. Iz grupe herbicida određena su dva jedinjenja: pendimetalin i trifluralin. Pendimetalin ($C_{13}H_{19}N_3O_4$) se koristi pri uzgoju povrća za suzbijanje korova u vreme njihovog rasta i uglavnom se primenjuje na zemljišta sa sadržajem humusa većim od 1,5%, a trenutno se nalazi u trećoj kategoriji toksičnog dejstva. Koncentracije pendimetalina određene su na lokacijama br. **2** i **7** na mestima na kojim se gaje paprika. Naučnici širom sveta ispituju negativna dejstva primene pendimetalin-a na životnu sredinu i zdravlje ljudi (Luks i sar., 2021). Trifluralin ($C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$) je određen u uzorku br. **7**, a koristi se za suzbijanje jednogodišnjih korova, a 1986 godine ovo jedinjenje je klasifikovano u četvrtu grupu toksičnih jedinjenja sa mogućim kancerogenim dejstvom po zdravlje ljudi. Dodatno, u istraživanjima koje su

sproveri Szekacs i sar. (2015) u podzemnoj vodi i zemljištu u Mađarskoj, otkriveno je da je trifluralin jedan od najčešćih prisutnih insekticida u vodi i zemljištu u odnosu na ostale ispitivane pesticide (Szekacs i sar. 2015). Uzorcima poljoprivrednog zemljišta određene su koncentracije pojedinih fungicida kao što su: boskalid, fenpropidin i propamocarb. Boskalid ($C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$) je fungicid „nove generacije“ čiji mehanizam delovanja sprečava disanje gljiva tako što blokira mesta gde dolazi do stvaranja hemijskih veza u mitohondrijskom kompleksu II uključenog u Krebsov ciklus (Jabot i sar., 2015). Na tržištu se nalazi od 2002. godine a intenzivno se koristi u periodu cvetanja, za suzbijanje sive plesni i bolesni listova kod voća, povrća kao što su kukuruz, šargarepa, kupus, pasulj i dr. Boskalida je kvantifikovan u uzorku br. **2**, koji je od svih ispitivanih uzoraka, jedini imao koncentraciju veću od granice detekcije metode. U istraživanjima koja su sprovedena u Sjedinjenim američkim državama i Španiji, boskalid je bio najčešće prisutan pesticid u 72% uzoraka površinske vode (Jabot i sar., 2015). Fenpropidin ($C_{19}H_{31}N$) se najčešće primenjuje za suzbijanje pegavosti lista i pepelnica. Fenpropidin od svih ispitivanih jedinjenja određen je kod najvećeg broja uzoraka, uključujući uzorke br. **6, 9, 10, 12, 14, 15** i **18**. Naučne studije širom Evrope potvrdile su da intenzivnim korišćenjem fenpropidina, ovo jedinjenje akumulira u zemljištu i postaje perzistentno (EFSA, 2007). Propamokarb ($C_9H_{20}N_2O_2$) je pesticid koji deluje na formiranje lipida neophodnih za održavanje i formiranje ćelijske membrane i uglavnom se koristi za zaštitu voća i povrća, a služi i za suzbijanje gljiva. Najveća koncentracija propamokarba određena je u uzorku br. **22**, dok su koncentracije u uzorcima br. **12** i **14** bile veće od granice detekcije instrumenta. Iako je koncentracija u uzorku br. 22 bila veća (0,683 mg/kg) poznato je da propamokarba ima kratko vreme poluraspada u zemljištu, od 1-30 dana, te se visoka koncentracija može biti posledica uzorkovanja zemljišta na kom je prskano povrće tj paprika. Dodatno, rezultati dobijeni u ovom istraživanju, slični su istraživanjima koje su sproveli Bürger i sar. (2012) u kojem je ispitana upotreba pesticida tokom više sezona na različitim farmama u Nemačkoj. Istraživanja su potvrdila kontinuiranu upotrebu pesticida i to najmanje dva tretmana godišnje fungicidima i jedan tretman herbicidima (Bürger i sar. 2012). Dobijeni rezultati u okviru ove doktorske disertacije ne ukazuju na toksične koncentracije koje bi negativno uticale na ljude i životinje. Međutim, u cilju donošenja preventivnih mera i opštoj proceni stanja zagađenja treba uključiti i sinergističke efekte „koktela pesticida“

(Friedle i sar. 2021). Dodatno, rezultati sprovedeni u ovom istraživanju ukazali su na potrebu ispitivanja novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u zemljištu i uključivanja novootkrivenih organskih zagađujućih jedinjenja u Uredbe koje propisuju maksimalno dozvoljene koncentracije u cilju praćenja pesticida u hrani i zaštiti zdravlja potrošača. Iako je upotreba novih pesticida u stalnom porastu, ne postoji dovoljno podataka o njihovoj štetnosti i mehanizmima delovanja.

4.4.1 Perfluorovana jedinjenja u površinskim vodama reke Dunav

Od jedanaest analiziranih PFC-a jedinjenja, četiri PFC jedinjenja (PFNA, PFOS, PFOA i PFHxA) određena su u svim uzorcima površinskih voda, dok su PFDA i PFUnA detektovani u pojedinim (Tabela 26). Naime, za PFUnA i PFDA određena je učestalost detekcije od 33% i 67%, redom, dok su PFNA, PFOS, PFOA i PFHxA pokazala veliku učestalost detekcije (100%) u uzorcima površinskih voda.

Koncentracije PFOA i PFHxA u svim analiziranim uzorcima bile su veće od 5 ng/L. Perfluorooktanska kiselina i PFHxA čine između 27% i 46% i 25% i 36% ukupnih koncentracija PFAS. Perfluorooktansko sulfonska kiselina čini između 9,4 i 37 % ukupne koncentracije PFC jedinjenja. Ovakav način raspodele jedinjenja sličan je podacima dobijenim u istraživanjima površinskih voda u Evropi (McLachlan i sar., 2007) i Šri Lanki (Guruge i sar., 2007) gde je određeno da su jedinjenja kao što su PFOS i PFOA bila dominantna, ali je PFNA pronađen u nižim koncentracijama u odnosu na ostala istraživanja. Međutim, navedena istraživanja razlikuje od istraživanja sprovedenih u rečnim sistemima u Japanu i Vijetnamu gde su koncentracije PFOA i PFNA bile veće u odnosu na koncentracije PFOS (Onghena i sar. 2012). Razlog tome je to što se PFOA koristi u proizvodnji fluoropolimera kao što su Teflon i slični proizvodi (McLachlan i sar., 2007). Sva ostala kvantifikovana PFC jedinjenja čine manje od 10% ukupnih koncentracija PFC jedinjenja.

Tabela 26. PFCs jedinjenja određena u uzorcima površinskih voda reke Dunav

Uzorak	PFHxA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFUnA
ng/L						
12.11.3-U	5,94	8,85	3,23	1,53	2,06	1,03
12.11.3-D	11,4	11,1	2,98	3,73	2,39	0,195 ^a
20.11.5-U	8,37	13,9	3,82	1,54	1,97	0,96
20.11.5-D	11,8	13,8	3,53	4,95	0,29 ^a	0,195 ^a
21.11.6-U	11,1	12,9	4,08	4,17	2,03	0,0600
21.11.6-D	10,3	10,9	14,9	3,66	0,290 ^a	0,195 ^a
25.11.8-U	11,0	11,9	5,27	1,42	4,42	0,195 ^a
25.11.8-D	8,38	14,2	6,27	1,69	1,89	0,94
27.11.10-U	9,49	11,8	4,64	1,62	1,71	0,195 ^a
27.11.10-D	8,89	11,6	3,40	1,99	2,10	0,195 ^a
29.11.12-U	12,0	11,4	9,53	2,36	0,290 ^a	0,195 ^a
29.11.12-D	11,8	13,0	11,7	4,60	0,290 ^a	4,60
Srednja vrednost	10,0	12,1	6,11	2,77	1,64	0,758
Medijan_	10,6	11,8	4,36	2,18	1,93	0,195
Minimum	5,94	8,85	2,98	1,42	0,290	0,195
Maksimum	12,0	14,2	14,9	4,95	4,42	4,60
Učestalost detekcije, %	100	100	100	100	67,3	33,2

^avrednosti za koje su uzete vrednosti polovine GKM (u skladu sa Direktiva EU, 2013)

Korišćenjem t-testa utvrđeno je da nije bilo statistički značajne razlike u kvantifikovanim koncentracijama dobijenim u ovom istraživanju između analiziranih PFC jedinjenja u ispitivanim uzorcima. Najveće kvantifikovane koncentracije PFOS i PFOA bile su 14,9 ng/L (srednja vrednost 6,11 ng/L) i 14,2 ng/L (srednja vrednost 12,1 ng/L), redom. Perfluorooktansko sulfonska kiselina i PFOA zajedno sa PFHxA (srednja vrednost 10,0 ng/L) kvantifikovani su u najvećim koncentracijama u poređenju sa ostalim ispitivanim jedinjenjima. Kvantifikovane koncentracije drugih jedinjenja (PFUnA, PFDA i PFNA) bile su niže od 5 ng/L. Koncentracija PFOS je bila je veća od koncentracije propisane od strane Evropskog parlamenta, Direktivom iz 2013. godine koja iznosi 0,65 ng/L za svaki analizirani uzorak površinske vode tokom perioda uzorkovanja (Direktiva

EU, 2013). Štaviše, nijedan od analiziranih uzoraka nije bio prisutan u koncentraciji koja je bila iznad maksimalno dozvoljene vrednosti od 100 ng/L koja je propisana za PFOA površinske vode. U izveštaju Zajedničkog istraživanja Dunava koje je sprovedla Međunarodna komisija za zaštitu reka (*engl. Joint Danube Survey*) navodi se da je prosečnu koncentracija na godišnjem nivou PFOA u reci Dunav 8,10 ng/L nizvodno od Budimpešte i 7,20 ng/L prosečna koncentracija na godišnjem nivou PFOS u reci Dunav u Sobu kod Budimpešte (JDS3, 2022).

Rezultati u ovoj studiji poređeni su sa prethodno objavljenim rezultatima koji su dobijeni na osnovu Zajedničkog istraživanja reke Dunava koje je sprovedla Međunarodna komisija za zaštitu Dunava (*engl. International Commission for the Protection of the Danube River, ICPDR*), 2013. godine (JDS3, 2022). Zajedničko istraživanje reke Dunav je u analizu uključilo šest PFC jedinjenja: PFBS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFOS i PFNA u reci Dunav i njenim pritokama. Od navedenih PFC jedinjenja, PFBS, PFHxA, PFOA i PFOS, kvantifikovani su sa prosečnom vrednošću od 1,60 ng/L (maks. 3,70 ng/L), 4,00 ng/L (8,50 ng/L), 8,10 ng/L (36,5 ng/L), i 7,20 ng/L (26,2 ng/L), redom. Perfluorooktansko sulfonska kiselina, PFOA i PFHxA su kvantifikovani sa učestalošću preko 90%, što je u skladu sa rezultatima dobijenim u ovom istraživanju. Prosečne koncentracije PFOS (7,2 ng/L), PFOA (8,1 ng/L) i PFHxA (4,0 ng/L) bile su slične sa rezultatima dobijenim u ovoj istraživanju. Zajedničko istraživanje reka Dunav koje je sprovedene 2013 godine, ukazalo je na to da su određene koncentracije PFOS bile veće od vrednosti propisanih standardom kvaliteta životne sredine EU koje iznose 0,651 ng/L, na 94% ispitivanih lokacija, kao i od koncentracija određenih u ovom istraživanju. Međunarodna komisija za zaštitu Dunava je i 2007. godine takođe je organizovala program praćenja nekih polarnih organskih zagađujućih jedinjenja, među kojima je ispitivano prisustvo šest PFC (PFHpA, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFUnA) u reci Dunav. Tada je učestalošću detekcije PFOS i PFOA bila preko 90%, sa prosečnim koncentracijama od 8 i 20 ng/L, redom. Pored toga, srednja vrednost koncentracija PFOA i PFOS dobijena u ovoj studiji upoređena je sa koncentracijama dobijenim u istraživanjima pojedinih evropskih rečnih sistema kao što su: Kampen IJssel (Holandija) (Fiedler i sar., 2019), reka Ebro (Španija) (Lorenzo i sar., 2016), reka Temza (Ujedinjeno Kraljevstvo) (Schwanz i sar.,

2016), Reka Rajna (Nemačka) (Skutlarek i sar., 2006) u cilju procene stepena zagađenja PFC jedinjenjima, Tabela 27.

Koncentracije PFOS u Kampen IJssel (9,90 ng/L) i reci Rajni (8,56 ng/L) bile istog reda, ali nešto veće od koncentracija dobijenih u ovom istraživanju, dok su koncentracije u reci Ebro i Temzi bile 4,4 i 3,1 puta veće od koncentracija dobijenih u studiji (Fiedler i sar., 2019; Skutlarek i sar., 2006; Lorenzo i sar., 2016; Schwanz i sar., 2016). Koncentracije PFOA u reci Rajni (3,66 ng/L) i Temzi (11,7 ng/L), bile su u odnosu na ova istraživanja, dok su koncentracije u reci Ebro bile 10,3 puta veće (Skutlarek i sar., 2006; Schwanz i sar., 2016; Lorenzo i sar., 2016).

Tabela 27. Poređenje koncentracija PFOA i PFOS u rečnim evropskim sistemima

	PFOA, ng/L	PFOS, ng/L
Ovo istraživanje	12,1	6,11
Zajedničkog istraživanja Dunava (JDS3, 2022)	8,50	7,20
Kampen IJssel (Holandija) (Fiedler i sar., 2019)	n.p.	9,90
reka Ebro (Španija) (Lorenzo i sar., 2016)	125	27,0
Temza (Ujedinjeno Kraljevstvo) (Schwanz i sar., 2016)	11,7	18,9
reka Rajna (Nemačka) (Skutlarek i sar., 2006)	3,66	8,56

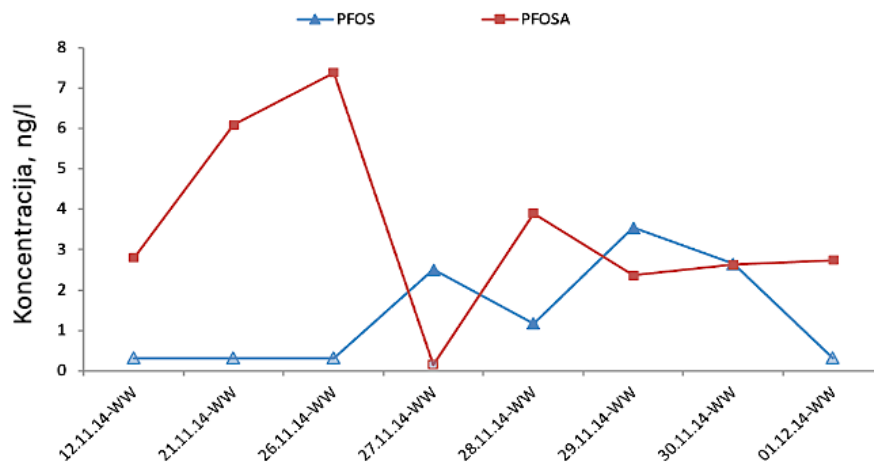
n.p. nema podataka

Perfluorooktansko sulfonska kiselina je kvantifikovan u koncentraciji od 5,7 ng/g, dok je ukupan sadržaj PFC iznosio 6,3 ng/g. Preračunata koncentracija PFOS u vodi korišćenjem koeficijenta adsorpcije iznosila je 24,09 ng/L. Srednja preračunata koncentracija PFOS (24,09 ng/L), bila je skoro četiri puta veća od srednje koncentracije PFOS (6,11 ng/L) određene u ovom istraživanju. Dodatno, zanimljivo je napomenuti da je broj ukupno identifikovanih PFC jedinjenja u ispitivanim u uzorcima površine reke Dunav bio manji od granične vrednosti propisanu za vodu za piće u Danskoj, od strane Agencije za zaštitu životne sredine koji iznosi 100 ng/ L za 11 PFC jedinjenja uključujući PFBS, PFHxS, PFOS, 6:2 fluorotelomer sulfonsku kiselinu (6:2 FTSA), PFBA, perfluoro-n-pentansku kiselinu (PFPeA, PFFH) PFHpA, PFOA, PFNA i PFDA. Štaviše, zbir PFC

jedinjenja u uzorcima površinske vode Dunava bio niži od graničnih vrednosti koncentracija koju je u Švedskoj propisala Nacionalna agencija za hranu, koji iznosi 90 ng/L za sedam PFC uključujući PFOA, PFOS, PFBS, PFPeA, PFHkA, PFHpA i PFHxS. Osim toga, vredi napomenuti da je Institut za vodu za piće Ujedinjenog Kraljevstva, 2021. godine propisao granične koncentracije samo za PFOA i PFOS od 10,0 ng/L za svaku od njih, dok su u Holandiji 2020. godine, granične koncentracije propisane za PFOA 390 ng/L i za PFOS 90 ng/L.

4.4.2 Perfluorovana jedinjenja u otpadnim vodama reke Dunav

U uzorcima otpadne vode reke Dunav od 11 ispitivanih PFC jedinjenja kvantifikovane su koncentracije samo PFOS i PFOSA (slika 49). Perfluorooktansko sulfonska kiselina je kvantifikovan u opsegu koncentracija od 0,321 ng/L do 3,54 ng/L, dok je PFOSA kvantifikovan u opsegu koncentracija od 0,140 ng/L do 7,38 ng/L. Učestalost detekcije PFOS i PFOSA su bila je 50 i 88%, redom. Budući da PFOSA nije pronađen u uzorcima površinskih voda, može se zaključiti da neprečišćena otpadna voda nema uticaj na koncentracije PFOSA u reci Dunav. Sličan zaključak se može izvesti i za PFOS jer je određena srednja vrednost (6,1 ng/L) za uzorke površinskih voda uzvodno i nizvodno od mesta ispuštanja otpadnih voda u reku Dunav skoro 2,5 puta veća nego u uzorcima otpadnih voda (2,50 ng/L).



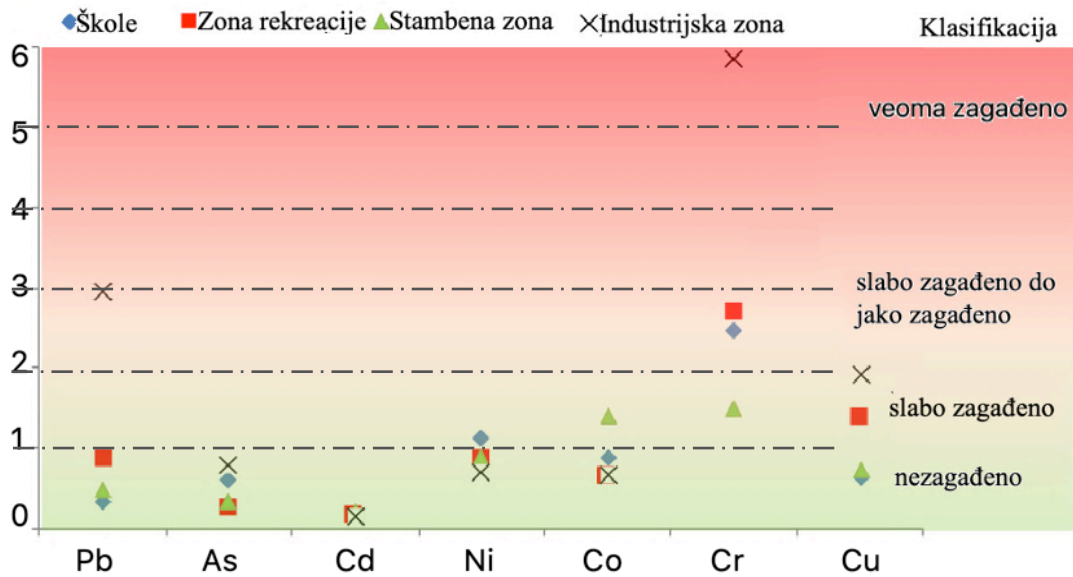
Slika 49. Koncentracije PFOS PFOSA u uzorcima otpadne vode reke Dunav

4.5 Procena rizika

4.5.1 Procena rizika zagađenja u ispitivanim uzorcima ulične prašine

Sveobuhvatna procena stepena zagađenja ulične prašine obično se svodi na primenu indeksa zagađenja (Li i sar., 2017). Zagađenje ispitivanih uzoraka prašine procenjeno je korišćenjem I_{geo} , Er, RI i mRI. Navedeni indeksi se koriste uglavnom za procenu stepena zagađenja zemljišta, međutim, istraživanja su pokazala da se mogu primeniti i da uličnu prašinu (Wei i sar., 2015). Izračunate vrednosti indeksa geoakumulacije prikazane su na slici 50. Redosled ispitivanih TE na osnovu I_{geo} indeksa po zonama bio je sledeći: industrijska Cr > Pb > Cu > As > Ni > Co > Cd; zona rekreacije Cr > Cu > Ni > Pb > Co > As > Cd; škole Cr > Ni > Co > Cu > As > Pb > Cd i stambena zone: Cr > Co > Ni > Cu > Pb > As > Cd.

Vrednosti za indeks geoakumulacije za As, Cd, Ni i Co bile su između 0,28 i 0,80 (srednja vrednost 0,51); 0,14 i 0,22 (srednja vrednost 0,18); 0,70 i 1,1 (srednja vrednost 0,90) i 0,67 i 1,4, (srednja vrednost 0,91) redom, što ukazuje na to da ispitivani uzorci ulične prašine prema klasifikaciji indeksa geoakumulacije priradaju nezagađenoj do umereno zagađenoj kategoriji, slika 50. Dok je vrednosti indeksa geoakumulacije za Cr bila u opsegu od 1,5 do 5,8 (srednja vrednost 3,1) što ukazuje da su uzorci ulične prašine umereno do veoma zagađeni hromom. Kada se posmatraju različite ispitivane zone grada Novog Sada, I_{geo} vrednosti za Ni u školama, Co i Cr u stambenoj zoni i Cu u zoni rekreacije i industrijskoj zoni klasifikuju navedene zone u umereno zagađene. Veoma velika vrednost za I_{geo} dobijena je za Cr u industrijskoj zoni, koja je prema klasifikaciji veoma („ekstremno“) zagađena. Ostale ispitivane zone grada prema indeksu geoakumulacije klasifikovane su kao nezagađene do umereno zagađene.



Slika 50. Indeks geoakumulacije (I_{geo}) uzoraka ulične prašine u različitim funkcionalnim zonama

Rezultati potencijalnog rizika zagađenja (E_r) i ukupnog rizika zagađenja (RI), prikazani su u Tabeli 28. Najveće vrednosti potencijalnog rizika zagađenja određena su u industrijskoj zoni u sledećem redosledu: Ni (124), Pb (73,5), Cr (58,3), Cu (48,2), As (39,8), izuzev Co (34,9) i Cd (33,1) koji su bili najviši u stambenoj zoni. Ukoliko se posmatra prostorna raspodela, prema vrednostima potencijalnog rizika zagađenja na svim ispitivanim lokacijama za As, Cd i Co ne postoji rizik po životnu sredinu, vrednosti E_r za Pb, Cr i Cu ukazuju na to da u industrijskoj zoni postoji umeren rizik, dok je prema vrednostima indeksa potencijalnog zagađenja za Ni u industrijskoj sredini određeno da postoji značajan rizik. Štaviše, prema vrednostima RI ispitivane funkcionalne zone bile su klasifikovane prema sledećem opadajućem redosledu: industrijska > zona rekreacije > škole > stambena zona. Indeks ukupnog zagađenja koji uzima uobzir sve ispitivane TE pokazao da značajan rizik postoji u školama, zonama rekreacije i u stambenim zonama, dok u zoni industrije postoji velik rizik od ekološkog zagađenja zemljišta TE.

Tabela 28. Rezultati potencijalnog ekološkog rizika TE u ispitivanim uzorcima ulične prašine

Ispitivana zona	Er							RI
	Pb	As	Cd	Ni	Co	Cr	Cu	
Škola	8,54	30,4	28,1	28,3	21,9	24,5	15,8	157
Rekreacija	21,4	13,8	26,3	22,3	16,6	26,8	34,3	161
Stambena	11,9	16,9	33,1	22,1	34,9	14,8	18,4	152
Industrijska	73,5	39,8	21,7	124	17,1	58,3	48,2	383

4.5.1.1 Procena rizika po zdravlje ljudi u uzorcima ulične prašine

Rezultati dobijeni za procenu rizika po zdravlje ljudi dobijeni na osnovu nekancerogenog rizika dati su tabeli 29. U slučaju koeficijenta opasnosti (engl. *hazard quotients*) izračunatog za tri osnovna puta unosa TE u ispitivanim zonama nije pronađen rizik za decu i odrasle. Koeficijenti opasnosti bili su 2,3 puta veći za decu u poređenju sa odraslima. Prema rezultatima glavni put unosa TE u organizam dece je gutanje ulične prašine, praćeno sa kontaktom putem kože i udisanjem, dok je za odrasle glavni put unosa TE bio kontakt putem kože, a odmah nakon toga gutanje i udisanje. Vrednosti svih koeficijenata rizika bile su značajno niže od maksimalno dozvoljenih vrednosti. Dodatno, vrednosti rizika po zdravlje ljudi (engl. *hazard index*) pokazale su da ne postoji rizik po zdravlje ljudi na ispitivanom području jer su sve dobijene vrednosti bile ispod graničnih vrednosti.

Vrednosti rizika po zdravlje ljudi za decu i odrasle bile su u sledećem opadajućem redosledu: Cr>Pb>Cd>As>Cu>Ni>Co. Kada se posmatraju vrednosti rizika po zdravlje ljudi u ispitivanim funkcionalnim zonama za decu redosled je bio sledeći: industrijska zona>škole>zona rekreacije>stambena zona, a za odrasle redosled je bio sledeći: industrijska zona>škole>zona rekreacije>stambena zona. Najveće vrednosti rizika po zdravlje ljudi dobijene su za decu u industrijskoj zoni za Cr, Cu i Pb dok su za As, Cd i Co najviše vrednosti procenjene u stambenoj zoni, dok je rizik po zdravlje dece za Ni bio najviši u školama. Vrednosti rizika po zdravlje dece bile su veće 2,36-8,51 puta u poređenju

sa vrednostima rizika po zdravlje za odrasle što znači da su deca izloženija uticaju TE (Ali i sar., 2017).

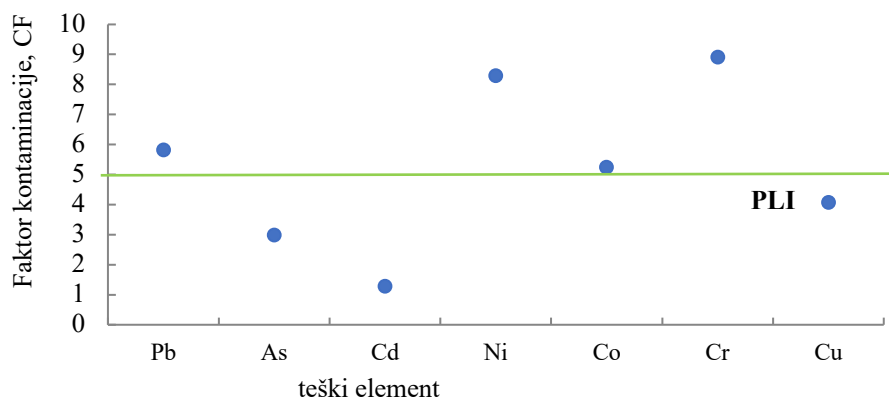
Tabela 29. Rizik TE po zdravlje stanovništva u ispitivanim zonama

	Uzrast	Zona	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	As
HI	deca	škole	7,1E-3	4,2E-3	1,4E-1	9,1E-1	1,6E-2	9,1E-1	2,8E-1
		zona rekreacije	6,5E-3	3,2E-3	1,6E-1	1,9E-2	1,3E-2	2,2E-1	1,3E-1
		stambena zona	8,3E-3	6,7E-3	8,9E-2	1,1E-2	1,2E-2	1,2E-2	1,6E-1
		industrijska zona	5,5E-3	3,2E-3	3,5E-1	2,7E-2	1,0E-2	7,8E-2	3,7E-1
	odrasli	škole	3,1E-3	5,0E-4	4,6E-2	1,2E-3	2,2E-3	1,3E-2	3,7E-2
		zona rekreacije	2,7E-3	3,8E-4	5,1E-2	2,6E-3	1,7E-3	3,3E-2	1,6E-2
		stambena zona	3,5E-3	7,9E-4	2,8E-2	1,4E-3	1,7E-3	1,8E-2	2,1E-2
		industrijska zona	2,3E-3	3,8E-4	1,1E-1	3,6E-3	1,3E-3	1,1E-1	4,8E-2

4.5.2 Procena rizika zagađenja u ispitivanim uzorcima gradskog zemljišta

Procena stepena zagađenja zemljišta računata je u odnosu na prirodno prisutne geohemijske koncentracije određene u zemljištu Vojvodine (Ubavić i sar., 1993). U ispitivanoj oblasti faktor kontaminacije (Cf) bio je veći od jedinice, slika 51. Vrednosti faktora kontaminacije za Cd i As iznosile su 1,28 i 2,99 redom, dok su za Cu, Co i Pb iznosile 4,07, 5,24 i 5,82, redom, a za Ni i Cr iznosile 8,32 i 8,92, redom. Ukupan indeks zagađenja PLI iznosio je 4,34, slika 51, što ukazuje na to da postoji značajno obogaćenje gradskog zemljišta TE.

Kada se zagađenje zemljišta karakteriše indeksom geoakumulacije, većina ispitivanih lokacija klasifikovana je kao nezagađene, međutim kada se posmatraju I_{geo} vrednosti za pojedinačne TE, pojedine lokacije klasifikovane su kao umereno zagađene.



Slika 51. Procena rizika zagađenja faktorom kontaminacije i ukupnim indeksom zagađenja

Štaviše, dobijene vrednosti primenom pojedinačnih indeksa zagađenja pokazale su da je Novi Sad zagađen sa više TE što je uobičajeno za područja sa dugom istorijom industrijskih aktivnosti (Rinklebe i sar. 2019).

Suprotno vrednostima indeksa I_{geo} i Cf, izračunata srednja vrednost za NIPI indeksa je 7,40 što ukazuje na to da je prema ovom indeksu većina ispitivanih lokacija zagađena. Sa druge strane, dobijene vrednosti za NIRI na svim ispitivanim lokacijama bile su iznad 160 što ukazuje na to da u ispitivanom području postoji visok stepen zagađenja. Prostornom analizom pojedinačnih lokacija, vrednost za NIRI na lokaciji br. 2 bila je iznad 320 što ukazuje da na ovoj lokaciji postoji veoma visok rizik zagađenja. Uopšte posmatrajući, visoke vrednosti za NIRI pronađene su uzorcima uzetim pored puta. Na visoke vrednosti NIRI indeksa uticale su koncentracije Pb i Ni, međutim na ovaj indeks značajno utiče broj ispitivanih elemenata, te se usled toga veće vrednosti ovog rizika dobijaju u slučaju većeg broja ispitivanih elemenata (Wang i sar., 2018). Korišćenjem indeksa NIRI moguće je preciznije odrediti stepen zagađenja jer je u odnosu na RI fleksibilan u pogledu promene broja izračunatih teških elemenata i to je to prvi put primenjen na ispitivano zemljište sa podrčja Srbije.

U skladu sa proračunatim indeksima zagađenja moguće je zaključiti da je gradsko zemljišta na području grada Novog Sada istovremeno obogaćeno sa više elemenata. Na obogaćenje zemljišta TE najviše su uticale emisije iz saobraćaja, sagorevanje uglja kao energenta za grejanje, loša ekološka praksa i lokalna industrijska proizvodnja. Za

upravljanje zagađenim područjima preporučuje se uspostavljanje efikasnog sistema praćenja i kontrole emisije TE koji uglavnom potiču iz saobraćaja (Živančev i sar., 2019).

4.5.2.1 Procena rizika po zdravlje ljudi u uzorcima gradskog zemljišta

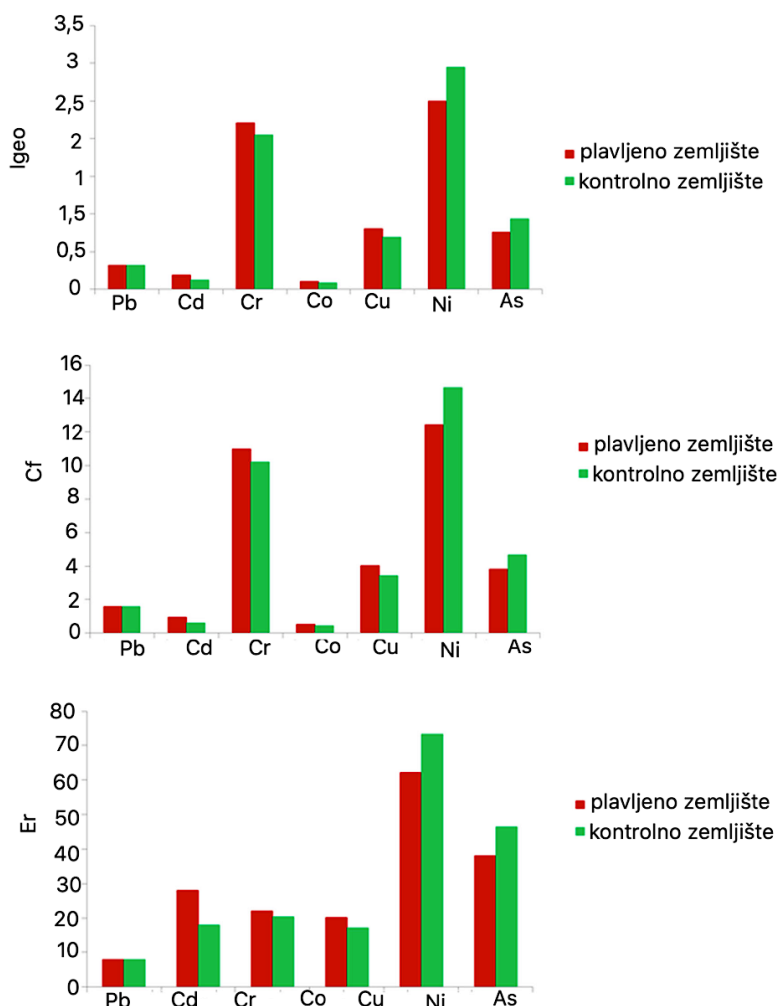
Procena rizika po zdravlje stanovništva, slično proceni rizika po zdravlje ljudi u uzorcima ulične prašine izvršena je za decu do 18 godina i odrasle od 18-70 godina, mogućim unosom TE na tri načina: kontaktom putem kože, udisanjem i slučajnim gutanjem gradskog zemljišta. Procenjeno je da je izloženost dece i odraslih najveća usled slučajnog gutanja TE, Tabela 30. Vrednosti koeficijenta rizika (HQ) bile su u opsegu od $2,3E-9$ do $4,5E-2$ ukazujući na to da nema potencijalnog rizika po zdravlje u ispitivanom području. Vrednosti dobijene za HI bile su ispod jedinice što ukazuje na to da u ispitivanom području ne postoji rizik po zdravlje stanovništva. Najveća vrednosti za HI dobijena je za Pb (0,31) dok je najniža vrednost dobijena za Co ($6,0E-4$). Kada se posmatraju vrednosti HI dobijene sumiranjem pojedinačnih vrednosti HI za svaki TE, Tabela 30, može se zaključiti da su ukupne vrednosti za decu iznosile 0,741, a za odrasle 0,124. Dodatno, rezultati procene rizika po zdravlje ljudi u gradskom zemljištu upoređeni su sa rezultatima dobijenim procenom rizika po zdravlje stanovništva u uličnoj prašini. Poređenje ovih vrednosti pokazalo je da su vrednosti izračunate za Cd, Pb i As u uzorcima zemljišta veće nego vrednosti određene u uličnoj prašini, dok su vrednosti HI određene u uličnoj prašini za Co, Cr, Cu i Ni bile veće u odnosu na HI vrednosti određene u zemljištu. Zbog toga prilikom procene rizika po zdravlje ljudi treba uzeti u obzir oba matriksa u cilju preciznije procene rizika po zdravlje stanovništva.

Tabela 30. Rezultati procene rizika po zdravlje odraslih i dece u uzorcima gradskog zemljišta

<i>odrasli</i>								
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	As	Σ
HQ _{gutanje}	3,1E-3	5,6E-4	2,2E-2	1,4E-3	1,6E-3	3,7E-2	3,4E-2	8,8E-2
HQ _{udisanje}	9,4E-6	1,6E-5	3,3E-6	2,3E-9	4,5E-9	2,6E-8	3,1E-7	2,9E-5
HQ _{kontakt putem kože}	1,2E-3	2,1E-5	1,2E-2	1,4E-4	1,7E-4	7,5E-3	2,5E-3	3,5E-2
HI	4,1E-3	6,0E-4	3,4E-2	1,5E-3	1,8E-3	4,5E-2	3,6E-2	1,2E-1
<i>deca</i>								
HQ _{gutanje}	8,4E-3	4,6E-3	9,9E-2	1,2E-2	1,3E-2	3,1E-1	2,8E-1	7,2E-1
HQ _{udisanje}	2,3E-5	4,4E-4	2,8E-4	3,2E-7	3,5E-7	8,4E-6	7,6E-6	7,7E-4
HQ _{kontakt putem kože}	1,3E-3	9,2E-6	9,5E-3	6,2E-5	7,9E-5	3,3E-3	1,1E-3	1,5E-2
HI	9,7E-3	5,1E-3	1,1E-1	1,2E-2	1,3E-2	3,1E-1	2,8E-1	7,4E-1

4.5.3 Procena rizika zagađenja u ispitivanim uzorcima poljoprivrednog zemljišta

Za procenu zagađenja poljoprivrednog zemljišta korišćeni su sledeći indeksi I_{geo} , Cf, Er, RI i PLI koji su računati za oba tipa poljoprivrednih uzoraka, slika 52. Vrednosti I_{geo} u oba tipa ispitivanog zemljišta za većinu TE (osim za Cr i Ni) pokazale su da je većina uzoraka prema I_{geo} klasifikaciji nezagađena do umereno zagađena. Međutim, I_{geo} vrednosti za Cr i Ni klasifikuju oba tipa zemljišta na umereno do veoma zagađene uzorke. Prema prosečnim Cf vrednostima u oba tipa zemljišta postoji umerena kontaminacija zemljišta sa Pb, značajna kontaminacija zemljišta za Cu i As i veoma značajna kontaminacija zemljišta za Cr i Ni. Opadajući redosled prosečnih Cf vrednosti za oba tipa zemljišta bio je sledeći: Ni > Cr > As > Cu > Cd > Co.



Slika 52. Vrednosti indeksa I_{geo} , C_f i E_r određenih u poljoprivrednom zemljištu

Redosled prosečnih vrednosti za E_r dobijene za plavljeno zemljište bio je sledeći: Ni (62) > As (38) > Cd (28) > Cr (22) > Cu (20) > Pb (8.05), koje su ukazale na to da postoji nizak do umeren (za Ni) rizik u plavljenom području. U kontrolnim uzorcima poljoprivrednog zemljišta za većinu ispitivanih TE uočeno je manje zagađenje izuzev Ni i As za koje je određen umeren rizik. Prema ukupnom indeksu zagađenja RI oba ispitivana tipa zemljišta klasifikovana su kao značajno kontaminirana. Rezultati su pokazali da je najveći doprinos vrednostima RI imala visoka koncentracija Ni koja je ukazala na akumulaciju Ni u ispitivanom području. Prema vrednostima PLI određeno je da su oba ispitivana tipa zemljišta umereno kontaminirana ($2 \leq PLI \leq 3$). Ovakav način procene rizika istraživali su Marrugo-Negrete i sar. (2017), koji su istakli da prilikom procena rizika

poljoprivrednog zemljišta treba uzeti u obzir i tip zemljišta, količinu đubriva i učestalost navodnjavanja koji su ključni prilikom određivanja TE u poljoprivrednom zemljištu.

4.5.3.1 Procena rizika po zdravlje ljudi u uzorcima poljoprivrednog zemljišta

Izračunate vrednosti za HI za odrasle date su u Tabeli 31. Kao što se iz Tabele 30 može videti najveće vrednosti za HQ dobijene su za slučajno gutanje poljoprivrednog zemljišta, potom sledi kontakt putem kože i udisanje. Prema vrednostima ADI najmanji rizik po zdravlje ljudi u poljoprivrednom području ima slučajno gutanje Cd, dok najveći rizik po zdravlje ljudi predstavlja unos Ni slučajnim gutanjem zemljišta. Opadajući redosled HQ vrednosti za analizirane TE u uzorcima poljoprivrednog zemljišta bio je sledeći: As > Cr > Pb > Ni > Cu > Cd > Co. Prema vrednostima HQ najveći rizik po zdravlje odraslih predstavlja unos As putem slučajnog gutanja čestica zemljišta u poređenju sa ostalim ispitivanim elementima. Kada se posmatraju putevi izloženosti odraslih ljudi poljoprivrednom zemljištu. Međutim, vrednosti HI indeksa za oba tipa zemljišta bila su identična (0,07), znatno niža od dozvoljene vrednosti ($HI > 1$) što ukazuje na to da u ispitivanom poljoprivrednom zemljištu ne postoji rizik po zdravlje populacije.

Tabela 31. Rezultati procene rizika po zdravlje stanovništva u plavljenom i kontrolnom zemljištu

TE	Plavljeni uzorci poljoprivrednog zemljišta							Kontrolno poljoprivrednog zemljišta						
	Pb	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	As	Pb	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	As
ADI_{gut}	3,18E-5	6,55 E-7	3,89 E-5	9,95 E-7	4,92 E-5	7,74 E-5	1,15 E-5	3,15E-5	4,17E-7	3,61E-5	8,42E-7	4,21E-5	9,14E-5	1,40E-5
ADI_{uds}	4,67E-9	9,6 E-11	5,72 E-9	1,4E-10	7,23 E-9	1,14 E-8	1,68 E-9	4,63E-9	6,1E-11	5,30E-9	1,2E-10	6,20E-9	1,34E-8	2,06E-9
ADI_{dem}	3,40E-8	7,1E-10	4,16 E-8	1,07 E-9	5,27 E-8	8,29 E-8	1,23 E-8	3,37E-8	4,4E-10	3,86E-8	9,0E-10	4,51E-8	9,79E-8	1,50E-8
ADI_{ukp}	3,18E-5	6,56 E-7	3,89 E-5	9,96 E-7	4,92 E-5	7,75 E-5	1,15 E-5	3,15E-5	4,18E-7	3,61E-5	8,43E-7	4,22E-5	9,16E-5	1,40E-5
HQ_{gut}	9,07E-3	6,55 E-4	1,30 E-2	4,97 E-5	1,23 E-3	3,87 E-3	3,82 E-2	9,00E-3	4,17E-4	1,20E-2	4,21E-5	1,05E-3	4,57E-3	4,67E-2
HQ_{uds}	1,33E-6	9,63 E-6	2,00E-4	2,56 E-5	1,81 E-7	5,53 E-7	5,61E-9	1,32E-6	6,14E-6	1,85E-4	2,17E-5	1,55E-7	6,53E-7	6,86E-9
HQ_{derm}	6,48E-5	7,02 E-5	1,39 E-5	6,66 E-8	4,39 E-6	1,54 E-5	9,97 E-5	6,42E-5	4,47E-5	1,29E-5	5,64E-8	3,76E-6	1,81E-5	1,22E-4
HQ	9,14E-3	7,35 E-4	1,32 E-2	7,54 E-5	1,23 E-3	3,89 E-3	3,83 E-2	9,06E-3	4,68E-4	1,22E-2	6,39E-5	1,06E-3	4,59E-3	4,68E-2
HI	0.07							0.07						

5. Zaključci

Na osnovu ciljeva doktorske disertacije postavljenih tokom prijave teme ove disertacije i dobijenih rezultata istraživanja može se zaključiti sledeće:

- Koncentracije As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni i Pb određene u ukupno 120 uzoraka ulične prašine i gradskog zemljišta iz različitih funkcionalnih zona grada Novog Sada (industrijska zona, stambena zona, zona rekreacije i škole), bile su više od prirodno prisutnih geohemijskih koncentracija, što ukazuje da su antropogene aktivnosti dominantan izvor zagađenja, te je od velikog značaja razvijanje strategije koje se mogu primeniti u cilju smanjenja sadržaja teških elemenata u ispitivanim matriksima;
- Na osnovu određenih koncentracija teških elemenata u uzorcima ulične prašine i gradskog zemljišta u različitom periodu godine (leti i zime) može se zaključiti da nije bilo statistički značajne razlike u izmerenim koncentracijama TE između dva perioda uzorkovanja;
- Određeno je da su koncentracije Pb, Cu i Cr u uzorcima ulične prašine sakupljenih u industrijskoj zoni grada Novog Sada bile značajno više u odnosu na ostale teške elemente i ostale ispitivane zone grada;
- Primenom najsavremenijih statističkih metoda, uključujući geostatistiku omogućena je jednostavna interpretacija rezultata analize TE u velikom broju uzoraka;
- Pomoću tematskih mapa prikazanih u ovom doktoratu uočava se da industrijska zona grada Novog Sada predstavlja mesto sa najvišim ukupnim koncentracijama TE;
- Statističkom analizom utvrđeno je da koncentracije Pb, Cr i Cu prisutne u uzorcima ulične prašine potiču od antropogenih izvora dok je za Ni, Cd i As utvrđeno da potiču od prirodnog izvora, sa druge strane kod uzoraka gradskog zemljišta utvrđeno je da Co i Ni potiču iz antropogenih izvora dok Cd, As, Pb, Cu i Cr potiču iz mešoviti izvora zagađenja;
- U plavljenom i kontrolnom poljoprivrednom zemljištu sa područja Jamene, utvrđeno je da su koncentracije većine analiziranih TE bile u granicama maksimalno dozvoljenih koncentracija izuzev Ni; istovremeno su koncentracije TE u 16 plavljenih i 16 kontrolnih uzoraka poljoprivrednog zemljišta bile veće od prirodno prisutnih

geohemijskih koncentracija za 88% za As, 75% za Pb 100% za Cu, Co, Cr i Ni i 19% za Cd;

- Na osnovu ukupnih koncentracija teških elemenata dobijenih ispitivanjem plavljenog i kontrolnog poljoprivrednog zemljišta sa područja Jamene nije bilo značajnijih razlika u koncentracijama između dva tipa uzoraka;
- Sekvencijana ekstrakciona procedura pokazala je da su As, Pb, Cu, Ni i Cr bili vezani u frakciji rastvorljivoj u vodi, dok je Cd bio vezan u frakciji rastvorljivoj u kiseloj sredini i reduktabilnoj frakciji, a Co u reduktabilnoj frakciji;
- Procenjeni nivoi zagađenja primenom indeksa zagađenja, geoakumulacionog indeksa, indeks potencijalnog ekološkog rizika i potencijalnog ekološkog faktora pokazali su da je ulična prašina grada Novog Sada „malo do veoma zagađena“. Sa druge strane, vrednosti pomenutih indeksa dobijenih za gradsko zemljište pokazale su da je zemljišta grada Novog Sada „nezagađeno do umereno zagađeno“;
- Poljoprivredno zemljište sa područja Jamene prema geoakumulacionom indeksu može se klasifikovati kao „nezagađeno do umereno zagađeno“ za oba tipa ispitivanih uzoraka, izuzev za Cr i Ni koji su prema ovom indeksu klasifikovali zemljište na „umereno do veoma zagađeno“. Slično geoakumulacionom indeksu, na osnovu indeksa potencijalnog ekološkog rizika zemljište se može klasifikovati na „umereno do veoma zagađeno zemljište“;
- Od 926 analizirana novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja u 24 uzoraka poljoprivrednog zemljišta određene su koncentracije 14 jedinjenja, među kojima su herbicidi, fungicidi i insekticidi. Ispitivana novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja u poljoprivrednom zemljištu bila su prisutne u niskim koncentracijama;
- U ispitivani uzorcima otpadnih i površinskih voda reke Dunav, kvantifikovano je šest perfluorovanih jedinjenja sa frekvencijom učestalosti većom od 90%. Određene koncentracije PFOS u reci Dunav bile su konstantne, dok su koncentracije PFOA bile niže najverovatnije kao posledica ograničenja upotrebe i uvoza. Dodatno, vrednosti koncentracija PFOS-a tokom ispitivanog perioda bile su niže u odnosu na granične vrednosti propisane od strane Evropskog parlamenta;
- Rezultati procene rizika po zdravlje ljudi u uzorcima ulične prašine, gradskog zemljišta i poljoprivrednog zemljišta pokazali su da ne postoji značajan rizik po zdravlje

stanovništva jer su vrednosti ukupnog indeks opasnosti bile manje od jedinice i za decu i za odrasle, ali je utvrđeno da za decu postoji veći rizik po zdravlje u odnosu na odrasle;

- Rezultati dobijeni u okviru ove doktorske disertacije služe kao osnov za dalja ispitivanja stepena zagađenosti gradskog i poljoprivrednog zemljišta u odnosu na teške elemente i novootkrivena organska zagađujuća jedinjenja;
- Na osnovu dobijenih rezultata moguće je upoznati javnost sa potencijalnim rizicima po zdravlje ljudi, što ima za cilj povećanje svesti kod ljudi o zaštiti i očuvanju životne sredine.

6. *Literatura*

Acosta JA, Faz A, Martínez-Martínez S, Arocena JM (2011) Enrichment of metals in soils subjected to different land uses in a typical Mediterranean environment (Murcia city, southeast Spain). *Appl Geochem* 26:405–414.

Adamiec E (2017) Chemical fractionation and mobility of traffic-related elements in road environments. *Environ. Geochem Health* 201739:1457–1468.

Adamo P, Arienzo M, Bianco MR, Terribile F, Violante P (2002) Heavy metal contamination of the soils used for stocking raw materials in the former ILVA iron steel industrial plant of Bagnoli (southern Italy). *Sci Total Environ* 295:17–34.

Al-Anbari R, Abdul Hameed MJ, Obaidy Al, Fatima HAA (2015) Pollution loads and ecological risk assessment of heavy metals in the urban soil affected by various anthropogenic activities. *Inter J Adv Res* 2:104–110.

Ali H, Khan E (2018) What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’ – proposal of a comprehensive definition. *Toxicol Environ Chem* 1:16-19.

Ali MU, Liu G, Yousaf B, Abbas Q, Ullah H, Munir MAM, Fu B (2017) Pollution characteristics and human health risks of potentially (eco) toxic elements (PTEs) in road dust from metropolitan area of Hefei, China. *Chemosphere* 181:111-121.

Amato F, Favez O, Pandolfi M, Alastuey A, Querol X, Moukhtar S, Bruge B, Verlhac S, Orza JAG, Bonnaire N. i dr (2011) Traffic induced particle resuspension in Paris: Emission factors and source contributions. *Atmos Environ* 129:114–124.

Antić I (2021) Procena kvaliteta vode i sedimenta rečnog sliva AP Vojvodine i rizika po zdravlje u odnosu na prisustvo regulisanih i novootkrivenih mikropolutanata, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad.

Antić I, Škrbić B, Matamoros V, Bayona J M (2020) Does the application of human waste as a fertilization material in agricultural production pose adverse effects on human health attributable to contaminants of emerging concern? *Environ Res* 2020, 109132.

Argyaki A, Kelepertzis E (2014) Urban soil geochemistry in Athens, Greece: The importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Sci Total Environ* 482-483:366-377.

Avdalović JS (2015) Nastanak zemljišta u procesima bioremedijacije, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet.

Bai X, Son Y (2021) Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA. *Sci Total Environ* 751:141622.

Barać N (2017) Mobilnost i biodostupnost odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu aluviona reke Ibar, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet.

Begum K, Mohiuddin KM, Zakir HM, Moshfiqur Rahman M, Nazmul Hasan M (2014) Heavy metal pollution and major nutrient elements assessment in the soils of Bogra City in Bangladesh. *Canadian Chemical Transactions* 3:316–32.

Beškoski VP, Takemine S, Nakano T, Slavković Beškoski L, Gojgić-Cvijović G, Ilić M, Miletić S, Vrić M (2013) Perfluorinated compounds in sediment samples from the wastewater canal of Pančevo (Serbia) industrial area. *Chemosphere* 91:1408-1415.

Besten JP (2007) Sustainable Management of Sediment Resources: Sediment Risk Management and Communication, Elsevier, 153-205.

Böhme F, Bischoff G, Zebitz CPW, Rosenkranz P, Wallner K (2018) Pesticide residue survey of pollen loads collected by honeybees (*Apis mellifera*) in daily intervals at three agricultural sites in South Germany. PLoS ONE 13: e0199995.

Brevik EC, Arnold RW (2015) Is the traditional pedologic definition of soil meaningful in the modern context? Soil Horizons 56.

Buljovčić M, Antić I, Kadokami K, Škrbić BD (2022) Temporal trend of perfluorinated compounds in untreated wastewater and surface water in the middle part of the Danube River belonging to the northern part of Serbia. J Serb Chem Soc
<https://doi.org/10.2298/JSC220427061B>

Calderon-Preciado D, Jimenez-Cartagena C, Matamoros V, Bayona JM (2011) Screening of 47 organic microcontaminants in agricultural irrigation waters and their soil loading. Water Res 45:221-231.

Canadian Council of Ministers of the Environment (2006), <https://ccme.ca/en/res/a-protocol-for-the-derivation-of-environmental-and-human-health-soil-quality-guidelines-en.pdf>

Candeias C, Vicente E, Tomé M, Rocha F, Ávila P, Alves C (2020) Geochemical, Mineralogical and Morphological Characterisation of Road Dust and Associated Health Risks. Inter J Environ Res Public Health, 17:1563.

Charlesworth S, Everett M, McCarthy R, Ordonez A, De Miguel E (2003) A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in large and small urban areas: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. Environ Int 29:563–573.

Charzinski P, Plak A, Hanaka A (2017) Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors. *Environ Sci Pollut Res Int* 24:4801-4811.

Chen H, Teng Y, Lu S, Wang Y, & Wang J (2015) Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Sci Total Environ* 512–513:143–153.

Chen S, Meng W, Li Sh, Zhao Z, Wen-di E (2018) Overview on current criteria for heavy metals and its hint for the revision of soil environmental quality standards in China. *J Integr Agric* 17: 765-774.

Chinese Standards GB 15618-1995 (1995) Environmental Quality Standards for Soils. Ministry of Environmental Protection, China. p. 4.(in Chinese)

Christoforidis A, Stamatis N (2009) Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma* 151:257–263.

Dach L, Starman D (2005) Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: actual state and previsions for the future. *Agric Ecosyst Environ* 107:309–316.

Darwin C (1881) *The Formation of Vegetable Mould through the Actions of Worms with Observations on their Habits*. John Murray, London.

Davy H (1815) *Elements of Agricultural Chemistry*. Eastburn, Kirk & Co, New York.

Dazzi C, Papa GL (2022) A new definition of soil to promote soil awareness, sustainability, security and governance. *Int Soil Water Conserv Res* 10: 99-108.

De Miguel E, Llamas JF, Chacon E, Berg T, Larssen S, Royset O, Vadset M (1997) Origin and pattern of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmos Environ* 31:2733–2740.

Direktiva EU (2013) Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *J Eur Union* 226:1.

Donaldson J (1852) *Rudimentary Treatise on Clay Lands and Loamy Soils*. John Weale, London.

Dorđević A, Radmanović S. (2016) *Pedologija, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd*.

Dragović S, Mihailović N, Gajić B (2008) Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* 72:491-495.

Duffus JH (2003) Toxicology of Metals—Science Confused by Poor Use of Terminology. *Arch. Environ. Health* 58: 263-266.

Dung TTT, Cappuyns V, Swennen R, Phung N K (2013) From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev Environ Sci Biotechnol* 12:335–353.

Duong HT, Kadokami K, Shirasaka H, Hidaka R, Kong L, Nguyen TQ, Nguyen TT (2015) Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China. *Chemosphere* 122:115.

EFSA (2007) <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2008.124r>

European Commission, Soil Contamination: Impacts on Human Health (2019) http://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/IR5_en.pdf.

Evropska komisija (2020a) EU action plan. Towards a zero pollution ambition for air, water and soil. Web address <https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12588-EU-Action-Plan-Towards-a-Zero-Pollution-Ambition-for-air-water-and-soil>.

Evropska komisija (2020b) EU Biodiversity Strategy for 2030. Bringing nature back into our lives, 2020 (p. 380). Brussels: COM. final.

Evropska komisija (2020c) Farm to Fork Strategy. For a fair, healthy and environmentally friendly food system Web address. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/f2f_action-plan_2020_strategy-info_en.pdf.

Evropska komisija (2020d) Proposal for a climate Law. Web address. Brussels: COM, 2020) 80 final [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX,52020PC0080&from=EN](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020PC0080&from=EN).

Evropska komisija (2020e) Mission area, Soil health and food. https://ec.europa.eu/info/horizon-europe/missions-horizon-europe/soil-health-and-food_en#~:text=%20mission%20in%20the%20area,soil%20health%20and%20soil%20functions.

EWG (2014), <https://www.ewg.org/research2014/pfcs-global-contaminants/pfoa-pervasive-pollutant-human-blood-are-other-pfcs>.

Fagbote EO, Olanipekun EO (2010) Evaluation of the status of heavy metal pollution of soil and plant (*Chromolaena odorata*) of Agbabu Bitumen Deposit Area, Nigeria. AEJSR, 4: 241–24.

FAO (2015) Status of the world's soil resources, main report. Rome.

Fiedler H, Kennedy T, Henry BJ (2019) A Critical Review of a Recommended Analytical and Classification Approach for Organic Fluorinated Compounds with an Emphasis on Per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Integr. Environ Assess Manag* 17:331-351.

Focazio, MJ, Kolpin DW, Barnes KK, Furlong ET, Meyer SD, Zaugg LB, Barber M, Thurman ME (2008) A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. *Sci Total Environ* 402: 201-216.

Fream W (1900) *Soils and Their Properties*. George Bell and Sons, London.

Friedle C, Wallner K, Rosenkranz P, Martens D, Vetter W (2021) Pesticide residues in daily bee pollen samples (April–July) from an intensive agricultural region in Southern Germany. *Environ Sci Pollut Res*:1–15.

Fu J, Zhou Q, Liu J, Liu W, Wang T, Zhang Q, Jiang G (2008) High Levels of Heavy Metals in Rice (*Oryza Sativa* L.) from a Typical E-Waste Recycling Area in Southeast China and Its Potential Risk to Human Health. *Chemosphere* 71:1269-1275.

Ghisi R, Vamerali T, Manzetti S (2019) Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environ Res* 169:326-341.

Goldsmith RH (1982) Metalloids. *J Chem Educ* 59: 526-527.

Gope M, Masto RE, George J, Hoque RR, Balachandran S (2017) Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. *Ecotox Environ Safe* 138:231–241.

Guan Y, Shao Ch, Ju M (2014) Heavy metal contamination assessment and partition for industrial and mining gathering areas. *Inter J Environ Res Public Health*, 11: 7286–7303.

Gulia S, Goyal P, Goyal, Kumar SK (2019) Re-suspension of road dust: contribution, assessment and control through dust suppressants—a review. *Inter J Environ Sci Technol* 16: 7445-7450.

Guo L, Li H, Cao A, Gong X (2022) The effect of rising wages of agricultural labor on pesticide application in China. *Environ Impact Assess Review* 95:106809.

Hakanson L (1980) An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res* 14:975–1001.

Hartemink AE (2016) Chapter Two - The definition of soil since the early 1800s, *Advances in Agronomy*, 137:73-12.

Hawkes HE, Webb, JS (1962) *Geochemistry in mineral exploration* Harper, New York.

Helmecke M, Fries E, Schulte C (2020) Regulating water reuse for agricultural irrigation: risks related to organic micro-contaminants. *Environ Sci Eur* 32:1-10.

Herrmann DL, Schifman LA, Shuster WD (2018) Widespread loss of intermediate soil horizons in urban landscapes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 6751-6755.

Holandska regulativa (2000) Dutch standards Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation, Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Netherlands Government Gazette.

Hołtra A, Zamorska-Wojdyła D (2018) The input of trace elements from the motor transport into urban soils of Wrocław, Poland. *Sci Total Environ* 631–632:1163–1174.

<https://doi.org/10.2298/JSC220427061B>

Huang J, Huang R, Jiao JJ, Chen K (2007) Speciation and mobility of heavy metals in mud in coastal reclamation areas in Shenzhen, China. *Environ Geol* 53:221–228.

Hubner RK, Astin B, Herbert RHJ (2010) Heavy Metal—Time to Move on from Semantics to Pragmatics? *J Environ Monitor* 12: 511-1514.

Ibrahim E, Shalaby Sh (2022) Screening and assessing of pesticide residues and their health risks in vegetable field soils from the Eastern Nile Delta, Egypt. *Toxicol Rep* 9:1281-1290.

Imperato M, Adamo P, Naimo D, Arienzo M, Stanzione D, Violante P (2003) Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environ Pollut* 124: 247–256.

Inengite AK, Abasi CY, Walter C (2015) Application of pollution indices for the assessment of heavy metal pollution in flood impacted soil. *IRJPAC*, 8:175–189.

Islam MS (1994) Modeling and experimental studies of schottky-contacted coplanar waveguide transmission lines on semiconductor substrates, The University of Texas at Austin.

Jabot C, Daniele G, Giroud B, Tchamitchian S, Belzunces LP, Casabianca H, Vulliet E (2015) Detection and quantification of boscalid and its metabolites in honeybees. *Chemosphere*, 156:245-251.

JDS3 (2022) Joint Danube Survey 3, A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality, ICPDR—International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500, 1400 Vienna / Austria (2015) (Accessed 15 April 2022).

Jiang X, Lu WX, Zhao HQ, Yang QC, Yang ZP (2014) Potential ecological risk assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump. *NHESS*, 14:1599–1610.

Karim Z, Qureshi BA, Mumtaz M (2015) Geochemical baseline determination and pollution assessment of heavy metals in urban soils of Karachi. *Pakistan Ecol Indic* 48:358–364.

Kelepertzis E (2014) Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma* 221-222: 82-90.

Keshavarzi B, Tazarvi Z, Rajabzadeh M, Najmeddin A (2015) Chemical speciation, human health risk assessment and pollution level of selected heavy metals in urban street dust of Shiraz, Iran. *Atmos Environ* 119:1–10.

Khare P, Baruah BP (2010) Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using multivariate analysis at the suburban site of North-East India. *Atmos Res* 98:148-162.

Kosheleva NE, Nikiforova EM (2018) Long-Term Dynamics of Urban Soil Pollution with Heavy Metals in Moscow. *Appl Environ Soil Sci*, 5602795.

Kowalska J, Mazurek R, Michał G, Zaleski T (2018) Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environ Geochem Health* 40:2395–2420.

Kumar V, Sharma A, Kaur P, Sidhu GPS, Bali AS, Bhardwaj R, Cerda A (2019) Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: A state-of-the-art. *Chemosphere* 216:449-462.

Kurwadkar S, Dane J, Kanel SR, Nadagouda MN, Cawdrey RW, Ambade B, Struckhoff GC, Wilkin R (2021) Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: a critical review of their global occurrence and distribution *Sci Total Environ.* 809:151003.

Landscape Ontario (2015) <https://landscapeontario.com/urban-soils-naturally-unnatural>

Li HH, Chen LJ, Yu L, Guo ZB, Shan CQ, Lin JQ, Gu YG, Yang ZB, Yang YX, Shao JR, Zhu XM, Cheng Z (2017) Pollution characteristics and risk assessment of human exposure to oral bioaccessibility of heavy metals via urban street dusts from different functional areas in Chengdu, China. *Sci Total Environ* 586:1076-1084.

Li LQ, Pan GX, Zhang PJ, Gong W (2001) Distribution of heavy metals in particle size fractions of major paddy soils in the Tai Lake region, China and the response to soil environmental change. *Acta Scientia Circumstantiae* 21:607–612.

Liu R, Wang M, Chen W, Peng C (2016) Spatial pattern of heavy metals accumulation risk in urban soils of Beijing and its influencing factors. *Environ Poll* 210:174–18.

Lorenzo M, Campo J, Farré M, Pérez F, Picó Y, Barceló D (2016) Perfluoroalkyl substances in the Ebro and Guadalquivir river basins (Spain). *Sci Total Environ* 540:191-199.

Luks AK, Zegarski T, Nowak KM, Miltner A, Kästner M, Matthies M, Schmidt B, Schäffer A (2021) Fate of pendimethalin in soil and characterization of non-extractable residues (NER). *Sci Total Environ* 753:141870.

Madrid L (2010) „Heavy Metals”: Reminding a Long-Standing and Sometimes Forgotten Controversy. *Geoderma* 155: 128-129.

Mahanta JM, Bhattacharyya GK (2011) Total concentration, fraction- ation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. *Environ Monit Assess* 173:221–240.

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. *Environ Res* 154:380–388.

Matamoros V, Calderón-Preciado D, Domínguez C, Bayona JM (2012) Analytical procedures for the determination of emerging organic contaminants in plant material: A review, *Anal Chim Acta* 722:8-20.

Matschullat, J, Ottenstein R, Reimann, C (2000) Geochemical background - Can we calculate it? *Environ Geol* 39:990-1000.

McLachlan JS, Hellmann JJ, Schwartz MW (2007) A framework for debate of assisted migration in an era of climate change. *Conserv Biol* 2:297.

Međunarodni monetarni fond Republike Srbije, (2011)
<https://www.imf.org/external/pubs/ft/scr/2011/cr11311.pdf>

Miers HA, Crosskey R (1893) *The Soil in Relation to Health*. MacMillan and Co, New York.

Mihailović A, Budinski-Petković Lj, Popov S, Ninkov J, Vasin J, Ralević NM, Vučinić Vasić M (2015) Spatial distribution of metals in urban soil of Novi Sad, Serbia: GIS based approach. *J Geochem Explor* 150:104-114.

Milestone (2012), <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ethos-up>

Montes-Grajales D, Fennix-Agudelo M, Miranda-Castro W (2017) Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Sci Total Environ* 595: 601–614.

Morel J, Schwartz C, Florentin L (2005) Urban soils. *Encycl. Soils Environment* 335: 202–208.

Morton J (1843) *The Nature and Property of Soils Their Connexion with the Geological*.

Müller G (1969) Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo J* 2:108–118.

Nannoni F, Protano G, Riccobono F (2011) Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma* 161:63–73.

Negrete-Bolagay Zamora-Ledezma DC, Chuya-Sumba C, De Sousa FB, Whitehead D, Alexis F, Guerrero VH (2021) Persistent organic pollutants: The trade-off between potential risks and sustainable remediation methods. *Environ Manage* 300:113737.

Omics (2016) <https://www.omicsonline.org/articles-images/2161-0525-5-334-t011.html>

Onghena M, Moliner-Martinez Y, Picó Y, Campíns-Falcó P, Barceló D (2012) Analysis of 18 perfluorinated compounds in river waters: Comparison of high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry and capillary liquid chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1244:88.

Osu instructure (2014) <https://osu.instructure.com/courses/29009/pages/essential-concept-24-products-of-weathering-and-soil-profiles>

Pedrazzani R, Bertanza G, Brnardić I, Cetecioglu Z, Dries J, Dvarionienė J, García Fernández AJ, Langenhoff A, Libralato G, Lofrano G, Škrbić B, Martínez-López E, Meriç S, Mutavdžić Pavlović D, Papa M, Schröder P, Tsagarakis KP, Vogelsang C (2019) Opinion paper about organic trace pollutants in wastewater: Toxicity assessment in a European perspective” *Sci Total Environ* 651:3202–3221.

Pérez-Bendito D, Rubio S (1999) Chapter 14 Chemometrics in environmental analysis, Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier 32:747-833.

Pharmacelera (2014) <https://new.pharmacelera.com/science/clustering-methods-big-library-screening/>

Pruden A, Pei R, Storteboom H, Carlson KH (2006) Antibiotic Resistance Genes as Emerging Contaminants: Studies in Northern Colorado. Environ Sci and Technol 40:7445-7450.

Rasmussen PE, Subramanian SK, Jessiman BJ (2011) A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. Sci Total Environ 267:125–140.

Regulation EU (2020) Regulation EU 2020/741
<https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/water/water-resource-management/water-reuse/new-eu-regulation-on-minimum-requirements-for-water>.

Reimann C, Garrett R (2005) Geochemical background - Concept and reality. Sci Total Environ 350:12-27.

Republički zavod za statistiku,
<https://pod2.stat.gov.rs/ObjavljenePublikacije/Popis2011/Knjiga20.pdf>

Rinklebe J, Antoniadis V, Sabry ShM, Rosche O, Altermann M (2019) Health risk assessment of potentially toxic elements in soils along the Central Elbe River, Germany. Environ Int 126:76–88.

Rodríguez Martín JA, Ramos-Miras JJ, Boluda R, Gil C (2013) Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). *Geoderma* 200:180–188.

Rosenfeld, PE, Feng, LGH (2011) *Emerging Contaminants*, Springer, 215-222.

Saedsayad (2015) https://www.saedsayad.com/clustering_hierarchical.htm

Saeedi M, Li LY, Salmanzadeh M (2012) Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. *J Hazard Mater* 227-228:9-17.

Sakan S, Gržetić I, Đorđević D (2007) Distribution and fractionation of heavy metals in the Tisa (Tisza) River sediments. *Env Sci Pollut Res* 14(4):229–23.

Schwanz TG, Llorca M, Farré M, Barceló D (2016) Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. *Sci Total Environ.* 539:143-152.

Schwar MJR, Moorcroft JS, Laxen DPH, Thomson M, Armorgie C (1988) Baseline metal-in-dust concentrations in Greater London. *Sci Total Environ* 68:25–43.

Silva HF, Silva NF, Oliveira CM, Matos MJ (2021) Heavy Metals Contamination of Urban Soils—A Decade Study in the City of Lisbon, Portugal. *Soil Syst* 5: 27.

Székács A, Mörtl M, Darvas B (2015) Monitoring Pesticide Residues in Surface and Ground Water in Hungary: Surveys in 1990–2015. *J Chem* 2015: 717948.

Škrbić, BD, Buljovčić, M, Antić, I (2022) Comprehensive assessment of heavy elements and evaluation of potential human health risk in the urban environment: a case study from Novi Sad, Serbia. *Envi Sci Poll Res* 29:38551–38566.

Škrbić B, Antić I, Živančev J, Vágvölgyi Cs (2021) Comprehensive characterization of PAHs profile in Serbian soils for conventional and organic production: potential sources and risk assessment. *Environ Geochem Health* 43:4201–4218.

Škrbić B, Živančev J, Antić I, Buljovčić M (2020) Pollution status and health risk caused by heavy elements in the flooded soil and vegetables from typical agricultural region in Vojvodina Province, Serbia. *Environ Sci Pollut Res* 28:16065-16080.

Škrbić B, Buljovčić M, Jovanović G, Antić I (2018) Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. *Chemosphere*, 205:452-462.

Škrbić B, Marinković V, Antić I, Petrović Gegić A (2017) Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere*, 181:101-110.

Škrbić B, Yaqin J, Đurišić–Mladenović N, Zhao J (2016) Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure. *J Hazard Mater* 312: 272-279.

Škrbić B, Đurišić-Mladenović N (2013) Distribution of heavy elements in urban and rural surface soils: the Novi Sad city and the surrounding settlements, Serbia. *Environ Monit Assess* 185:457-471.

Škrbić B, Đurišić-Mladenović N (2010) Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide. *Chemosphere* 80:1360-1369.

Škrbić B. (2006) *Transport nafte i gasa*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.

Škrbić B, Čupić S (2005) Toxic and essential elements in soft wheat grain cultivated in Serbia (Article). *Eur. Food Res. Technol* 221:361-366.

Škrbić B, Čupić S (2004) Trace metal distribution in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube river (Article). *J Environ Sci Health A* 39:1547-1558.

Škrbić B, Miljević N (2002) An evaluation of residus at an oil refinery site following fires, *J. Environ. Sci Health A* 36:1029-1039.

Skutlarek D, Exner M, Farber H (2006) Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters (9 pp). *Environ Sci Pollut Res Int* 13:299-307.

Službeni glasnik (2010) RS br. 88/2010 O programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa.

Službeni glasnik (2018) RS br. 30/2018 Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu

Službeni glasnik (2019) RS br. 64/2019 Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu.

Solgi E, and Oshvandi Z (2018) Spatial patterns, hotspot, and risk assessment of heavy metals in different land uses of urban soils (case study: malayer city). *Hum. Ecol. Risk Assess* 24: 256-270.

Soltani N, Keshavarzi B, Moore F, Tavakol T, Lahijanzadeh AR, Jaafarzadeh N, Kermani M, (2015) Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Isfahan metropolis, Iran. *Sci Total Environ* 505:712–723.

Stafilov T, Šajin R, Pančevski Z, Boev B, Frontasyeva M, Strelkova LP (2010) Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *J Hazard Mater* 175:896-914.

Statistics laerd (2015) <https://statistics.laerd.com/statistical-guides/pearson-correlation-coefficient-statistical-guide.php>

Sun Y, Li H, Guo G, Semple KT, Jones KC (2019) Soil contamination in China: Current priorities, defining background levels and standards for heavy metals. *J Environ Manage* 251: 109512.

Székács A, Mörtl M, Darvas B (2015) Monitoring Pesticide Residues in Surface and Ground Water in Hungary: Surveys in 1990–2015. *Journal of Chemistry*, 2015: 17948.

Tang FHM, Lenzen M, McBratney A (2020) Risk of pesticide pollution at the global scale. *Nat. Geosci.* 14:206–210.

Tang Z, Chaia M, Cheng J, Jin J, Yang Y, Nie Z, Huang Q, Li Y (2017) Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coalmining city in eastern China. *Ecotox Environ Safe* 138: 83-91.

Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51:844–851.

the modern context? *Soil Horizons* 56.

Tian K, Huang B, Xing Z, Hu W (2017) Geochemical baseline establishment and ecological risk evaluation of heavy metals in greenhouse soils from Dongtai, China. *Ecol Indic* 72:510–520.

Ubavić M, Bogdanović D, Hadžić V (1993). Basic chemical properties of soil of the Vojvodina province and possibilities of their contamination with heavy metals. *Contemp Agric* 1:47–51.

United Nations (2016), UN Population Division, *The World's Cities in 2016*, United Nations, New York.

USEPA (1989) Risk Assessment Guidance for Superfund. Human Health Evaluation manual (Part A), Interim final vol. 1. United States Environmental Protection Agency, office of Emergency and Remedial Response Washington, DC (EPA/540/1–98/002).

USEPA (1989) Risk Assessment Guidance for Superfund. Human Health Evaluation manual (Part A), Interim final vol. 1. United States Environmental Protection Agency, office of Emergency and Remedial Response Washington, DC (EPA/540/1–98/002).

USEPA (1997) Exposure Factors Handbook. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC (EPA/600/P-95/002Fa).

USEPA (1997) Exposure Factors Handbook. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC (EPA/600/P-95/002Fa).

USEPA (2001) Risk Assessment Guidance for Superfund. Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment, 20460 vol. 3. United States Environmental Protection Agency, Office of emergency and remedial response, Washington, DC (EPA 540-R-02-002).

USEPA (2001) Risk Assessment Guidance for Superfund. Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment, 20460 vol. 3. United States Environmental Protection Agency, Office of emergency and remedial response, Washington, DC (EPA 540-R-02-002).

USEPA (2003) Child-specific exposure factors handbook (interim report), in N.C.F.E.A. Office of Research and Development, Washington Office. Washington, DC.

USEPA (2008) Child-specific exposure factors handbook in N.C.F.E.A. Office of Research and Development, Washington office. Washington, DC.

USEPA (2011) Screening Levels (RSL) for chemical contaminants at superfund sites. U.S. Environmental Protection Agency.

Valverde MG, Martínez Bueno MJ, Gómez-Ramos MM, Aguilera A, Gil García, MD, Fernández-Alba AR (2021) Determination study of contaminants of emerging concern at trace levels in agricultural soil. A pilot study. *Sci Total Environ* 78:2021.

Vernon RE (2013) Which Elements Are Metalloids? *J Chem Educ* 90:1703-1707.

Vodyanitskii YN (2016) Standards for the contents of heavy metals in soils of some states. *Ann Agrar Sci* 14:257-263.

Walker CH, Sibly RM, Hopkin SP, Peakall DB (2012) *Principles of Ecotoxicology*. 4th ed. Boca Raton, CRC Press.

Wallander H (2014) *Soil. Reflections on the Basis of our Existence*. Springer, Dordrecht.
Wang C, Yang Z, Zhang Y, Zhang, Z, Cai Z (2018) PAHs and heavy metals in the surrounding soil of a cement plant Co-Processing hazardous waste. *Chemosphere*, 210:247–256.

Wang F, Guan Q, Tian J, Lin J, Yang Y, Yang L, Pan N (2020) Contamination characteristics, source apportionment, and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil in the Hexi Corridor. *Catena* 191:104573.

Wang J, Li S, Cui X, Li H, Qian X, Wang C, Suna Y (2016) Bioaccessibility, sources and health risk assessment of trace metals in urban park dust in Nanjing, Southeast China. *Ecotox Environ Safe* 128:161–170.

Wang XS, Qin Y (2007) Some characteristics of the distribution of heavy metals in urban topsoil of Xuzhou, China. *Environ. Geochem Hlth* 29:11–19.

Wei X, Gao B, Wang P, Zhou H, Lu J (2015) Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in street dusts from different functional areas in Beijing, China. *Ecotox Environ Safe* 12:186-192.

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.

Wuana R, Okieimen F (2011) Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation 2011:402647.

Xiao P, Zhou Y, Li X, Xu J, Zhao C (2021) Assessment of Heavy Metals in Agricultural Land: A Literature Review Based on Bibliometric Analysis. *Sustainability* 13:8.

Yadav I, Devi NL, Singh VK, 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* 2019:1100-1113.

Yassoglou N, Kosmas C, Asimakopoulos J, Kallianou C (1987) Heavy metal contamination of roadside soils in the greater Athens area. *Environ Pollut* 47: 293-304.

Zakon o poljoprivrednom zemljištu (2006) Službeni glasnik RS, br. 62-2006, 65-2008 dr. zakon, 41-2009, 112-2005 i 95-2018- dr.zakon, https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_poljoprivrednom_zemljistu.html

Zhang X, Wei S, Sun Q, Wadood SA, 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 *Ecotox Environ Safe* 159:354-362.

Zhaoyong Z, Xiaodong Y, Simay Z, Mohammed A (2018) Health risk evaluation of heavy metals in green land soils from urban parks in Urumqi, northwest China. *Environ Sci Pollut Res Int* 25 (5): 4459-4473. doi: 10.1007/s11356-017-0737-0.

Živančev J (2014) Napredne spregnute tehnike u ksenobiotika, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad.

Živančev JR, Ji Y, Škrbić BD, Buljovčić MB (2019) Occurrence of heavy elements in street dust from sub/urban zone of Tianjin: pollution characteristics and health risk assessment. *J Environ Sci Health Part A* 54:999-1010.

7. *Prilog*

Radovi sa rezultatima istraživanja u okviru rada na doktorskoj disertaciji

Rad u međunarodnom časopisu -M23

1. Buljovčić M, Antić I, Kadokami K, Škrbić BD (2022) Temporal trend of perfluorinated compounds in untreated wastewater and surface water in the middle part of the Danube River belonging to the northern part of Serbia. Journal of Serbian Chemical Society .
<https://doi.org/10.2298/JSC220427061B>

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu -M22

1. Škrbić BD, Buljovčić M, Antić I (2022) Comprehensive assessment of heavy elements and evaluation of potential human health risk in the urban environment: a case study from Novi Sad Serbia. Environmental Science and Pollution Research, 29:38551–38566.
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-18733-x>

2. Škrbić BD, Živančev J, Antić I, Buljovčić M (2021) Pollution status and health risk caused by heavy elements in the flooded soil and vegetables from typical agricultural region in Vojvodina Province, Serbia. Environmental Science and Pollution Research, 28:16065–16080.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-11794-w>

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu -M21

1. Škrbić BD, Buljovčić M, Jovanović G, Antić I (2018) Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. Chemosphere, 205:452-462
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.124>



J. Serb. Chem. Soc. **00(0)** 1-14 (2022)
JSCS-11811

Temporal trend of perfluorinated compounds in untreated wastewater and surface water in the middle part of the Danube River belonging to the northern part of Serbia

MAJA B. BULJOVČIĆ¹, IGOR S. ANTIĆ¹, KIWAO KADOKAMI² and
BILJANA D. ŠKRBIĆ^{1*}

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia and ²Institute of Environmental Science and Technology, University of Kitakyushu, Fukuoka, 808-0135 Kitakyushu, Japan

(Received 27 April; Revised 24 June; Accepted 18 July 2022)

Abstract: The occurrence and temporal variation of selected priority substances and contaminants of emerging concerns, *i.e.* eleven perfluorinated compounds (PFCs) (belonging to perfluorosulphonates, perfluorocarboxylic acids, and perfluorinated sulphonamides) have been investigated in composite surface water samples of the Danube River at the upstream and downstream locations from the discharge point of wastewater. Among the analyzed compounds, six PFCs (PFOA, PFOS, PFHxA, PFNA, PFDA and PFUnA) were quantified. Overall, the detection frequency for most quantified compounds was very high (>90 %), only PFDA and PFUnA were quantified with less frequency, 33 and 67 %, respectively. The highest quantified concentrations of PFOA and PFOS were 14.9 ng/L (average 12.1 ng/L) and 14.2 ng/L (average 6.11 ng/L), respectively. These ones together with PFHxA (average 10.0 ng/L) were quantified at the highest concentrations in comparison to the other investigated compounds. However, the determined levels of PFOS during investigated sampling period for all samples analyzed were always lower than the maximum allowable concentration set for inland river waters but were always higher than the environmental quality standard threshold value-AA-EQS of 0.65 ng/L sets by the Directive of European Parliament. Moreover, the levels of PFOA were always several times lower than the set AA-EQS value.

Keywords: emerging contaminants; PFCs occurrence; PFOS; PFOA; environmental pollution

INTRODUCTION

It is well known that the contamination of fresh water with numerous toxic compounds is a global problem.^{1,2} Unregulated chemicals gathering a wide range of

*Corresponding author E-mail: biljana@tf.uns.ac.rs
<https://doi.org/10.2298/JSC220427061B>

so-called “emerging” or “new” contaminants have appeared as an environmental problem and become a priority topic in environmental analysis.³ Among them, perfluorinated compounds (PFCs) attract considerable attention as they are globally distributed, environmentally persistent, bioaccumulative and potentially harmful.^{2,4} A fully fluorinated hydrophobic alkyl chain attached to a hydrophilic end group is a common feature of these contaminants.⁵ As a consequence, PFCs have been found ubiquitous in the environment and in biota.⁶ However, despite being first synthesized back in 1940, PFCs have only recently been designated as contaminants of emerging concern.⁷ PFCs include perfluorocarboxylic acids (PFCAs), perfluorosulphonates (PFSAs), and perfluoro sulfonamides (PFASAs), and other polyfluorinated compounds, such as fluorotelomer sulphonates (FTSs), perfluoro phosphonic acids (PFPAs) (*i.e.* fluorotelomer).⁵ The most important and widely-studied representatives of PFCAs and PFSAs are perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), respectively. PFOS and PFOA were the first PFCs recognized as global pollutants because of their extended use during the past decades.⁴ Surface water is considered to be the major environmental reservoir for PFCs,⁵ because the surface water is a final sink for most PFCs. However, the presence of PFCs was determined also in groundwater,⁸ sediment,^{9,10} sludge samples,¹¹ agricultural plants,¹² food commodities,^{13,14} and even in the human body.⁵ Moreover, it is found that in every 20 children tested 19 had blood contaminated with PFOA which is extremely alarming.¹⁵ Thus, among selected PFCs, PFOS and PFOA were of particular concern since they account for the major proportion of PFCs contamination worldwide, thanks to their high solubility in the aquatic environment.¹⁵ Namely, PFOS and PFOA have high solubility of 570 mg/L and 9500 mg/L, respectively. The European Commission (EC) has declared PFCs as emerging organic contaminants, and PFOS and its derivative as priority hazardous substances which must be monitored in the European Union (EU) water bodies. Namely, in the EU strong restrictions on the use and import of PFOS were introduced in 2006, while in 2012, through European Water Framework Directive, the EC established a threshold concentration in drinking water and fish for environmental quality assessment, and in 2013, it established Environmental Quality Standards¹⁶ against which to measure PFOS concentrations in inland surface waters and biota. The maximum allowable concentration (MAC-EQS) for surface water and biota (EQS) is set at 36.0 ng/L and 9.1 ng/L, respectively; after a risk assessment study, the mean annual concentration (AA-EQS) limit is set to be 0.650 ng/L for inland surface water.¹⁶ Moreover, PFOA, its salts and related substances are restricted with certain derogations within the EU with a transitional period until 2020. PFOA, its salts and PFOA-related substances shall not be manufactured or placed on the market as substances on their own from 4 July 2020.¹⁶ Accordingly, the mean annual concentration limit for PFOA is set to be 100 ng/L for inland surface water.¹⁶ For perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorododecanoic acid (PFDoA), perfluoro-

undecanoic acid (PFUnA), and perfluorodecanoic acid (PFDA) in the EU, regulatory restrictions similar to the ones in place for PFOS and PFOA are currently under discussion. As the carbon-fluorine bond in PFCs is one of the most stable in nature, removal of these contaminants in wastewater treatment plants (WWTPs) and also in the environment under aerobic and anaerobic conditions is limited. They are not significantly removed during secondary biological treatment, while their concentrations in treated wastewater are often higher compared to raw sewage.⁴ Namely, it is observed that longer-related PFCs can biodegrade to short-chain PFCs which causes that WWTPs not only directly receive PFC loads from various inputs, but also enhance, *e.g.* PFOS and PFOA concentration via degradation of their longer-related PFCs.¹⁸ The threat posed by the release of these contaminants through wastewater treatment plant effluents is particularly worrisome in streams or small rivers, where the dilution capacity of the receiving freshwater ecosystem is small.¹⁸

Relating the present situation in Serbia only the small portion (around 10 %) of WW is treated by any standardized WW treatment procedures implying a common practice of discharging untreated municipal wastewater into surface water recipients.¹⁹ Although the Danube River, the largest river in Serbia, has the greatest dilution capacity, even the worrisome problem is that 90 % of untreated wastewater is directly discharged into the rivers of Serbia. Since the surface water samples were collected upstream and downstream of the wastewater discharge point into the Danube River, the results obtained in this study were used to assess the impact of PFCs from discharged wastewater on surface water, as in the scientific literature, there is scarce information available on the occurrence of perfluorinated compounds in the Danube River and its tributaries. This is particularly important knowing that the Danube River is the second-largest river in Europe (2857 km long) that flows through 10 countries and receives a vast volume of untreated wastewater from domestic sources, industrial activities, and agricultural activities, but, on the other hand, together with its tributaries, the Danube River provides a necessary resource for water supply, sustaining biodiversity, agriculture, industry, fishing, recreation, tourism, power generation, and navigation.²⁰ Thus, in light of the present situation, the aims of this study was (i) to give a preliminary insight into the occurrence and levels of eleven perfluorinated compounds, which included two perfluorosulphonates; perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), eight perfluorocarboxylic acids; perfluorobutanoic acid (PFBA), perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUnA), perfluorododecanoic acid (PFDoA) and one perfluorinated sulphonamides: perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) in the surface water of the middle part of the Danube River belonging to Republic of Serbia by the method validated in this study, (ii) to reveal hotspots in small-sized cities which might have a possible adverse effect on the

environment as a consequence of the discharge of untreated wastewater (iii) to investigate the temporal variation in concentrations of studied PFCs and (iv) to compare the determined levels with the ones found in the literature. To the best of our knowledge, there is no published data regarding the concentration of 11 PFCs in the surface water of the Danube in Balkan countries.

EXPERIMENTAL

Chemicals and standards

Eleven PFCs i.e. PFBS, PFOS, PFBA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, and PFOSA were obtained from Chiron AS (Trondheim, Norway). Purities of the standards were >98 %. More details about eight surrogate compounds (SSs) could be found in the Supplementary material. Waters Oasis HLB Plus LP (225 mg, 60 µm) solid-phase extraction (SPE) cartridges were purchased from Waters (Milford, MA, USA). Grade GF/C glass microfibre filters (0.47 µm) were purchased from Whatman International Ltd (Maidstone, Kent, UK). Ultra-pure water (resistivity 18.2 MΩ cm) was obtained from Milli-Q system (Millipore, Molsheim, France). Methanol and ammonium acetate (all LC-MS grade) were purchased from J.T. Baker (Deventer, Netherlands), and glacial acetic acid (trace analysis grade.) was obtained from Fisher Chemicals (Fisher Chemicals, Loughborough, UK).

Sampling sites and sample collection

Sampling was carried out during November and at the beginning of December 2014. A qualified and well-trained person from the public water management company “Vode Vojvodine” Novi Sad collected the wastewater samples and surface water samples from the Danube River.²¹ The wastewater discharge point is located on the bank of the Danube flow between Novi Sad (the second largest town in Serbia) and Belgrade (the capital of Serbia). It has been used to discharge the municipality wastewater collected from four towns (Indija, Stara Pazova, Nova Pazova, and Batajnica, with approximately 150000 inhabitants in total) and as well as from small villages located in that area without any pre-treatment directly into the Danube River (Fig. 1.).

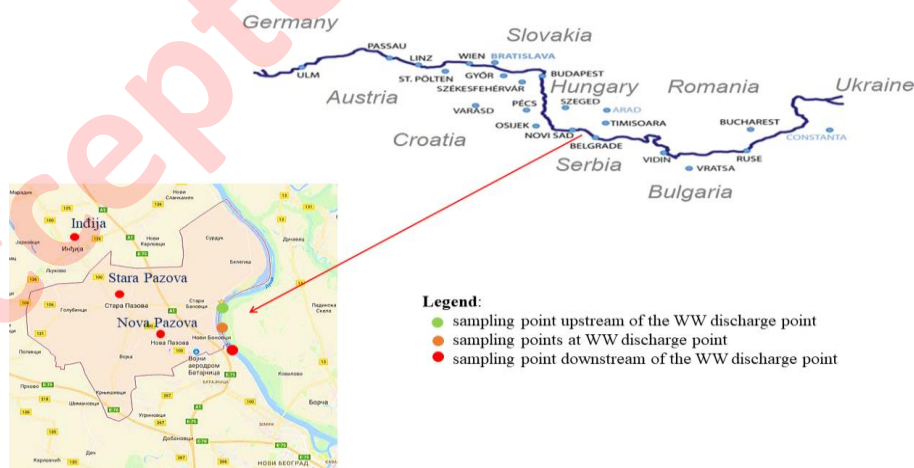


Fig. 1. Map of sampling locations

Twelve composite surface water samples were collected down-D ($n = 6$) and up-U ($n = 6$) stream of the discharge point of the local municipal collecting wastewater unit. Additionally, eight composite 24 h wastewater (WW) samples were collected from the discharged unit. The sampling frequency is given in Supplementary material Table S-I. More about sample collection could be found in the Supplementary material.

Sample extraction

During the samples handling and analysis Teflon bottles, Teflon-lined caps, and any suspect fluoropolymer materials were avoided in order to avert cross-contamination of the samples. Analytical methods for the determination of PFCs in wastewater and surface water samples were developed by Duong *et al.*²² and re-validated by an “in-house” quality control procedure for purpose of the present study. More information could be found in the Supplementary material. The extract was then spiked with internal standards (ISs listed in Section Chemicals and Standards) at the concentration of 2 ng/mL by transferring 20 μ L of IS stock solution (50 μ g/mL) into the 500 μ L of the final extract.

Instrumental analysis

Concentrations of PFCs in SW and WW samples were determined by using Thermo ultra-high-performance liquid chromatography (UHPLC) coupled with a Thermo TSQ Vantage triple quadrupole mass spectrometer (MS/MS) equipped with heated-electrospray ionization probe, HESI (Thermo Fisher Scientific, San Jose, United States), more details could be found in Supplementary material Table S-II.

Method validation parameters

The sample preparation method used for the analysis of polar compounds on UHPLC-MS/MS was published earlier.²² Although the mentioned sample preparation methods were fully validated, an additional “in-house” quality control procedure was applied in order to check their applicability in the different laboratories and on different types of instruments. Parameters that were taken into account were: specificity, instrumental linearity, method limits of detection (MDL) and quantification (MQL), recovery, and precision (expressed as relative standard deviation). Criteria for PFCs identity confirmation by MS/MS were: (i) the retention time, (ii) the presence of two product ion transitions for each analyte, and (iii) the relative intensities of the detected products ions (ratio qualifier/quantifier transitions), which shall correspond to those of the calibration standards at comparable concentrations within tolerances ranging from 20 to 50 % depending on the relative intensity of the base peak.²³ To evaluate the linearity of the method mixed standard solutions were prepared in the expected concentration range of PFCs, *i.e.* in accordance with available literature data. Acceptable linearity was achieved when the squared correlation coefficient (R^2) was higher than 0.99 for internal calibration curve. It's worth noting that the deuterium-labeled internal standards were provided for each studied PFCs. PFCs were quantified using an internal calibration procedure. In this way, preparation of matrix match calibration was avoided as the PFC residue-free matrix was really hard to obtain. Calibration solutions for internal calibration curves were prepared into previously analyzed ultra-pure water. The instrumental limit of detection (IDL) values were estimated as the concentration of each toxic compound that gives a signal that corresponds to three times the noise ($S/N = 3$). The instrumental limit of quantification (IQL) values was defined as the concentration of each toxic compound that gives a signal that corresponds to ten times the noise ($S/N = 10$). Then the method detection limits (MDL) and method quantification limits (MQL) were calculated taking into consideration the dilution factor and the volume of sample used (500 mL for surface water and 300 mL for wastewater).

Recovery tests were conducted by spiking a mixture of 11 PFCs (10 ng/L each) and a mixture of 8 surrogate compounds (10 ng/L each) into ultra-pure water. Spiked water was treated by the same procedures as real water samples. Before recovery experiments, unfortified water samples were previously analyzed in order to confirm that no PFCs were detected. Recovery of the method was determined for all compounds and defined as the ratio between the quantified and the spiked amount. The repeatability of the method was determined as relative standard deviation (RSD, in %) of the PFCs in five fortified samples. Blank samples were included in every batch of samples to check for possible contamination. The accuracy of individual sample analysis was checked by examining the recoveries of the surrogate spiked into the samples before analysis. When reporting data, blank corrections were subtracted from sample concentration. The reporting values were corrected using recovery values. Whenever sample concentrations were below the MQL, a concentration equal to half of the limit of quantification was used for the calculations, according to Directive 2009/90/EC.¹⁶ Also, when the total sum was reported results below the MQL of the individual substances were set to zero.¹⁶

Statistical treatment of the data

Microsoft Excel 2010 for Windows was used for basic statistical treatment (mean, maximum, minimum, kurtosis, skewness) of the obtained data. Statistically significant difference between means of samples taken upstream and downstream during the monitoring period and statistically significant difference in quantified concentrations among each analyzed PFCs during the monitoring period of one month were checked by student's t-test.

RESULTS AND DISCUSSION

Quality assurance and quality control

In Table I are given the results obtained during the validation procedure carried out in order to prove that the applied sample preparation method and instrumental analysis fit the purpose for PFCs determination in surface and wastewater samples.

Table I. Validation parameters for PFCs determination

PFCs	Linearity	MDL, ng/L	MQL, ng/L	Recovery, %	RSD, %	Inter-day*, %
PFBA	0.9985	0.430	1.43	89.4	12	9.2
PFBS	0.9975	0.0100	0.0402	86.6	13	12
PFHxA	0.9933	0.195	0.630	73.2	7.4	14
PFHpA	0.9914	0.124	0.398	79.0	8.2	8.8
PFOA	0.9933	0.0602	0.218	76.5	13	15
PFOS	0.9925	0.100	0.321	81.8	11	9.6
PFOSA	0.9982	0.281	0.932	120	9.4	12
PFNA	0.9925	0.393	1.32	84.3	14	12
PFDA	0.9964	0.172	0.584	80.4	13	9.4
PFUnA	0.9994	0.125	0.397	72.1	15	10
PFDoA	0.9935	0.104	0.332	73.8	14	11

*Reproducibility (inter-day precision) was calculated as the relative standard deviation, % of the analytes (ten replicates) of blank surface water fortified with 11 analytes at three concentrations (10, 20 and 50 ng/L) on three consecutive days

Identification of PFCs after UHPLC-MS/MS analysis was carried out using the retention time of the targeted compounds, precursor ion and at least two selective product ions. The validation process showed that the reported transitions for PFCs were the same as was published in the previous study²² although different UHPLC-MS/MS instruments were used. The linearity of the calibration curves was higher than 0.9900 for all studied compounds covering the range of 0.100 to 30 ng/L for surface water and from 0.170 to 50 ng/L for wastewater samples. Precision was lower than 15 % for all analyzed compounds. The efficiencies of extraction were in the range from 72 to 120 % obtained by analyzing five fortified replicates.

Relating the MQL, they were all lower than 1.43 ng/L. The obtained method validation parameters were comparable with the previously published data in which similar compounds were analyzed in surface and wastewater samples.²² The obtained validation parameters are comparable, *e.g.* the results obtained during the analysis of PFCs in the Danube River where the range of MQL was from 0.551 ng/L (PFBS) to 3.20 ng/L (PFHpA).²⁶ It is worth mentioning that there are no reports in which a significant number of PFCs (eleven) were analyzed.

PFCs in surface water in the middle part of the Danube River, belonging to Republic of Serbia

Out of eleven analysed PFCs four of them (PFNA, PFOS, PFOA and PFHxA) were detected in all surface water samples, whereas PFDA and PFUdA were detected sporadically (Table II). Namely, PFUnA and PFDA were detected with the frequency of detection of 33 and 67 %, respectively, while the other detected PFCs showed a high frequency of occurrence (100 %) with a uniform level of occurrence during the monitoring period. The quantified concentrations of PFOA and PFHxA were in all analysed samples higher than 5 ng/L. PFOA and PFHxA account between 27 and 46 % and 25 to 36 % of the total PFAS concentrations. PFOS accounts between 9.4 and 37 % of the total PFC concentrations. This distribution is similar to data reported for surface water in the Europe²⁴ and Sri Lanka²⁵ where PFOS and PFOA were dominant, but PFNA was a minor component, but different to those in river from Japan and Vietnam where PFOA and PFNA were more abundant than PFOS. In particular, PFOA is used as adjuvant in the production of fluoropolymers such as Teflon[®] or similar products, and occurs in these applications as aqueous and gaseous process emission.²⁴ All the other quantified PFCs account for less than 10 % of the total PFC concentrations. There was no statistically significant difference in quantified concentrations among each analyzed PFCs during the monitoring period. The highest quantified concentrations of PFOS and PFOA were 14.9 ng/L (average 6.11 ng/L) and 14.2 ng/L (average 12.1 ng/L), respectively. These ones together with PFHxA (average 10.0 ng/L) were quantified at the highest concentrations in comparison to the other investigated compounds. The quantified concentrations of other detected compounds (PFUnA, PFDA, and PFNA), were all lower than 5 ng/L. The concentration of PFOS exceeded the AA-EQS of 0.65 ng/L for each analyzed

surface water sample during the whole sampling campaign. However, relating the maximum allowable concentration of PFOS in surface water sets for biota, the determined level was higher only for one sample analyzed upstream of the discharge point. Moreover, none of the analyzed samples showed a level that exceeds the AA-EQS of 100 ng/L set for PFOA in inland water. The Final Report of Joint Danube Survey 3²⁷ reports 8.10 ng/L as the average concentration of PFOA in the Danube River downstream Budapest and 7.20 ng/L as the average concentration of PFOS in the Danube River in Szob before Budapest.

TABLE II. PFCs quantified in surface water samples

Sample	Concentration, ng/L					
	PFHxA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFUnA
12.11.3-U	5.94	8.85	3.23	1.53	2.06	1.03
12.11.3-D	11.4	11.1	2.98	3.73	2.39	0.195 ^a
20.11.5-U	8.37	13.9	3.82	1.54	1.97	0.96
20.11.5-D	11.8	13.8	3.53	4.95	0.292 ^a	0.195 ^a
21.11.6-U	11.1	12.9	4.08	4.17	2.03	0.195 ^a
21.11.6-D	10.3	10.9	14.9	3.66	0.290 ^a	0.195 ^a
25.11.8-U	11.0	11.9	5.27	1.42	4.42	0.195 ^a
25.11.8-D	8.38	14.2	6.27	1.69	1.89	0.94
27.11.10-U	9.49	11.8	4.64	1.62	1.71	0.195 ^a
27.11.10-D	8.89	11.6	3.4	1.99	2.10	0.195 ^a
29.11.12-U	12.0	11.4	9.53	2.36	0.290 ^a	0.195 ^a
29.11.12-D	11.8	13.0	11.7	4.6	0.290 ^a	4.60
Mean	10.0	12.1	6.11	2.77	1.64	0.758
Median	10.6	11.8	4.36	2.18	1.93	0.195
Min	5.94	8.85	2.98	1.42	0.290	0.195
Max	12.0	14.2	14.9	4.95	4.42	4.60
Frequency of occurrence, %	100	100	100	100	67.3	33.2

^anon-detected values were set to half the MQL for these calculations (in accordance with Directive 2009/EC)

Interestingly, PFHxA was detected in relatively high concentration (relative to other detected PFCs) in this study but not in the other mentioned papers, but still lower than the PFOA. Namely, besides some companies have switched to C6 PFCs such as perfluorohexanoic acid (PFHxA) to replace C8 PFCs as PFOA this trend is still not evidenced in the Danube River.

Moreover, the obtained results were compared with the previously published data from the Joint Danube Survey 3²⁷ organized by the International Commission for the Protection of the Danube River (ICPDR) in 2013. JDS3 included in analysis six PFCs: PFBS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFOS, and PFNA in the Danube River and its tributaries.²⁷ Of the mentioned ones, PFBS, PFHxA, PFOA and PFOS, were quantified with average value of 1.60 ng/L (max. 3.70 ng/L), 4.00 ng/L (8.50 ng/L), 8.10 ng/L (36.5 ng/L), and 7.20 ng/L (26.2 ng/L),

respectively. PFOS, PFOA and PFHxA were quantified with frequency over 90 %, which is in accordance with the results obtained in this study. The average concentrations of PFOS (7.2 ng/L), PFOA (8.1 ng/L) and PFHxA (4.0 ng/L) were of the same order as the results obtained in this study. PFOS exceeded the target value of 0.651 ng/L sets by EU Environmental Quality Standard at 94 % of the sampling sites during JDS3 survey and for all samples analysed in this study. The ICPDR had also organized in 2007 a monitoring program²⁶ on the occurrence of some polar organic pollutants among them six PFCs (PFHpA, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFUnA) in the Danube River. Again, PFOS and PFOA were quantified with frequency over 90 % with the average concentrations of 8 and 20 ng/L, respectively. Additionally, the mean value of PFOA and PFOS obtained in this study was compared with the data of a few studies investigating the vulnerability of European river systems such as Kampen IJssel (Netherland),²⁸ Ebro River (Spain),²⁹ Thames River (United Kingdom),³⁰ and Rhine River (Germany)³¹ in order to assess PFCs pollution levels, Table III.

Table III. Comparison of PFOA and PFOS levels in European river systems

	Concentration, ng/L	
	PFOA	PFOS
This study	12.1	6.11
Wastewater canal in Pančevo (Serbia) ^{*10}	n.e.	24.09**
Joint Danube Survey 3 ²⁷	8.50	7.20
Kampen IJssel (Netherland)	n.d.	9.90
Ebro River (Spain) ²⁹	125	27.0
Thames River (United Kingdom) ³⁰	11.7	18.9
Rhine River (Germany) ³¹	3.66	8.56

n.d.-not detected, n.e. -not estimated; *The analyzed soil and sediment samples are from within and around the Petrochemical Industry of Pančevo; **recalculated based on published concentration level in sediment sample¹⁰

It can be concluded that concentrations of PFOS in Kampen IJssel²⁸ and Rhine River³¹ were of the same order, but a bit higher than the concentrations obtained in this study being 9.90 and 8.56 ng/L, respectively while concentrations in Ebro River²⁹ and Thames River³⁰ were 4.4 and 3.1 times higher than concentrations obtained in this study. In respect of PFOA concentrations in Rhiner River and Thames River were lower being 3.66 and 11.7 ng/L while concentrations in Ebro River were 10.3 times higher.²⁹⁻³¹ The study published by Beškoski *et al.* (2013) represents the first data on the presence of PFCs in sediment samples in Serbia.¹⁰ The study deals with the determination of PFCs in sediment samples of wastewater canal draining wastewater from the industrial complex of Pančevo, Serbia. PFOS was quantified in a concentration up to 5.7 ng/g dry weight (dw), while the total PFCs content was up to 6.3 ng/g (dw). The recalculated PFOS concentration in water using the adsorption coefficient from the literature was 24.09 ng/L. The

mean recalculated PFOS concentration (24.09 ng/L) was almost four times higher than the mean concentration of PFOS (6.11 ng/L) reported in the present study. Furthermore, it is interesting to note that the sum of identified PFCs determined in the Danube River surface samples during the sampling campaign was always a few times lower than the action limit for drinking water sets in Denmark, by the Environmental Protection Agency of 100 ng/L for the sum of 11 PFCs compounds including perfluorobutane sulfonate (PFBS), perfluorohexane sulfonate (PFHxS), PFOS, 6:2 fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTSA), PFBA, perfluoro-*n*-pentanoic acid (PFPeA), PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, and PFDA; as well as, the sum of PFCs in the Danube surface water samples were lower than the concentration limit sets in Sweden by National Food Agency of 90 ng/L for sum of seven PFCs including PFOA, PFOS, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHpA and PFHxS. Besides, it is worth mentioning that the United Kingdom Drinking Water Institute sets the action limit only for PFOA and PFOS of 10.0 ng/L for each of them, in 2021, while in the Netherlands, the concentration limits of 390 ng/L for PFOA and 90 ng/L for PFOS are set, in 2020.

PFCs in wastewater

Among 11 analyzed PFCs, only PFOS and PFOSA were quantified in WW samples (Fig. 2.). PFOS was quantified in the concentration range from 0.321 to 3.54 ng/L, while PFOSA was quantified in the concentration range from 0.140 to 7.38 ng/L. PFOS and PFOSA were quantified with the frequency of occurrence of 50 and 88 %, respectively. Since PFOSA was not detected in surface water samples it could be concluded that untreated wastewater does not have an influence on PFOSA content in the Danube River.

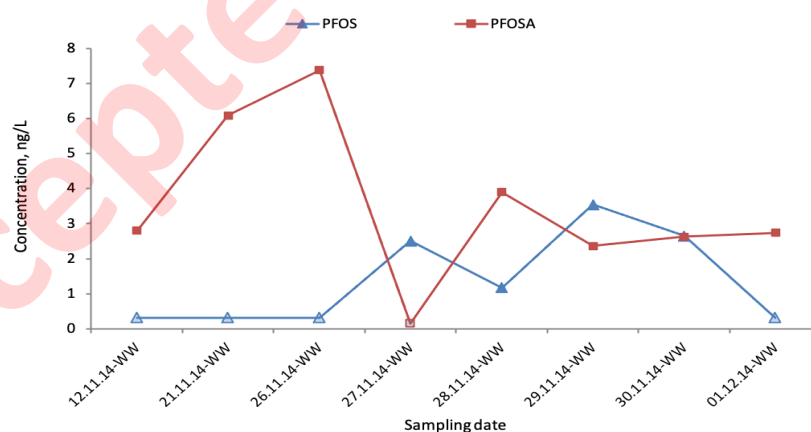


Fig. 2. Concentrations of PFOS and PFOSA in wastewater samples

A similar conclusion can be drawn for PFOS, since its mean value (6.1 ng/L) for surface water samples upstream and downstream of the wastewater discharge

into the Danube River is almost 2.5 times higher than in wastewater samples (2.50 ng/L).

CONCLUSIONS

The obtained results contributed to the previous two EU studies on the occurrence of perfluorinated compounds in Danube River water. The method developed in this study is capable to detecting perfluorobutane sulfonic acid (PFBS); perfluorooctane sulfonic acid (PFOS); perfluorooctane sulfonamide (PFOSA); perfluorobutyric acid (PFBA); perfluorohexanoic acid (PEHxA); perfluoroheptanoic acid (PFHpA); perfluorooctanoic acid (PFOA); perfluorononanoic acid (PFNA); perfluorodecanoic acid (PFDA); perfluoroundecanoic acid (PFUndA); perfluorododecanoic acid (PFODa). SPE technique was chosen for the clean-up step in the analytical procedures used for analysis of PFCs in water. The concentrations of PFOS were quite constant in the Danube River, while the concentrations of PFOA have been in decreasing trends probably as a consequence of strong restrictions on the use and import. Regarding the other investigated PFCs, although the data on their presence is still limited, the levels of occurrence were in stagnation or in slightly increase over time in the Danube River (*e.g.* PFNA was quantified in average concentration of 1.00, 1.20 and 2.77 ng/L during JDS2,²⁶ JDS3,²⁷ and in this study, respectively). There was no statistically significant difference between the mean values obtained for the PFCs in upstream and downstream water samples indicating that the discharge of wastewater from small-sized towns (Indija, Stara Pazova, and Nova Pazova, with total population of about 150.000) had not influenced the water quality.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The details about chemicals and standards, sampling cites and sample collection, sample extraction, as well as an instrumental analysis are available from <https://www.shd-pub.org.rs/index.php/JSCS/article/view/11811>, or from the corresponding author on request.

Acknowledgements: The parts of this investigation were obtained within the project no. 172050 supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia. Biljana Škrbić would like to thank the Japanese Society for the Promotion of Science Fellow Program 2014 no. S-14034 for granting her fellowship to the University of Kitakyushu, Kitakyushu, Japan.

ИЗВОД
СЕЗОНСКЕ ПРОМЕНЕ ПЕРФЛУОРОВАНИХ ЈЕДИЊЕЊА У НЕПРЕЧИШЋЕНИМ
ОТПАДНИМ И ПОВРШИНСКИМ ВОДАМА СРЕДЊЕГ ДЕЛА РЕКЕ ДУНАВ НА СЕВЕРУ
СРБИЈЕ

МАЈА Б. БУЉОВЧИЋ¹, ИГОР С. АНТИЋ¹, КИЊО КАДОКАМИ² И БИЉАНА Д. ШКРБИЋ¹

¹Технолошки Универзитет у Новом Сагу, Технолошки факултет Нови Саг, Булевар цара Лазара 1,
21000 Нови Саг, Србија и ²Institute of Environmental Science and Technology, University of Kitakyushu,
Fukuoka, 808-0135, Кијакуши, Јапан

Сезонске промене једанаест перфлуорованих једињења (PFCs) испитиване су у композитним узорцима површинске воде реке Дунав, узводно и низводно од места испуштања отпадних вода. Међу једанаест анализираних PFCs квантификовано је шест PFCs једињења (PFOA, PFOS, PFHxA, PFNA, PFDA и PFUnA) у дванаест испитиваних узорака. Највеће концентрације одређене су за PFOA и PFOS и то 14,9 ng/L (средња вредност 12,1 ng/L) и 14,2 ng/L (средња вредност 6,11 ng/L), редом у поређењу са осталим испитиваним PFCs једињењима. Међутим, добијене концентрације PFOS током испитиваног периода узорковања биле су ниже од максимално дозвољених концентрација прописаних за реке, али су биле веће од граничних вредности концентрација (0,65 ng/L) за квалитет животне средине, прописаних Директивом Европског парламента. Додатно, добијене концентрације за PFOA биле су неколико пута ниже од концентрација прописаних поменутом Директивом.

(Примљено 27. априла; ревидирано 24. јуна; прихваћено 18. јула 2022.)

REFERENCES

1. J. C. G. Sousa, A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, M. F. R. Pereira, A. M. T. Silva, *J. Hazard. Mater.* **344** (2018) 146 (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>)
2. B. D. Škrbić, K. Kadokami, I. Antić, *Environ. Res.* **166** (2018) 130 (<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.05.034>)
3. M. Čelić, B. D. Škrbić, S. Insa, J. Živančev, M. Gros, M. Petrović, *Environ. Poll.* **262** (2020) 114244 (<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114344>)
4. S. Kurwadkar, J. Dane, S. R. Kanel, M. N. Nadagouda, R. W. Cawdrey, B. Ambade, G. C. Struckhoff, R. Wilkin, *Sci. Total Environ.* **809** (2022) 151003 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151003>)
5. D. Negrete-Bolagay, C. Zamora-Ledezma, C. Chuya-Sumba, F. B. De Sousa, D. Whitehead, F. Alexis, V. H. Guerrero, *J. Environ. Manage.* **300** (2021) 113737 (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113737>)
6. F. Bacci, P. Campo, *Earth Syst. Environ.* **4** (2021) 247 (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819166-8.00038-4>)
7. Y. Aminot, S. J. Sayfritz, K. V. Thomas, L. Godinho, E. Botteon, F. Ferrari, V. Boti, T. Albanis, M. Köck-Schulmeyer, M. S. Diaz-Cruz, M. Farré, D. Barceló, A. Marques, J. W. Readman, *Environ. Poll.* **252** (2019) 1301 (<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.133>)
8. J. Bräunig, C. Baduel, A. Heffernan, A. Rotander, E. Donaldson, J. F. Mueller, *Sci. Total Environ.* **596–597** (2017) 360 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.095>)
9. X. Bai, Y. Son, *Sci. Total Environ.* **751** (2021) 141622 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141622>)
10. V. P. Beškoski, S. Takemine, T. Nakano, L. Slavković Beškoski, G. Gojgić-Cvijović, M. Ilić, S. Miletić, M. Vrvić, *Chemosphere* **91** (2013) 1408 (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.079>)

11. J. Liang, L. Zhang, M. Ye, Z. Guan, J. Huang, J. Liu, L. Li, S. Huang, S. Sun, *J. Clean. Prod.* **265** (2020) 121839 (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121839>)
12. R. Ghisi, T. Vamerali, S. Manzetti, *Environ. Res.* **169** (2019) 326 (<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.023>)
13. M. Lorenzo, J. Campo, M. Farré, F. Pérez, Y. Picó, D. Barceló, *Sci. Total Environ.* **540** (2016) 191 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.045>)
14. F. Pérez, M. Llorca, M. Köck-Schulmeyer, B. D. Škrbić, L. F. O. Silva, K. da Boit Martinello, N. A. Al-Dhabi, I. Antić, M. Farré, D. Barceló, *Environ. Res.* **135** (2014) 181 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2014.08.004>)
15. EWG, <https://www.ewg.org/research2014/pfcs-global-contaminants/pfoa-pervasive-pollutant-human-blood-are-other-pfcs> (Access 18 April 2022)
16. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy *J. Eur. Union* **226** (2013) 1 (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32013L0039>)
17. B. Göckener, A. Flidnerb, H. Rüdell, I. Fetting, J. Koschorreck, *Sci. Total Environ.* **782** (2021) 146825 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146825>)
18. B. Huerta, S. Rodriguez-Mozaz, C. Nannou, L. Nakis, A. Ruhi, V. Acuna, S. Sabater, D. Barcelo, *Sci. Total Environ.* **540** (2016) 241 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.049>)
19. P. Schröder, B. Helmreich, B. D. Škrbić, M. Carballa, M. Papa, C. Pastore, Z. Emre, A. Oehmen, A. Langenhoff, M. Molinos, J. Dvarioniene, C. Huber, K. P. Tsagarakis, E. Martinez-Lopez, S. Meric Pagano, C. Vogelsang, G. Mascolo, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23** (2018) 12835 (<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6503-x>)
20. I. Natchkov, Case Study IX – (1997) WHO/UNEP ISBN 0 419 22910 8
21. M. Babić Mladenović, M. Radovanović, P. Radosavljević, *Water Resour. Manag.* **3** (2013) 3 (<https://www.wrmjournal.com/index.php/wrm/article/download/47/47>)
22. H. T. Duong, K. Kadokami, H. Shirasaka, R. Hidaka, H. T. C., L. Kong, T. Q. Nguyen, T. T. Nguyen, *Chemosphere* **122** (2015) 115 (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.025>)
23. M. Onghena, Y. Moliner-Martinez, Y. Picó, P. Campíns-Falcó, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* **1244** (2012) 88 (<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.056>)
24. J. S. McLachlan, J. J. Hellmann, M. W. Schwartz, *Conserv. Biol.* **2** (2007) 297 (<https://doi.org/10.1111/j.1523-1739.2007.00676.x>. PMID: 17391179)
25. K. S. Guruge, S. Taniyasu, N. Yamashita, P. M. Manage, *Mar. Pollut. Bull.* **54** (2007) 1667 (<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.05.021>)
26. JDS2, Joint Danube Survey 2, Final Scientific Report, ICPDR—International Commission for the Protection of the Danube River /Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500, 1400 Vienna / Austria (2008) (Accessed 15 April 2022)
27. JDS3, Joint Danube Survey 3, A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality, ICPDR—International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500, 1400 Vienna / Austria (2015) (Accessed 15 April 2022)
28. H. Fiedler, T. Kennedy, B. J. Henry, *Integr. Environ. Assess. Manag.* **17** (2019) 331 (<https://doi.org/10.1002/ieam.4352>)
29. M. Lorenzo, J. Campo, M. Farré, F. Pérez, Y. Picó, D. Barceló, *Sci. Total Environ.* **540** (2016) 191 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.045>)

30. T. G. Schwanz, M. Llorca, M. Farré, D. Barceló, *Sci. Total Environ.* **539** (2016) 143 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.034>)
31. D. Skutlarek, M. Exner, H. Farber, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **13** (2006) 299 (<https://doi.org/10.1065/espr2006.07.326>).

Accepted Manuscript



Comprehensive assessment of heavy elements and evaluation of potential human health risk in the urban environment: a case study from Novi Sad, Serbia

Biljana D. Škrbić¹ · Maja Buljovčić¹ · Igor Antić¹

Received: 30 December 2020 / Accepted: 13 January 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract

This study aimed to determine seasonal (summer vs. winter) and spatial distribution of the selected heavy elements (HEs) (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, and Pb) in soil samples collected from a typical Central European town, Novi Sad, Serbia. The highest Pb concentrations were observed in summer because of intensive ground-flushing, whereas Cu had its highest concentration in winter, which may be attributed to traffic emissions. Source characterization and spatial distribution were carried out using cluster analysis (CA), principal component analysis (PCA), variogram calculation and theoretical model fitting, GIS-based geostatistical methods, and positive matrix factorization (PMF) data processing tools. Environmental impact of HEs found in different functional areas demonstrated that the quantified concentrations of Pb, As, Co, and Cu ranked soil as unpolluted to moderately polluted, while the presence of Co, Ni, and Cr classified urban soil as moderately polluted. Pollution load index (PLI) suggested a significant HEs enrichment while the new modified approach to Nemerow integrated risk index (NIRI) indicated high risk, being extreme for some selected locations. Machine learning classifiers were used for the first time to identify the differences between urban soil and dust samples in situations when simultaneous analysis of both matrices was carried out, as well as for temporal distribution (summer versus winter), based on the obtained concentration of HEs. Variogram calculation suggested that the pattern in spatial variability within the system emerged from the combined action of key structural factors (e.g., the parent soil material, landforms and topography, and climate) and random factors related to human activities. The estimated human health risk for two segments of the population revealed that ingestion is the primary route of exposure to HEs for children and adults.

Keywords Pollutants · Seasonal changes · Pollution assessment · Soil and dust · Data mining · Machine learning

Introduction

Heavy elements (HEs) are currently one of the leading contaminants of public concern in the world as dozens of studies revealed that the presence of HEs in the environment (i.e., soil, dust, sediments, surface, and wastewater, etc.) may pose adverse effects on human health (European Commission 2013; Škrbić et al. 2018, 2020). Heavy elements pollution of urban soil is caused as a result of anthropogenic complex contributions from the point sources,

long-range aerial transport, e.g., industrial activities (mining and smelting), fossil energy consumption, urbanization, and transportation (Škrbić and Đurišić-Mladenović 2010). Nowadays, the reduction of environmental contamination is one of the major challenges in the modern human society. Environmental contamination and pollution by HEs are a threat to the environment and these compounds are of serious concern. Rapid industrialization and urbanization have caused contamination of the environment by HEs and their rates of mobilization and transport in the environment have greatly accelerated since the 1940s (Ghosh and Indra 2018). Almost any heavy element (element with a density greater than 5 mg/cm³) may be potentially toxic to biota depending upon the dose and duration of exposure. Heavy elements induced into the soil pose a serious threat to the cultivated soil, vegetables, and food chain, causing human illnesses. Also, HEs in soil can be easily up-taken

Responsible Editor: Philippe Garrigues

✉ Biljana D. Škrbić
biljana@tf.uns.ac.rs

¹ University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Republic of Serbia

by plants and accumulated in different organs of the human body through the ingestion of contaminated food (Škrbić et al. 2021). For example, a variety of deleterious effects of Cd poisoning on cellular molecules are detected mainly by causing oxidant–antioxidant imbalance. Cadmium has been implicated in the pathogenesis of many cancers, myocardial infarction, peripheral artery disease, hypertension, and diabetic nephropathy (Ghosh and Indra 2018). Chronic exposure to As causes various types of symptoms including high blood pressure, neurological effects, obstetric problems, diabetes mellitus, diseases of blood vessels and of the respiratory system, as well as skin lesions such as melanosis, leucomelanosis, and keratosis (Rahman et al. 2012). Moreover, Pb is not an essential element to the human body, and excessive Pb intake can have adverse impacts on the nervous, skeletal, enzymatic, endocrine, immune, and circulatory systems (Rahman et al. 2012). Concentration levels of HEs in urban soils are not regulated at the European level, so national regulations are considered. The Dutch list for soil pollution (Dutch Standards 2000) is globally applied (Gong 2010) and target values for heavy elements are: 85 mg/kg for Pb, 29 mg/kg for As, 0.8 mg/kg for Cd, 35 mg/kg for Ni, 9 mg/kg for Co, 100 mg/kg for Cr, and 100 mg/kg for Cu. The Serbian target values are higher than the Dutch values being: 100 mg/kg for Pb, 25 mg/kg for As, 3 mg/kg for Cd, 50 mg/kg for Ni, while values for Cr and Cu are the same as the Dutch standard values. Hence, numerous studies on HEs levels have been carried out (Khademi et al. 2019; Xie et al., 2019; Yadav et al. 2019; Adimalla et al. 2020). Khademi et al. (2019) revealed that the concentrations of examined HEs in urban areas of Murcia city (Spain) are higher than the background values. Xie et al. (2019) had shown that concentrations of Cd in Beijing exceed background concentration being 0.139 mg/kg, while for Pb, Ni, Cu, Cr, and Co HEs concentrations were below background levels being: 27.3 mg/kg; 16.1 mg/kg; 23.5 mg/kg; 48.3 mg/kg; and 6.66 mg/kg, respectively. Yadav et al. (2019) demonstrated that the median concentrations in surface soil from four major cities of Nepal of Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Mn, and Zn were from 2 to 13 times higher than the background values. In the study by Adimalla et al. (2020) carried out in urban region of South India concentrations of Pb, Cu, Cr, Co, and Ni were 47.8, 40.6, 43.2, 16.5, and 7.55 mg/kg, respectively. Moreover, previous studies indicated that the HEs concentrations in urban areas varied greatly being: 0.1–4.6 mg/kg (Cd), 4.7–35. mg/kg (Cr), 1.8–177.3 mg/kg (Cu), 6.7–492.1 mg/kg (Pb), and 2.0–16.8 mg/kg (Ni) in soil depending on land use (Iwegbue 2014; Lu and Bai 2010; Mirzaei et al. 2015; Solgi and Oshvandi 2018). Levels of HEs in urban soil around the world were mainly reported for the most polluted parts of the world in Asia (China) (Huang et al. 2018; Lu et al. 2019; Sun et al. 2019). Studies dealing with the determination of HEs in urban soil in Europe are

limited (Mihailović et al. 2015; Christensen et al. 2018), especially those dealing with the seasonal and spatial distribution of HEs in different functional areas of towns i.e. schools, recreational areas (parks), industrial, and residential areas. Unfortunately, there is no systematic collection of data, although European citizens are concerned about the long-term, low-level exposure to a range of soil contaminants such as HEs, including both current and historical emissions (European Commission 2013). Since the distribution of HEs pollution is not uniform (each site has a unique risk profile, chemistry, and history), site-by-site investigations that take into account the individual characteristics of soils and human activities are essential (Yadav et al. 2019). Additionally, little information is published on HEs pollution of rapidly industrializing urban areas of small to medium size (Khademi et al. 2018).

In our previous study (Škrbić et al. 2018), levels of HEs were investigated in urban dust samples collected from four different functional areas (Novi Sad, Serbia) during summer and winter. Since dust is generated when suspensions of soil particles together with particles from anthropogenic and natural activities are settled down on outdoor ground surfaces, the presence of HEs in soil could be in relation with the HEs presence in urban dust. The hypothesis was that the concentrations of HEs in dust samples could be in correlation with the concentrations of HEs in soil samples collected from the same sampling locations. Thus, this research innovatively proposes the use of modern data processing tools to analyze and reveal if correlation among HEs in soil and dust samples existed as well as among the soil samples collected during the summer and winter seasons. The collection of soil and dust samples was conducted at the same time and in the same locations, simultaneously. The previous study dealing with the analysis of HEs in dust samples revealed the presence of HEs at extremely high concentration levels at some locations. Thus, the analysis of HEs in soil samples from the same sampling locations is crucial as it will provide more precise information about HEs distribution, their contribution and possible sources between investigated matrices. Additionally, to the best of our knowledge, there are no studies dealing with seasonal variations on urban soil contamination with HEs in Europe and even fewer studies have considered the analysis of HEs in both matrices, dust and soil samples from urban areas, worldwide (Khademi et al. 2019; Yadav et al. 2019). The purpose of the present study is a detailed analysis of HEs content in the urban area of Novi Sad, which covered the heavy elements of highest concern: Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, and As. This study was conducted in order to evaluate the hazard of heavy elements throughout understanding the characteristics, sources and risk of elements in the environment. Additionally, it is important to investigate and determine HEs levels in a studied area before the management measures and policies

are implemented in order to make right decisions throughout understanding about the level of HEs pollution. More specifically, the objectives of this study were: (1) to assess basic physicochemical parameters of soil and to identify geographical distribution of HEs in the different areas; (2) to evaluate seasonal variability (winter vs. summer) and inter-annual changes by using Mann–Whitney test; (3) to reveal pollution sources and spatial distribution using correlation analysis, cluster analysis (CA), principal component analysis (PCA), positive matrix factorization (PMF), and geo-statistical methods; (4) to use innovatively machine learning classifiers (Support Vector Machine (SVM), Multilayer Perceptron (MLP), and Bayesian Network (NB)) in order to analyze and reveal existence of correlation among HEs in soil and dust samples, as well as in summer and winter soil samples; (5) to compare concentrations of HEs in soil and dust samples which were simultaneously collected from the same sampling areas; and (6) ultimately, to assess the levels of pollution via geo-accumulation index (I_{geo}), contamination factor (CF) and integrated pollution load index (PLI), Nemerow integrated pollution index (NIPI), and new modified Nemerow integrated risk index (NIRI); (7) to evaluate ecological and human health risk. Thus, this study delivered new insight into the current status of HEs in medium-sized cities in Europe by identifying and quantifying the sources of HEs to evaluate the ecological and health risk.

Materials and methods

Research area and sample selection

The studied area is located in North Serbia, city of Novi Sad (45°15'N 19°51'E) (Fig. 1). Novi Sad is the second largest city in Serbia, after Belgrade, the capital of the Republic of Serbia. The city has nearly a quarter of a million residents and covers around 129 km² (municipal of Novi Sad) out of which Novi Sad city with its industrial zone covers around 50 km².

The comprehensive soil sampling started in 2015 in order to examine levels, spatial–temporal characteristics, and environmental pollution. The sampling sites were chosen in order to cover all functional areas in Novi Sad and to get information about the influence of anthropogenic activities on each of the selected functional area, i.e., industrial ($n=2$), recreational ($n=6$), school ($n=4$), and residential areas ($n=3$), Table S1 (Supplementary information). Sixty topsoil samples (0–10 cm deep) were collected from 15 locations (Fig. 1) during summer ($n=30$) “Su” and winter ($n=30$) “W” season. The total area of Novi Sad city is 39.912 km² (Fig. 1). The same figure shows the area covered during the sampling. The total area from which sampling was carried out covers 2.7 km² which represents 7% of the total

area although living and working buildings cover a huge percentage of the city’s area. The composite samples that were taken near the road alongside of each representative functional area were labeled as “a” while the samples that were taken away from the road (i.e., inside the parks, industrial zones, school yards, etc.) were labeled as “b”. Detailed description of sampling campaign is given in Text SI-1 in the Supplementary information.

QA/QC

The previously published method (Škrbić et al. 2018, Živančev et al. 2019) for analysis of HEs in soil and dust samples was used in this study. The detailed description of chemical analysis is given in Text SII-1 (Supplementary information). In brief, soil samples were air dried for 48 h and sift through 2 mm sieve. For HEs analysis 0.5 g of sample was microwave digested with 7 mL of HNO_3 (69%) and 1 mL of H_2O_2 (30%), purchased from J. T. Baker (Center Valley, USA). The digested were analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) (GFAAS). Detailed procedure of the quality assurance/quality control (QA/QC) could be found in Text SIII-1 of the Supplementary information.

Pollution and health risk assessment of HEs

Well-known contamination and pollution indices such as: geo-accumulation index (I_{geo}) (Müller 1969), contamination factor (CF) and integrated pollution load index (PLI) (Luo et al. 2011) were used to assess the environmental impact of heavy elements in soil (Zhang et al. 2018). Additionally, the special index SMI (soil metal index) was calculated for each sampling site (Škrbić and Čupić 2004). SMI values were calculated relative to Dutch reference values (Dutch standards 2000) for unpolluted soil and also to Serbian target values (Official Gazette of the Republic of Serbia, RS No.88/2010). Moreover, to assess the risks, besides commonly used Nemerow integrated pollution index (NIPI), new modified approach for risk assessment Nemerow integrated risk index (NIRI) that takes into consideration the differences in toxic response factors of HEs was applied (Wang 2018). The toxic response factors are introduced as they reflect the differences in characteristics of heavy elements, which are neglecting in NIPI risk index. Therefore, the new modified Nemerow integrated risk index is flexible to changes in the number of calculated heavy elements and thus, overcomes the deficiencies of NIPI which lacks in consideration of the difference in toxic response factors of HEs in the evaluation of NIPI (Wang et al. 2018) providing a more accurate evaluation of the integrated effect of multiple types of heavy elements. The equations which were used for calculation of the mentioned indices and classifications

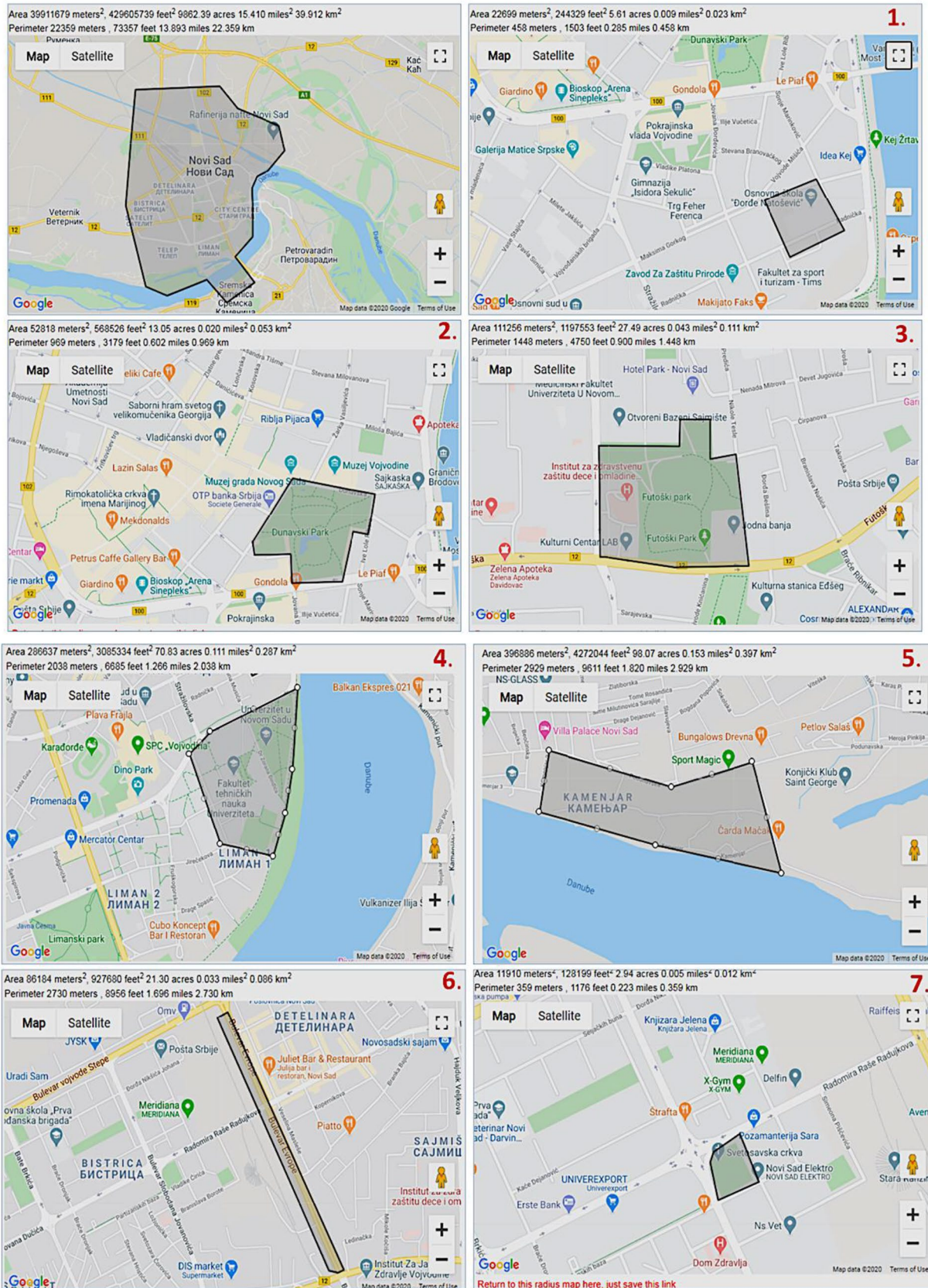


Fig. 1 Map of sampling locations

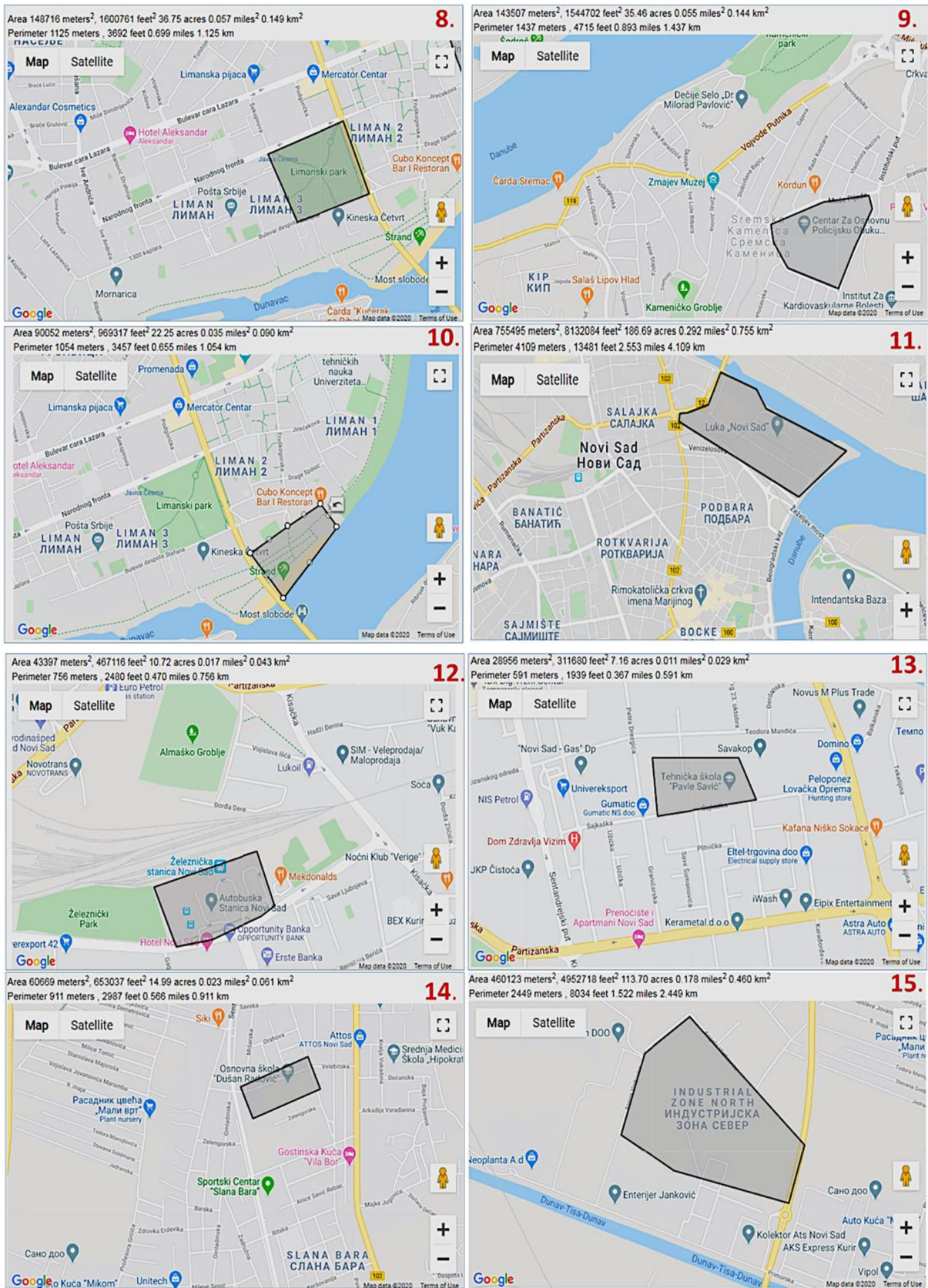


Fig. 1 (continued)

are given in the Text [SIV-1](#) (Supplementary information). The equations and factors needed for human health risk calculation are given in section Text [SV-1](#) and Table [S3](#) and Table [S13](#) (Supplementary information), respectively and they are also used in our previous studies (Škrbić et al. 2017, 2018).

Statistical treatment of the data

Statistical analysis was carried out in DEL 13.2 Statistica (Tulsa, Oklahoma, USA) software and Microsoft Excel 2010 for Windows. Shapiro–Wilk test (Sh-W) was used to check whether the obtained data are normally distributed and non-parametric Mann–Whitney test (M-W) was used for comparison of median element concentrations quantified in soil samples. The significance of the data was expressed at the p level of 0.05. In order to identify relationship between the data and to affirm links between elements of similar origin, correlation analysis, cluster analysis (CA), principal component analysis (PCA) (Škrbić and Đurišić-Mladenović 2010, 2018; Christensen et al. 2018), positive matrix factorization (PMF), (Lee et al. 2006; Men et al. 2020) and machine learning classifiers were used. The data were also processed by the Geostatistical Analyst tool for ArcMap (ArcGIS) including Inverse Distance Weighted (IDW) interpolation for obtaining the spatial distribution patterns of HE concentrations (Škrbić et al. 2017, 2018).

Positive matrix factorization (PMF) as a typical receptor model developed by the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA 2014) for source apportionment, profiles and contributions of pollutants in the environment (Lee et al. 2006, Men et al. 2020) is used because throughout the application of PMF, the chemical mass balance between determined pollutants concentrations and source profiles should be solved.

Moreover, PMF was calculated by the following equation (USEPA 2014) (1):

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

where: x_{ij} —so-called data matrix is composed of the j -th-chemical species (HEs) in the i -th-number of samples, g_{ik} — mass contribution of each factor teach individual sample, f_{kj} — represents the species profile of each source, and e_{ij} — is the residual matrix (USEPA 2014).

Factor contributions and factor profiles are ascribed by the PMF model of minimizing the function Q (critical parameter) given in Eq. (2):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}}^2 \quad (2)$$

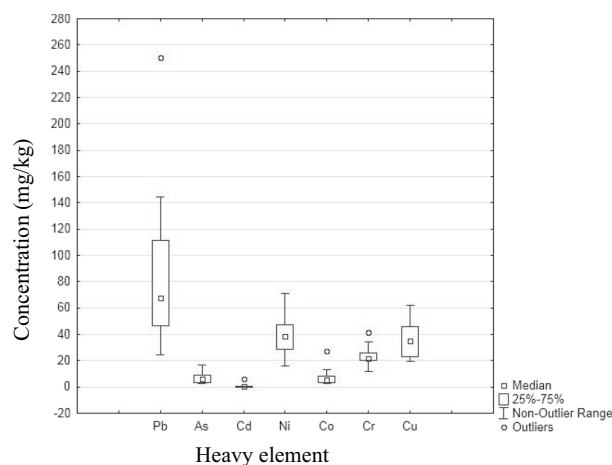


Fig. 2 Box-Whisker plot of different element concentrations

where: u_{ij} — uncertainty of each HEs determined in this study. Two types of Q (Q_{true} and Q_{robust}) could be obtained in PMF model. Q_{true} represents quality of fit parameters for all data while Q_{robust} exclude data which doesn't fit (Men et al. 2020).

Furthermore, for data processing in environmental analysis, data mining was innovatively used. As the application of advanced machine learning techniques (e.g. SVM, NB, MLP) requires the organization of the data set depending on the type of software that is used in this study, the Weka 3.8.3 (Waikato Environment for Knowledge Analysis) was applied. The details of procedure could be found in Text [SVI-1](#), Supplementary information. Since, the geostatistical method has been widely used in soil and environmental science (Lv and Liu 2019, Goovaerts 1997), in this study, variogram calculations and theoretical model fitting were completed by using GS + 9.0 (Gamma Design Software) software.

Results and discussion

Total concentrations of HEs

Basic physicochemical properties such as organic matter content (OM), pH and electrical conductivity (EC) of soil samples are presented in Table [S4](#) and in section Text [SVII-1](#) in the Supplementary information. The quantified concentrations of HEs together with the basic statistical characteristics (min, max, mean and median values, etc.) are presented in Table [S5](#) and in generated Box-Whisker plot (Fig. 2), while average concentrations at a specific location are shown in Table [S6](#). For comparison, Table [S5](#) also includes the results for unpolluted soils in the studied region used as background concentrations (Ubavić et al. 1993, Škrbić et al. 2018).

Box-Whisker plot (Fig. 2) for investigated HEs was used to observe outliers. Box-Whisker plot indicated the presence of outliers for Pb (location No. 2, 250 mg/kg), Cd (location No. 2, 5.99 mg/kg), Co (location No. 3, 27.6 mg/kg), and Cr (location No. 7, 41.7 mg/kg). The presence of outliers may imply that they are the result of anthropogenic activities (Kelepertzis 2014), and this will be discussed later. However, the presence of outlier concentrations of Pb and Cd at location number 2 indicated the anthropogenic origin of these two elements. High values of standard deviations for Pb, Ni, and Cu pointed out that the data were spread out over a wider range. Moreover, concentrations of most HEs in soils varied greatly, as it was indicated by values of skewness and kurtosis. Skewness and kurtosis values showed that data (concentrations of quantified elements) were not normally distributed with the exception of Cu. Additionally, skewness values for all investigated samples were positively skewed, which means that the median concentrations were lower than arithmetic mean concentrations. This indicated existence of locations with high concentration of HEs. Furthermore, Sh-W test of normality the assumption confirmed violation of the normality assumption as it was indicated by skewness and kurtosis. These statistical findings also indicate that the median values are more significant for the interpretation of the results than mean values (Kelepertzis 2014). Accordingly, further observation and evaluation of HEs median values were used. Cadmium was quantified with the minimum median concentration, while maximum median concentration was obtained for Pb. The highest concentration was obtained for Pb, because of anthropogenic activities. The Pb pollution in urban soils usually originated from gasoline and industrial emissions (Kelepertzis 2014), although Pb containing gasoline and industrial activities in the main urban area have been banned for more than 10 years; their impact may last for many years. The obtained mean values were compared with Dutch standard (Dutch standards 2000) and with Serbian target values (Official Gazette of the Republic of Serbia 2010), Fig. S1, Supplementary information. As it can be seen, the median concentrations of all HEs were below the relevant Dutch soil quality standard (Dutch standards 2000) with exception for Ni and Cu. Additionally, all obtained concentrations were in accordance with Serbian target values for all studied HEs (Official Gazette of the Republic of Serbia 2010). The concentrations of Ni and Cu at 41% and 45% of the total number of locations were higher than the relevant Dutch soil quality standard values, respectively. Concentrations of Ni and Cu were above the relevant Dutch soil quality standard because of human activities such as transportation. Nickel may also be a result of gasoline combustion, while Cu accumulation is a result of the wear and tear of vehicles on roads. Additionally, Table S5 shows the comparison of the obtained results with corresponding background values for studied region (Ubavić et al. 1993).

It is evident that all obtained concentrations are higher than background values. For some elements e.g. Cr, they are even 9 times higher.

Additionally, the results obtained in this study were also compared with similar research studies conducted in urban areas around the world including Lisbon (Portugal), South region of India, Guangrao (China), Boshan (China), Hualpen (Chile), Laizhou (China), Urumqi parks (China), Wrocław (Poland), Moscow (Russia), Torun (Poland), Athens (Greece), Almeria (Spain), Torino (Italy), Veles (North Macedonia), and Kavala (Greece), Table 1 (Silva et al. 2021; Adimall et al. 2020; Lv 2019; Lv and Liu 2019; Tume et al. 2019; Li et al. 2019; Zhaoyong et al. 2018; Hołtra and Zamorska-Wojdyła 2018; Kosheleva and Nikiforova 2018; Charzyński et al. 2017; Argyraki and Kelepertzis 2014; Rodríguez Martín et al. 2013; Acosta et al. 2011; Stafilov et al. 2010; Christoforidis and Stamatis 2009). Hence, differences in local geology, the origin of the HEs, size, and age of the city, analytical and sampling methodologies make it difficult to establish a direct comparison between these studies. However, concentrations of Pb and Cd in this study were above the concentrations obtained in Lisbon (Silva et al. 2021) being 9.8 and 1.6 times higher, while concentrations of Ni in the present study in comparison with the urban region of South India (Adimall et al. 2020) were 5.1 times higher. Moreover, in comparison with Guangrao Country (Lv 2019) concentrations of Pb, Cd, Ni, and Cu in this study were 3.7, 5, 0, 1.3, and 1.5 times higher than the ones found in the mentioned investigation. On the other hand, concentrations obtained in this study for Pb, Cd, Ni, Cr, and Cu were 2.5, 3.12, 1.01, 0.31 and 1.09 times higher than those reported for Boshan, China (Lv and Liu 2019), respectively, while concentrations of all HEs (except Co) in the city of Hualpen, China, with a population of 108,000 habitants (Tume et al. 2019), were below that in this study. Concentrations of Pb, Ni and Cu in Laizhou Bay, China (Li et al., 2018) were below than in this study, while Pb, As and Ni in the present study were higher compared with the Urumqi parks in China (Zhaoyong et al. 2018). Also, Novi Sad has higher levels of Pb, Ni, and Cr than those found in Wrocław (Poland) (Hołtra and Zamorska-Wojdyła 2018). In comparison with concentrations of HEs found in Moscow (11,920,000 inhabitants) (Kosheleva and Nikiforova 2018), Novi Sad was more polluted with Pb and Ni. In Torun, all HEs concentrations were below that in this study. Concentrations of Pb and Cd obtained in the study were 1.1 and 1.6 times higher than those conducted in Athens (Greece) which in 2014 had 3,750,000 citizens (Argyraki and Kelepertzis. 2014). The levels of Pb, Ni, Cr, and Cu found in Torino (Italy), Kavala (Greece), and Veles (North Macedonia) (Acosta et al. 2011; Rodríguez Martín et al. 2013; Christoforidis and Stamatis 2009; Stafilov et al. 2010), were higher than in soil samples from Novi Sad, while samples from Almeria (Spain) had

Table 1 A literature survey of heavy elements level in urban areas from different cities around the world

	Pb	As	Cd	Ni	Co	Cr	Cu	Number of citizens	Reference
	mg/kg								
This study	84.1	6.58	0.657	37.7	7.24	23.3	36.4	289,128	
Lisbon, Portugal	8.50		0.410	62.4	n.a	51.5	n.a	2,500,000	Silva et al. 2021
Urban region of South India	47.4	n.a	n.a	7.55	16.5	43.2	40.6		Adimall et al., 2020
Guangrao Country, China	22.6	10.8	0.13	28.8	11.9	68.1	24.0	500,000	Lv 2019
Boshan, China	33.6	n.a	0.21	37.0	n.a	74.9	33.4	442,252	Lv and Liu 2019
Hualpen, Chile	91.8	3.00	n.a	6.00	15.0	15.0	24	108,803	Tume, 2019
Laizhou Bay, China	21.5	n.a	n.a	27.5	10.3	71.9	21.0	843,600	Li et al. 2019
Urumqi parks, China	43.2	4.13	0.714	35.7	n.a	30.9	42.5		Zhaoyong et al. 2018
Wrocław, Poland	32.8		0.28	12.5	n.a	10.3	n.a	630,000	Hołtra and Zamorska-Wojdyła, (2018)
Moscow, Russia	50	8.3	1.8	27	7.2	98	61	11,920,000	Kosheleva and Nikiforova, 2018
Torun, Poland	25.2	n.a	0.150	3.05	n.a	2.73	11.8	199,469	Charzyński et al. 2017
Athens, Greece	77.0	n.a	0.400	111	n.a	163	n.a	3,172,292	Argyrazi and Kelepertzis 2014
Almeria, Spain	25.6	n.a	0.40	26.9	n.a	29.6	25.7	701,069	Rodríguez Martín et al. (2013)
Torino, Italy	169	n.a	n.a	185	n.a	171	90	886,837	Acosta et al. (2011)
Veles, North Macedonia	340	n.a	12	78	16	180	52.0	55,108	Stafilov et al. (2010)
Kavala, Greece	571	n.a	0.20	77.4	n.a	240	48.1	70,501	Christoforidis and Stamatis (2009)

n.a., not available

concentrations of Pb, Cd, Ni, and Cu below the ones found in Novi Sad (Rodríguez Martín et al. 2013). These findings are in accordance with the statement that Novi Sad is developing very quickly and accurately monitoring of heavy elements in soil is very important in order to prevent HEs contamination. Also, preventing heavy elements pollution is crucial because cleaning of contaminated soils is extremely expensive and difficult especially for developing countries such as Serbia.

In order to compare locational variations and short-range variability, “a/b” ratio per every sampling location was calculated by dividing seasonal mean HEs concentrations from site “a” (along the road) with the seasonal mean HEs concentrations from site “b” at a specific location, Fig. S2, Supplementary information. Moreover, comparing localities, location No. 9 had ratio “a/b” for all HEs above 1, indicating that concentration of HEs in the samples taken along the roads were higher than in the samples taken away from them. This finding is supported by sampling locality. Namely, samples from the location No. 9 (school) were taken along the two-lane road with high traffic frequency, which were influenced high HEs concentrations. Locations No. 4 (recreational area) and 14 (school) had ratio “a/b” below 1 for all examined elements, meaning that traffic or other anthropogenic sources have no influence over HEs content at the mentioned locations. Namely, the sampling locations (No. 4 and 14) are not influenced by high traffic frequency. In respect of other sampling locations, ratio “a/b” varied greatly, from 0.158 to 2.91, but for the most of the locations, “a/b” was higher than 1, indicating a tendency that the samples taken along the

road had a higher concentration than those taken away from the road. However, t-test showed no statistically significant difference based on locational variations.

Hence, in order to examine the interactions between HEs concentrations and basic physicochemical properties, correlation analysis was applied. The results are presented in Table S7. The correlation analysis, Table S7, showed that HEs were not significantly affected by soil pH, organic matter, and EC. However, among all quantified HEs and physicochemical properties, only Cd showed a significantly negative correlation with soil pH, which means that the higher pH of the soil, the lower mobility of Cd is. Organic matter present in soil and EC did not significantly influence the concentrations of studied HEs in soil samples from Novi Sad.

Temporal changes

In order to investigate temporal variations of HEs during year, the dataset of the 15 sampling sites and 60 sampling points (winter vs. summer, near the road vs. away from it) was examined. The results of temporal changes of investigated soil samples are given in Table S8. In Fig. S3 and Table S9 (Supplementary information), the comparison of temporal changes at different locations is shown, with the contribution of each HE considered separately for summer and winter seasons. M-W showed no statistically significant difference between the median values of HEs in both seasons. In summer, the concentrations of Pb, Ni, and Cr were higher than in the winter period, while the concentrations of As, Cd, and Co were higher in winter. Concentrations

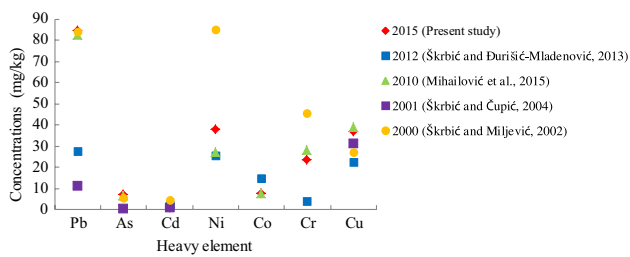


Fig. 3 Annual trend changes of heavy elements (HEs) concentrations in the soil after 16 years of monitoring

of Cu were in the same range, being 31.7 mg/kg in winter and 30.9 mg/kg in summer. Generally, concentrations of Pb were higher during summer period especially at locations Su8 (146 mg/kg), Su12 (211 mg/kg), and Su14 (108 mg/kg) in comparison to the concentrations of Pb at the same sampling locations during winter; W8 (11.02 mg/kg), W12 (26.9 mg/kg), and W14 (12.4 mg/kg). Similar to Pb, median concentration of Co in summer was higher than in winter. This is probably the consequence of intensive ground-flushing during the winter period. During the winter, ground-flushing is more pronounced than in the summer as a result of snow melting. This could explain higher concentrations of HEs during the summer period. The mentioned locations (W8, W12, and W14) are located near busy traffic roads, so the possible source could be associated with fossil fuel combustion.

Inter-annual changes

Previous investigations of HEs in soil from Novi Sad enabled the inter-annual comparison of HEs concentrations. The soil samples from Novi Sad, collected in the 2000s, 2001s, 2010s, 2012s, and 2015s (Škrbić and Miljević 2002; Škrbić and Čupić 2004; Mihailović et al. 2015; Škrbić and Đurišić-Mladenović 2013) were used for inter-annual observations, and the data are presented in Fig. 3.

Before the considerations of inter-annual changes, it is important to mention that the samples collected in 2000 (Škrbić et al. 2002) were taken just after NATO bombing (1999) when oil refinery, which is located in the vicinity of Novi Sad, was bombed 12 times, with about 270 missiles altogether. Also, three city's bridges and residential area were bombed several times and were completely destroyed. Namely, in the period from March 24 to June 9, 1999, oil refinery's 348,700 m³ of storage tanks with more than 100,000 t of crude oil and its products were destroyed (Škrbić et al. 2002). Consequently, during 2000 and 2001, HEs concentrations changed from higher (2000) to lower (2001) (with the exception of Cu). In 2001, Serbia and Novi Sad started to recover from consequences from war, international sanctions, and some of the economic segments which

collapsed (International monetary fund Republic of Serbia, Staff country Reports, Washington 2011). Moreover, from 2001 to 2010, the concentrations of HEs changed from low to high for majority of the investigated HEs. During Serbia's recovery period from 2002 to 2008, the standard of living rose (International monetary fund Republic of Serbia, Staff country Reports, Washington 2011), and also the recovery of industry in Novi Sad started, i.e., roads and bridges were rebuilt, oil refinery began to work after revitalization. All the mentioned activities were carried out with poor environmental planning which resulted in increasing of concentrations of HEs. When the period from the 2010 to 2012 is considered, the observations revealed that concentrations of Pb, Ni, Cr, and Co were higher in 2010 (Mihailović et al. 2015), probably as a consequence of the introduction of regulation associated with the quality of the fuel sold at the petrol stations in the period after 2010, while the concentration of Co was higher in 2012 (Škrbić and Đurišić-Mladenović 2013). In 2015, all determined concentrations of HEs were higher than HEs concentrations from 2012, with the exception of Co and Cd. A tendency observed in a mid-sized city such as Novi Sad indicated that the HEs are accumulated over the years. As a consequence, the development of HEs pollution control strategies to reduce environmental contamination and improve human health is of great importance.

Source apportionment

Cluster analysis (CA), principal component analysis (PCA), and positive matrix factorization (PMF) were used to distinguish different sources. Two dominant clusters for the investigated HEs were shown in Fig. S4, Supplementary information. The first cluster is formed from Pb and As and a sub-cluster of Cd, Cr and Cu, while the second cluster is formed from Ni and Co. The close squared Euclidean distance of these elements in urban soil (lower than 30 for the first group (Pb, As, Cu, Cd, and Cr) and lower than 40 for the second group (Ni and Co)) indicated their common sources. PCA was applied on the same dataset to confirm the conclusions which have arisen from CA regarding the dominant sources of HEs. Identification of source apportionment is a first step in reduction of HEs pollution in soil (Huang et al. 2018). Fuel combustion and weathering of the parent material are likely to be the common anthropogenic and natural source of Cu, Cd, Cr, As, and Pb in the urban environment (Škrbić et al. 2002; Huang et al. 2018). Cadmium, Cu, and Pb in urban soil could be derived from the deposition of aerosols particles released from traffic emission, fossil fuel combustion, building construction, and resuspension of road dust. The wear and tear of vehicles on roads can also emit Cu and Cd in urban soil (Men et al. 2018). Arsenic is a naturally occurring element that is widely distributed in the Earth's crust and is naturally found in soil. Therefore, it can enter

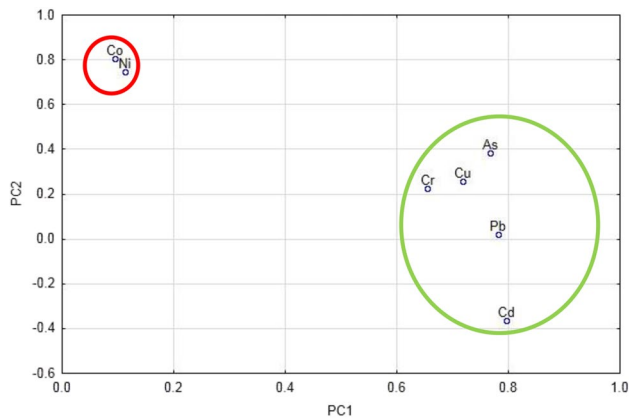


Fig. 4 PCA loading factors in urban soil of Novi Sad, PC1 vs. PC2

the air, water, and land from wind-blown dust and could be found in water from runoff and leaching (Yadav et al. 2019) and it is also the result of fossil fuel combustion especially coal. However, the concentrations of Cd and As at some locations varied from low to high, which indicate natural and anthropogenic sources of Cd and As in the soil. The results of PCA are presented in Table S10 (Supplementary information) and in Fig. 4. Altogether, two predominant factors were extracted with an eigenvalue greater than 1, which accounted for 62.8% of the total variance. The first principal (PC1) explained 42.7% of total variance and was significant for Cd, Pb, As, Cu and Cr (>0.7) with the loading values of 0.796, 0.781, 0.767, 0.717, and 0.654, respectively.

The second principal (PC2) explained 20.1% of total variance and it was significantly correlated with Co and Ni. Thus, the correlated elements in PC1 could be derived from both natural and anthropogenic source (mix sources) (Yadav et al. 2019). Based on the results of the second principal (PC2), it can be presumed that Co and Ni are associated with anthropogenic origin (from vehicle emissions). In urban soil, Ni may also result from Ni-added gasoline, and Ni-containing parts of automobiles (Yassoglou et al. 1987; Hu et al. 2018).

After applying PMF model, a typical receptor model developed by the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA 2014) for source apportionment, profiles and contributions of pollutants in the environment (Lee et al. 2006; Men et al. 2020), 3 factors were chosen for the possible sources of HEs in soil in both summer and winter season. Possible sources were identified based on the factor constituents (Men et al. 2018). Factor 1 consisted of Pb, As, and Cu with contributions (%) of 79.5, 20.2, and 19.1, respectively. It could be related to the anthropogenic activities such as traffic emission and fuel combustion. Factor 2 was characterized by Cd (32.1%) and Cr (24.0%), and these two elements were found in lower concentrations. This means that they could have natural origin, while factor 3 contained

Ni (35.2%) and Co (28.1%). Factor 3 could be ascribed to vehicle emission. Based on the fact that concentrations of Pb, As, and Cu elements exceeded background values; and that they were quantified in highest concentrations at some locations confirming the results of CA and PCA, it can be concluded that anthropogenic activities have influence over Factor 1. Factor 2 consisted of Cd and Cr that might have natural origin. Factor 3 was defined with Ni and Co, and could be attributed to non-exhaust vehicle emissions such as the wear and tear of vehicles, brakes, and tires. It can be concluded that the types of sources for investigated HEs were the same in summer and winter period. The results of the PMF receptor model and the CA and PCA were similar and confirmed each other. The results showed that accumulations of HEs in soil were related to multitudinous human activities, especially those relating to the traffic emission.

Spatial trends

The concentrations of the seven heavy elements in the urban soil were then analyzed using variation model fitting after the logarithm changes as interpolation model required normal distribution. The spatial variability of determined element's concentration was characterized with the nugget, sill, and range parameters. The nugget values represent measurement errors and the non-continuity variation which is less than the minimum sampling scale and belongs to the random variation, while the sill values represent the total variation in the system, which is the sum of the structural and random variations (Lv et al., 2018). The nugget/sill ratio reflects the importance of natural and human factors contributing to spatial variability and the strength of spatial autocorrelation between the variables of a system. In terms of structural factors, a nugget/sill ratio of $<25\%$ — strong, $25\text{--}75\%$ — moderate and $>75\%$ — weak spatial and autocorrelation within the system, respectively (Goovaerts 1997). The coefficient of determination, R^2 , which measures how of fit of a theoretical model, for all the studied elements were greater than 0.810, and with small Residues SS, indicating that the selection of the theoretical model met the requirements. The theoretical models for Pb and Cd conformed with the Gaussian model while the spherical model was used to fit As and Cu; and the linear model was used to fit Co and Cr, Table 2. As it can be seen from Table 2, the nugget/sill ratio for the seven heavy elements in the topsoil ranged from 25 to 71%, suggesting moderate spatial correlations in their concentrations across space. This pattern in spatial variability within the system emerged from the combined action of key structural factors (e.g., the parent soil material, landforms and topography, and climate) and random factors related to human activities.

The range parameter indicates the range of spatial autocorrelation at a certain observational scale. The range for Pb was the highest (32.9 km), suggesting that Pb distribution

Table 2 Parameters of variogram models for seven heavy elements

Heavy elements	Pb	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
Model	Gaussian	Spherical	Gaussian	Linear	Linear	Spherical	Linear
Nugget	0.050	0.008	0.003	0.198	0.397	0.0001	0.158
Sill	0.200	0.014	0.007	0.282	0.661	0.0018	0.250
Nugget/Sill (%)	25	57	40	71	60	55	63
R ²	0.84	0.86	0.814	0.91	0.82	0.80	0.90
Residual SS	0.004	0.002	0.002	0.003	0.003	0.012	0.004
Range (km)	32.9	28.6	12.9	31.1	33.1	26.1	30.1

was relatively homogeneous, varying insignificantly within a small range and tending to display a simple pattern overall. On the other hand, Cd was in the smallest range (12.9 km), characterized by relatively strong variability within a small range in the study area. Hence, the range for heavy elements concentration was greater than the sampling interval meaning that the unbiased estimation in the studied area based on the sampling sites was reliable and met the requirement for assessing spatial variability.

ArcGIS software (i.e. Inverse Distance Weight (IDW) method) was used for visualizing spatial distribution of HEs (HEs mean values were used as input data). The detailed description of the procedure used for application of ArcGIS software is given in studies by Škrbić et al. 2017 and 2018. Spatial distribution maps of As, Cd, Cr, Cu, Co, Pb, and Ni in Novi Sad are presented in Fig. S5 (Supplementary information) in order to demonstrate spatial variations of each HE concentration at sampling location. The levels of total HE concentrations are marked with different colors from blue (the lowest) to red (the highest). In general, the spatial distribution pattern of the seven HEs showed unique distribution patterns. Each heavy element had different high content area, indicating that different anthropogenic activities in the specific area could have a positive effect on the heavy element enrichment in the soil. As it can be seen, concentrations of Co and Ni in the studied area follow almost the same patterns. Hotspots are located in areas with busy traffic (locations No. 4, 7, 8). The spatial trends of As and Cu showed decreasing distribution from northwest to southeast. It was interesting to note that locations 9 and 10 in the southeast are less polluted with all determined HEs; these samples were taken from school and recreational areas of Novi Sad. Additionally, locations in the central city area (locations number 7, 12, and 13) were more polluted. Nevertheless, spatial distribution patterns of Pb, Cd, and Cr revealed almost the same patterns with hotspots found at locations 12, 13 and 15. This interpretation is in agreement with the PCA analysis, cluster analysis, and positive matrix correlation.

Soil/dust comparison

The results obtained for HEs in this study were compared with the previously reported study by Škrbić et al. (2018) where HEs were determined in dust samples collected from the same locations and at the same time, as it was done in this study. The mean concentrations (mg/kg) of As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, and Pb were 4.92; 0.47; 6.01; 36.1; 50.1; 21.1, and 66.5, respectively in the street dust samples (Škrbić et al. 2018). M-W was applied and it showed that there were no statistically significant differences between the mean concentrations of all HEs in soil and dust samples. The sums of means (obtained after averaging concentrations between “a” and “b”) of the seven HEs ($\sum_7\text{HEs}$) quantified at each sampling location is presented at Fig. 5. The mean concentrations are obtained by averaging the concentrations of HEs in summer and winter samples, as there was no statistically significant difference among the HEs concentrations in winter and summer soil and dust samples. Generally, the mean concentrations of HEs in soil samples were higher than in the dust samples except for Cr and Cu. The $\sum_7\text{HEs}$ was higher in soil samples than in dust samples at 73% of locations.

PCA was applied on the same dataset (quantified concentrations of HEs in soil and dust samples). The PCA biplot for the mean concentrations of HEs in soil and dust samples is shown in Fig. 6 (values higher than 0.600 are separated by dashes as the variables (HEs and locations); points above the rectangle represent the area where the high correlations between the components and the original variables is archived. The PCA biplot (Fig. 6) for the mean concentrations of HEs showed that the majority of the dust samples are located along the positive values on the PC2 axis, while the soil samples are located along the negative values of the PC2 axis. This can be explained by the fact that the HEs concentrations in dust samples were generally lower than the soil concentrations of HEs. By analyzing PCA biplot, locations can be spotted in which more than one HE was quantified in high or in low concentrations. Namely, Pb, Cr, Cu, and As were found to be present (in high concentrations in comparison with the other quantified concentrations of each individual HE) at locations D3a, D15a, D15b, and

Fig. 5 Sum of seven HEs ($\Sigma_7\text{HEs}$) at each sampling location in soil and dust samples

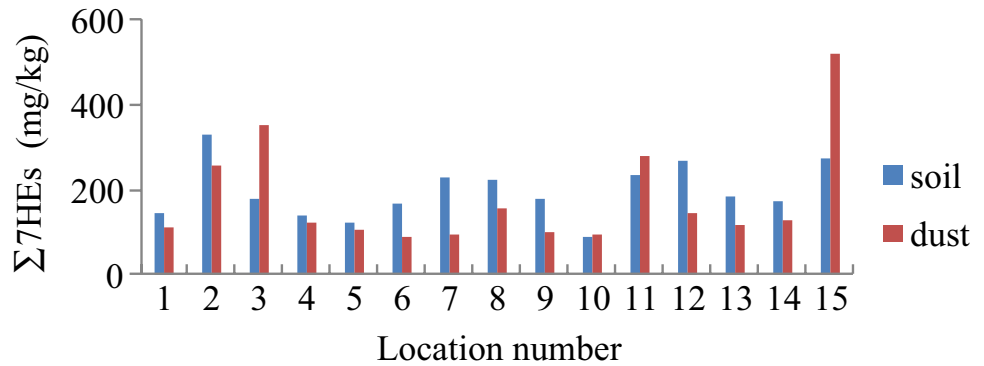
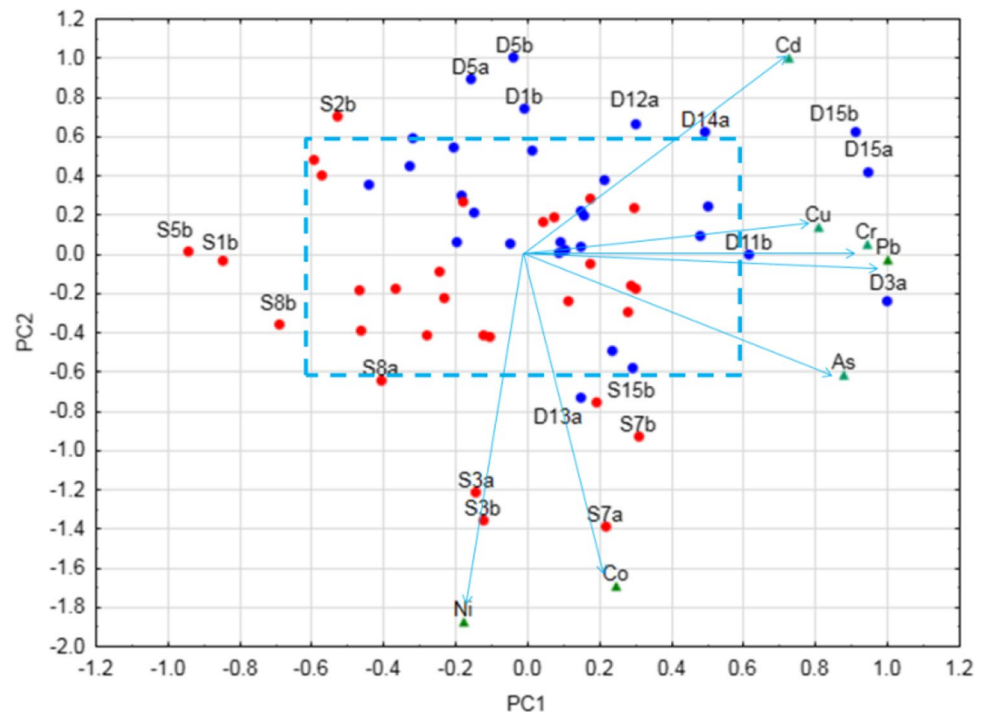


Fig. 6 The PCA biplot of concentrations in soil (red dots) and dust (blue dots) samples



D11b. At the same time, the mentioned HEs were measured in low concentrations at locations S1b, S5b, and S8b. All of the above confirms that the presentation of the PCA data in biplots is very useful especially for the big data set (e.g. finding the “hotspot” locations).

Machine learning algorithms

Five classifiers were tested for automatic classification of dataset (concentrations of HEs). Table S11 (Supplementary information) shows the classification performance of the dataset consisting of 10 attributes and 120 instances obtained by using each of five classifiers, SVM, NB, MLP, RF, and J48. The classification models are obtained for raw data (concentrations of HEs in soil and dust samples) as well as for log-transformed data, in order to get a more symmetric distribution (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2010).

As illustrated in Table S11, a better accuracy of the models was obtained when log-transformed data were used for both cases. This also refers to the models for distinguishing HEs concentrations in soil samples collected during summer/winter for models that are used to distinguish HEs concentrations in soil/dust samples. When it comes to the specific classifiers, the best classification model for classification of soil and dust samples was obtained for MLP classifier (88.33%) when log-transformed data were used. On the other hand, the best classification model was obtained for RF classifier (81.67%) when raw data were used. Random forest classifier showed the best performances in the study undertaken by Hao et al. (2019) in which machine learning classifiers (NB, RF, and SVM) were used to automatically classify heavy minerals in the river by using SEM/EDS data. In regard to the models which were used for classification of soil samples collected during the summer and winter

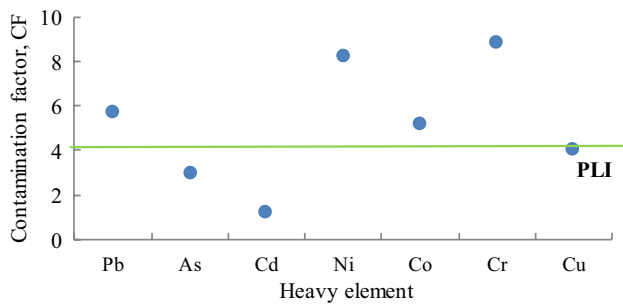


Fig. 7 Results of contamination factor and pollution load index

period, the best classification model was obtained by using RF classifier (96.66%) when raw data was used, while NB and RF showed the same accuracy (96.67%) for log-transformed data. The results demonstrated that data mining is a promising innovative approach that can be successfully used for data processing in environmental analysis. Generally, the Kappa coefficient (k), as a measure of the agreement between the predicted and observed categorizations of a dataset is a useful statistical technique to give insights into the agreement between different classifiers used. The upper limit of the Kappa coefficient is 1.00, which means that there is a perfect agreement between the predicted and observed categorization (Cohen 1960). As can be seen from Table S11, the values for Kappa coefficients were all higher for the log-transformed data in comparison with raw data used to build the models indicating that log-transformed data could be used for statistical interpretation of environmental matrices data.

The machine learning tools (NB, MLP, RF) were successfully applied for the first time for the classification of HEs found in soil and dust samples as well as for the classification of HEs according to the temporal distribution. This is documented by Table S11 based on the log-transformed data. That can be seen on the basis of Kappa values, which are always higher than 0.90.

Risk profile

Evaluation of the degree of the soil contamination with HEs was presented in relation to the geochemical background of Vojvodina soils (Ubavić et al. 1993). The contamination factor (CF) in the entire studied area was considerably higher than unity (Fig. 7); Cd and As showed CF to be 1.28 and 2.99, respectively; Cu, Co, and Pb showed CF to be 4.07, 5.24, and 5.82, respectively, while for Ni and Cr, CF were 8.31 and 8.92, respectively. The index that summarized all individual CF values, PLI, was also calculated and it was 4.34 (Fig. 7). Moreover, SMI, Table S12 (Supplementary information), showed that locations no. 2, 3, 7, and 15 had values higher than 100 when

target values of HEs from Dutch legislation were taken into account.

When the soil profile is characterized by I_{geo} index, for the majority of HEs, the locations are classified as unpolluted to moderately polluted, with the exception of I_{geo} calculated for Co, Ni and Cr for which locations are classified as moderately polluted. It is worth mentioning that the evaluated CF for Cd and As is indicating “moderate contamination” for Cu, Co, and Pb “considerable contamination”, while “very high contamination” for Ni and Cr CF. Moreover, PLI suggests significant HEs enrichment. This means that soil contamination with HEs in Novi Sad has multi-element contamination profile, common to areas with a long history of industrial activity (Rinklebe et al. 2019). Furthermore, SMI showed that for some of the elements, concentrations were considerably high at investigated locations. Contrary to that, when SMI was calculated in relation to Serbian national limit values, the calculated SMI values for all locations were below 100%, except for location No. 2. This means that most of the sites could be classified as unpolluted according to the national regulation.

Contrary to the discussed finding above, the mean value of the NIPI that was 7.4 indicated that the majority of the sites are strongly polluted. The obtained values for NIRI at all sampling locations were above 160 which indicated high risk in the studied area. The mean value for NIRI in the studied area was 246.8 indicating high risk but at some locations, e.g., locations no. 2, it was above 320 which was suggesting extreme risk. Spatially, the high values of NIRI were found in samples taken near roads. The values of the NIRI in this study were largely influenced by concentrations of Pb and Ni. However, integrated risk is significantly influenced by the number of calculated heavy elements, and this risk would be higher in case of a larger number of HEs (Wang et al. 2018). The NIRI revised the undulation of the Er caused by the number of HEs, and increases flexibility of the NIRI in terms of changes in the number of calculated HEs; thus, more accurately can predict pollution level. Based on ecological risk assessment, it could be concluded that the urban soil sampled in the areas of Novi Sad is enriched by multiple elements at the same time. The enrichment of soil with HEs was primarily affected by traffic emission, coal combustion, poor environmental practice, and the local industrial production. As a starting point in HEs pollution management, the public authorities should establish efficient monitoring system to control HEs emissions originating mainly from transportation sector. Additionally, the use of sustainable energy sources and development of effective protection policies and measures should be one of the crucial environmental activities.

Health risk

The non-carcinogenic risk was estimated for two groups of inhabitants, for children under 18 and for adults aged from 18 to 70, through three possible ways: dermal contact, ingestion, and inhalation. Equations used for health risk assessment were given in Text SV-1 (Supplementary information). Reference doses which were used for non-carcinogenic risk calculation (USEPA 1989; Wu et al. 2018) are given in Table S13 (Supplementary information). Heavy elements exposure associated with children and adults is most likely occurring via ingestion, Table S14 (Supplementary information). Although the general range of HQ values was from 2.34×10^{-9} to 0.31, HI values which represent the sum of HQ values (dermal contact, ingestion, and inhalation) calculated at each location for seven HEs suggested non-carcinogenic risk for two groups of inhabitants in the studied area. If the HI range for inhabitants is closely observed, it can be seen that the highest HI value was obtained for Pb, 0.31, while the lowest value was obtained for Co, 6.0×10^{-4} . However, HI values for children were 0.741, while 0.124 for adults.

The results obtained from the soil research in regard to human health risk were also compared with those obtained for dust as the data were obtained for the same locations. The comparison showed that HI values calculated for Cd, Pb, and As in soil were higher than in dust for both children and adults, while HI values calculated for Co, Cr, Cu, and Ni were higher in the dust. As a consequence, both matrices (soil and dust) should be taken into consideration during the human health risk evaluation.

Conclusion

The average content of HEs (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, and Pb) in all investigated soil samples exceeded soil background values for investigated region. As a consequence, it is vital to develop the strategies that can be adopted to reduce HEs contents in the soil. In order to characterize anthropogenic influence on HEs enrichment in urban soil, three methods (PCA, CA, and PMF) were successfully applied. PCA and CA analysis indicated that Cd, As, Pb, Cu, and Cr were controlled by mix sources, while for Co and Ni were determined to have an anthropogenic source. Further source apportionment based on the PMF extracted three factors which are interpreted to be natural source, vehicle emission and fossil fuel combustion. Additionally, due to the limited data on urban soil pollution caused by HEs coming from human activities regular monitoring and usage of modern data processing techniques are crucial for the effective protection of human health. These data, furthermore, can be used for the development of standards for protecting soil quality in urban

areas. Moreover, according to the results of fitting the theoretical model of the experimental variogram, the range for heavy elements concentration was greater than the sampling interval meaning that the unbiased estimation in the studied area based on the sampling sites was reliable and met the requirement for assessing spatial variability. The determined values of I_{geo} , CF, PLI, and SMI indicated the investigated areas might be unpolluted to moderately polluted, while the new modified Nemerow integrated pollution index suggested high risk, being extremely high for location no. 2, which also was separated from the other locations based on SMI. Thus, single index like as CF, I_{geo} , PLI could not give a real picture of the level of pollution as they do not take into account simultaneously the number of studied elements and the toxic response factor of each of investigated elements which reflects the difference in the characteristics of heavy elements. Comparison of the results (HEs concentrations) obtained for soil and dust samples revealed higher concentrations of HEs in soil samples, with the exception of Cr and Cu. The machine learning tools (SVM, NB, MLP, etc.) were successfully applied for the first time for the classification of HEs originating from soil or dust samples as well as for the classification of HEs according to the temporal distribution demonstrating its promising innovative approach in the studied issues. According to the evaluated human non-carcinogenic risks, the results showed no health risks caused by the presence of HEs in urban soil of Novi Sad. However, the comparison showed that HI values calculated for Cd, Pb, and As in soil were higher than in dust for both children and adults, while HI values calculated for Co, Cr, Cu, and Ni were higher in the dust. As a consequence, both matrices (soil and dust) should be taken into consideration during the human health risk evaluation.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18733-x>.

Author contribution Conceptualization: Biljana Škrbić; Methodology: Biljana Škrbić, Maja Buljovčić; Formal analysis and investigation: Maja Buljovčić, Igor Antić; Writing—original draft preparation: Maja Buljovčić; Biljana Škrbić; Writing—review and editing: Biljana Škrbić; Funding acquisition: Maja Buljovčić, Biljana Škrbić; Resources: Maja Buljovčić, Biljana Škrbić, Igor Antić; Supervision: Biljana Škrbić.

All authors contributed to the study conception and design. All authors read and approved the final manuscript.

Funding The results presented here are obtained within the project no. 114-451-1148/2014-02 supported by the Provincial Secretariat for Higher Education and Scientific Research, Vojvodina, Serbia. The research was financially supported by the Secretariat for higher education and scientific research of the Province of Vojvodina (no. 114-451-2044/2016-03).

Data availability All data generated or analyzed during this study are included in this published article [and its supplementary information files].

Declarations

Ethics approval and consent to participate Not applicable.

Consent for publication All authors consent to the publication of the manuscript.

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Adimalla N, Chen J, Qian H (2020) Spatial characteristics of heavy metal contamination and potential human health risk assessment of urban soils: a case study from an urban region of South India. *Ecotoxicol Environ Saf* 194:110406. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110406>
- Acosta JA, Faz A, Martínez-Martínez S, Arocena JM (2011) Enrichment of metals in soils subjected to different land uses in a typical Mediterranean environment (Murcia city, southeast Spain). *Appl Geochem* 26:405–414
- Argyriaki A, Kelepertzis E (2014) Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Sci Total Environ* 482–483:366–377
- Charzyński P, Plak A, Hanaka A (2017) Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors. *Environ Sci Pollut Res Int* 24(5):4801–4811. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8209-9>
- Christensen ER, Steinnes EE, Anfín O (2018) Anthropogenic and geogenic mass input of trace elements to moss and natural surface soil in Norway. *Sci Total Environ* 613–614:371–378
- Christoforidis A, Stamatis N (2009) Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma* 151:257–263
- Cohen J (1960) A coefficient of agreement for nominal scales. *Educ Psychol Measur* 20:37–46
- Dutch standards, (2000) Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation, Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Netherlands Government Gazette
- European Commission, Soil Contamination: Impacts on Human Health (2013) http://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/IR5_en.pdf. Accessed May 2019
- Ghosh K, Indra N (2018) Cadmium treatment induces echinocytosis, DNA damage, inflammation, and apoptosis in cardiac tissue of albino Wistar rats *Environ. Toxicol Pharmacol* 59:43–52
- Goovaerts P (1997) *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. Oxford University Press, New York
- Gong Y (2010) International experience in policy and regulatory frameworks for brownfield site management, in Discussion Papers 57890. The World Bank, Washington
- Hao H, Guo R, Gu Q, Hu X (2019) Machine learning application to automatically classify heavy minerals in river sand by using SEM/EDS data. *Minerals Engineering* 143:105899
- Hołtra A, Zamorska-Wojdyła D (2018) The input of trace elements from the motor transport into urban soils of Wrocław, Poland. *Sci Total Environ* 631–632:1163–1174
- Hu W, Wang H, Dong L, Huang B, Borggaard OK, Bruun H, Hans C, He Y, Holm PE (2018) Source identification of heavy metals in peri-urban agricultural soils of southeast China: an integrated approach. *Environ Pollut* 237:650–661
- Huang Y, Denga M, Wu Sh, Japenga J, Lia T, Yanga X, Hec Zh (2018) A modified receptor model for source apportionment of heavy metal pollution in soil. *J Hazard Mater* 354:161–169
- International monetary fund Republic of Serbia, Staff country Reports, Washington (2011) <https://www.imf.org/external/pubs/ft/scr/2011/cr11311.pdf>. Accessed June 2019
- Iwegbue C (2014) Impact of land use types on the concentrations of metals in soils of urban environment in Nigeria. *Environ Earth Sci* 72:4567–4585
- Kelepertzis E (2014) Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma* 221–222:82–90
- Khademi H, Gabarrón M, Abbaspour A, Martínez-Martínez S, Faz A, Acosta JA (2019) Environmental impact assessment of industrial activities on heavy metals distribution in street dust and soil. *Chemosphere* 217:695–705
- Khan A, Javid S, Muhmood A, Mjeed T, Niaz A, Majeed A (2013) Heavy metal status of soil and vegetables grown on peri-urban area of Lahore district. *Soil Environ* 32:49–54
- Khan AM, Bakar NKA, Bakar AFA, Ashraf MA (2017) Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. *Environ Sci Pollut Res* 24:22764–22789
- Kong Q, Li Z, Zhao Y, Wei C, Qiu G, Wei C (2019) Investigation of the fate of heavy metals based on process regulation-chemical reaction-phase distribution in an A-O1-H-O2 biological coking wastewater treatment system. *J Environ Manage* 247:234–241
- Kosheleva NE, Nikiforova EM (2016) Long – term dynamics of urban soil pollution with heavy metals in Moscow. *Appl Environ Soil Sci*. <https://doi.org/10.1155/2016/5602795>
- Lee CS, Li X, Shi W, Cheung SC, Thornton I (2006) Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics. *Sci Total Environ* 356:45–61
- Li X, Chi W, Tian H, Zhang Y, Zhu Z (2019) Probabilistic ecological risk assessment of heavy metals in western Laizhou Bay, Shandong Province. *China PLOS ONE* 14(3):0213011. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0213011>
- Lu Q, Wang Sh, Bai X, Liu F, Wang M, Wang J, Tian Sh (2019) Rapid inversion of heavy metal concentration in karst grain producing areas based on hyperspectral bands associated with soil components. *Microchem J* 148:404–411
- Luo X, Yu S, Li X (2011) Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: implications for assessing the risk to human health. *Environ Pollut* 159:1317–1326
- Lu SG, Bai SQ (2010) Contamination and potential mobility assessment of heavy metals in urban soils of Hangzhou, China: relationship with different land uses. *Environ Earth Sci* 60:1481–1490
- Lv J (2019) Multivariate receptor models and robust geostatistics to estimate source apportionment of heavy metals in soils. *Environ Poll* 244:72–83
- Lv J, Liu Y (2019) An integrated approach to identify quantitative sources and hazardous areas of heavy metals in soils. *Sci Total Environ* 646:19–28
- Men C, Liu R, Wang Q, Guo L, Shen Z (2018) The impact of seasonal varied human activity on characteristics and sources of heavy metals in metropolitan road dusts. *Sci Total Environ* 637–638:844–854
- Men C, Wang YF, Liu RM, Wang QR, Miao YX, Jiao LJ, Shen ZY (2020) Temporal variations of levels and sources of health risk associated with heavy metals in road dust in Beijing from May 2016 to April 2018. *Chemosphere* 270:129434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129434>
- Mihailović A, Lj B-P, Popov S, Ninkov J, Vasin J, Ralević NM, Vučinić Vasić M (2015) Spatial distribution of metals in urban soil of Novi Sad, Serbia: GIS based approach. *J Geochem Explor* 150:104–114
- Mirzaei R, Teymourzade S, Sakizadeh M, Ghorbani H (2015) Comparative study of heavy metals concentrations in topsoils of urban

- green space and agricultural land uses. *Environ Monit Assess* 187:741–753
- Müller G (1969) Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo J* 2:108–118
- Official Gazette of the Republic of Serbia, RS No. 88/2010 (2010) Regulation on the Program of Systematic Monitoring of Soil Quality, Indicators for Assessing the Risk of Soil Degradation, and the Methodology for the Development of Remediation Programs (in Serbian)
- Rahman MS, Molla AH, Saha N, Rahman A (2012) Study on heavy metals levels and its risk assessment in some edible fishes from Bangshi River. Dhaka, Bangladesh *Food Chem* 134:1847–1854. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.099>
- Rinklebe J, Antoniadis V, Sabry ShM, Rosche O, Altermann M (2019) Health risk assessment of potentially toxic elements in soils along the Central Elbe River, Germany. *Environ Int* 126:76–88
- Rodríguez Martín JA, Ramos-Miras JJ, Boluda R, Gil C (2013) Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). *Geoderma* 200:180–188
- Stafilov T, Šajin R, Pančevski Z, Boev B, Frontasyeva M, Strelkova LP (2010) Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *J Hazard Mater* 175:896–914
- Statistical office of the Republic of Serbia, (2015) <https://publikacije.stat.gov.rs/G2015/PdfE/G20152016.pdf>. Accessed May 2019
- Solgi E, Oshvandi Z (2018) Spatial patterns, hotspot, and risk assessment of heavy metals in different land uses of urban soils (case study: Malayer city). *Hum Ecol Risk Assess* 24:256–270
- Silva HF, Silva NF, Oliveira CM, Matos MJ (2021) Heavy metals contamination of urban soils—a decade study in the city of Lisbon. *Portugal Soil Syst* 5:27. <https://doi.org/10.3390/soilsystems502027>
- Sun Y, Li H, Guo G, Semple KT, Jones KC (2019) Soil contamination in China: current priorities, defining background levels and standards for heavy metals. *J Environ Manage* 251: 109512.
- Škrbić B, Miljević N (2002) An evaluation of residues at an oil refinery site following fires. *J Environ Sci Health A* 36:1029–1039
- Škrbić B, Novaković J, Miljević N (2002) Mobility of heavy metals originating from bombing of industrial sites. *J Environ Sci Health A* 37:7–16
- Škrbić B, Čupić S (2004) Trace metal distribution in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River. *J Environ Sci Health A* 39:1547–1558
- Škrbić B, Đurišić-Mladenović N (2010) Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide. *Chemosphere* 80:1360–1369
- Škrbić B, Đurišić-Mladenović N (2013) Distribution of heavy elements in urban and rural surface soils: the Novi Sad city and the surrounding settlements, Serbia. *Environ Monit Assess* 185:457–471
- Škrbić B, Marinković V, Antić I, Petrović Gegić A (2017) Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 181:101–110
- Škrbić B, Buljovčić M, Jovanović G, Antić I (2018) Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 205:452–462
- Škrbić B, Živančev J, Antić I, Buljovčić M (2021) Pollution status and health risk caused by heavy elements in the flooded soil and vegetables from typical agricultural region in Vojvodina Province Serbia. *Environ Sci Pollut Res* 28:16065–16080. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11794-w>
- Tume P, González E, Reyes F, Fuentes JP, Roca N, Bech J, Medina G (2019) Sources analysis and health risk assessment of trace elements in urban soils of Hualpen, Chile. *CATENA* 175:304–316
- Ubavić M, Bogdanović D, Hadžić V (1993) Basic chemical properties of soil of the Vojvodina province and possibilities of their contamination with heavy metals. *Contemp Agric* 1:47–51
- USEPA (1989) Risk Assessment Guidance for Superfund. Human Health Evaluation manual 543 (Part A), Interim final vol. 1. United States Environmental Protection Agency, office of 544 Emergency and Remedial Response Washington, DC (EPA/540/1–98/002)
- USEPA (2014) EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide (Washington, DC 20460)
- Wang C, Yang Z, Zhang Y, Zhang Z, Cai Z (2018) PAHs and heavy metals in the surrounding soil of a cement plant Co-Processing hazardous waste. *Chemosphere* 210:247–256
- 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
- Yadav I, Devi NL, Singh VK, 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* 2019:1100–1113
- Yassoglou N, Kosmas C, Asimakopoulos J, Kallianou C (1987) Heavy metal contamination of roadside soils in the greater Athens area. *Environ Pollut* 47:293–304
- Zhang X, Wei S, Sun Q, Wadood SA, 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. *Ecotox Environ Safe* 159:354–362
- Zhaoyong Z, Xiaodong Y, Simay Z, Mohammed A (2018) Health risk evaluation of heavy metals in green land soils from urban parks in Urumqi, northwest China. *Environ Sci Pollut Res Int* 25(5):4459–4473. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0737-0>
- Živančev JR, Ji Y, Škrbić BD, Buljovčić MB (2019) Occurrence of heavy elements in street dust from sub/urban zone of Tianjin: pollution characteristics and health risk assessment. *J Environ Sci Health Part A* 54:999–1010

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Pollution status and health risk caused by heavy elements in the flooded soil and vegetables from typical agricultural region in Vojvodina Province, Serbia

Biljana D. Škrbić¹ · Jelena Živančev¹ · Igor Antić¹ · Maja Buljovčić¹

Received: 4 August 2020 / Accepted: 22 November 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

The investigation conducted in the Vojvodina Province, as a typical European and one of the biggest agricultural regions in the Balkans, offers the research methodology that could be used for any non/flooded agricultural region. The flood impact on heavy elements (HE) content in the flooded arable soil ($n = 16$) in relation to the control soil ($n = 16$) was examined, as well as their accumulation in the most often cultivated vegetables ($n = 96$) in the studied area. Results revealed that the flood did not significantly change the pseudo total HEs concentration in the soil as well as their amounts accumulated in different soil fractions. In both soils, only the average content of Ni exceeded the maximum permissible values set by Serbian soil quality standard which is in line with the Dutch standard. In comparison with the background values, notable enrichment is found for most of analyzed elements in both soils. Soil pollution status was assessed through several indices indicating that contamination range was in the domain from a moderate to a highly polluted. The principal component analysis demonstrated that soil contamination was probably originated from agricultural/anthropogenic activities (Cd, Cu, As, Pb), apart from Ni, Cr, and Co which came from natural weathering of the parent material. Carcinogenic and non-carcinogenic risks of selected HEs for Serbian population in the investigated region were below the threshold values. The average levels of Pb in investigated potato and carrot samples were higher than the maximum allowable concentrations established by EU/Serbian regulation. The total hazard quotients (THQ) of HEs through intake of analyzed vegetables were below the safe threshold (< 1), suggesting the absence of adverse health effects.

Keywords Toxic element · Soil fractions pollution index · Soil-plant interaction · Bioaccumulation factor · Hazard quotient

Introduction

Since HEs are ubiquitous environmental pollutants and could be harmful to human health and ecosystem at trace levels due to their toxicity and long-term persistence, numerous studies have been focused on determination of heavy elements (HEs) (Rivera et al. 2016; Yadav et al. 2019). Consequently, HEs are subject of ongoing research increasingly attracting the attention of the general public due to their concentrations,

distribution, fate, impact, and source in the all compartments of the environment (Jiang et al. 2017).

Particularly, the contamination of agricultural soil by HEs, their potential impact on soil quality and yield reduction, and then the negative effect on human health through consuming potentially contaminated food items present global issue of major concern (Wang et al. 2020). Furthermore, Tian et al. (2017) indicated that soil pollution in intensive agricultural areas may cause an even higher risk to human health compared to heavily polluted areas (e.g., mining sites and industrial area) considering greater human exposure to soil and agricultural products. Thus, researchers are focused on extremely important factors in HEs analysis such as quantification of HEs content in soil and characterization of their sources in order to provide adequate information for the protection of soil quality, food safety, and human health (Fei et al. 2019). It has been estimated that the contamination of soil by HEs from anthropogenic sources is greater than from natural (Kaur et al. 2018); thus, the major anthropogenic sources of

Responsible Editor: Elena Maestri

✉ Biljana D. Škrbić
biljana@tf.uns.ac.rs

¹ Laboratory for Chemical Contaminants and Sustainable Development, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad 21000, Serbia

HEs to agricultural soils include inorganic fertilizers, manures, sewage sludge, agrochemicals, irrigation water, and atmospheric deposition (Škrbić and Đurišić-Mladenović 2013). To determine the degree and severity of soil pollution, different indices such as geo-accumulation index (I_{geo}), potential ecological risk factor (Er), risk index (RI), contamination factor (Cf), and pollution load index (PLI) are widely used for better understanding the pollution status caused by HEs.

The knowledge gained through a comprehensive risk assessment is an important basis for understanding the daily risks that population is exposed. Thus, it is essential to assess the risk of human exposure to HEs present in soil through the following pathways: ingestion, inhalation, and dermal contact. Additionally, there is growing need for protection of consumer health; thus, it is also necessary to estimate daily intake of HEs through the most commonly consumed agricultural products. The importance of HE dietary intake through potentially contaminated agricultural crops is reflected in the fact that growing crops on contaminated soil can lead to the uptake and accumulation of HEs in edible parts of plants causing human health risk. Furthermore, Khan et al. (2013) had highlighted that HEs uptake by plants depends on soil properties and various physiologic factors of the plant. Additionally, HE uptake by plants is strongly associated with the mobility and bioavailability of the present HEs in the soil, i.e., chemical fractionation which is important factor for their geochemical mobility, bioavailability, and potential toxicity (Nannoni et al. 2011). Therefore, regular monitoring of the accumulated HEs content in edible parts of plant may reveal soil pollution or sporadic “hotspots” and indicate the need to conduct measures that would allow producing agricultural crops with low HEs and adopting the most convenient agriculture practice.

In the context of the aforementioned, this study was conducted to assess the current state of arable soil and most commonly cultivated vegetables on HEs content in flooded region of the northern Serbian province of Vojvodina. This region was selected for the investigation as it is the area of intensive agricultural production, and it covers 1,608,896 ha of arable soil (<https://www.stat.gov.rs/en-us/oblasti/poljoprivreda-sumarstvo-i-ribarstvo/popis-poljoprivrede/>). Namely, during the third week of May 2014, municipality Šid (village Jamena) located (between the Danube River and the slopes of Fruška Gora in the north and the Sava River in the south) in the region of the northern Serbian province of Vojvodina was affected by heavy rains. As a consequence, the Sava River has flooded almost the whole territory of Jamena village and their agricultural fields. It should be emphasized that hydrological conditions such as intensity and duration of flooding and groundwater level may significantly affect the migration and transformation of HEs in flooded soils. Additionally, as a consequence of climate changes, the Balkan region became a region of frequent flooding. Thus, there are urgent needs for

the accurate evaluation of HEs contamination in flooded soil. Till now, there are no data available on the impact of flooding on arable soil and vegetables grown in the affected region. Thus, this study brings a detailed analysis of HEs content in the selected matrices and covers the most commonly analyzed HEs—As, Pb, Cd, Co, Cu, Cr, and Ni—considered to be priority control pollutants by the United States Environmental Protection Agency (USEPA 2014). Due to fact that total concentration of element alone is weak indicator of HEs impact on environment (Rivera et al. 2016), special attention was paid to HEs mobility in flooded and control arable soils (non-flooded soil from the same region) by applying the modified sequential extraction based on methodology proposed by Community Bureau of Reference (BCR) (Nannoni et al. 2011). In summary, the main goals of the conducted study were (a) to determine the total concentration and occurrence of selected HEs in the investigated region (flooded and control soil samples) as well as their distribution in the geochemical soil phases applying sequential extraction; (b) to evaluate and understand the current state of soil using several indices and possible sources of HEs applying multivariate statistical analyses; (c) to assess the non-carcinogenic and carcinogenic health risk based on different exposure routes—ingestion, inhalation, and dermal contact; and (d) to quantify uptake and accumulation of selected elements in the most consumed vegetables (potato (*Solanum tuberosum* L.), onion (*Allium cepa* L.), and carrot (*Daucus carota* L.)) due to evaluate the health risk through daily consumption of the analyzed crops. Outcomes of this research will provide the first insight into the current state of arable soil, the potential impact of floods on heavy element migration, the safety of analyzed vegetables, and human health risk and will serve as a basis for further investigation in the Western Balkans region.

Materials and methods

Sampling and chemical characterization

Sampling was performed in autumn 2018. A total of 32 topsoil samples (0–30 cm) were collected from selected locations (Fig. S1). Collected soil samples were classified as (a) flooded arable soil ($n = 16$, No. 1–16) and arable soil (as a control non-flooded soil, $n = 16$, No. 17–32). Each sample was a composite of 10 subsamples collected from a 100 m × 100 m grid using a plastic hand trowel and transported to the laboratory. Subsamples were thoroughly mixed to provide a composite sample of 3 kg of soil. Soil samples were air-dried at room temperature (25 °C), then passed through a 2-mm polyethylene sieve, and finally ground into fine powder with a pestle. The samples were stored (at 4 °C) in hermetically sealed polyethylene bags for further analysis. Furthermore, most commonly cultivated vegetables (potato, carrot, and onion) were

collected from the same locations as the soil samples. The samples were placed in plastic bags and transported to the laboratory for further analysis. From each location of flooded and control soils, three most commonly consumed types of vegetables were collected, in total 96. Vegetables were washed with distilled water to remove residues of soil, and after that, they were peeled, i.e., the samples were treated as they would be in the household. Composite samples of each chosen vegetable species were prepared. After that, only edible parts of vegetables were analyzed.

Analysis of soil properties such as pH, electrical conductivity (EC), organic matter (OM), and texture is described in Text SM-1 of the Supplementary material.

Agricultural practice

Poor agricultural practices in Serbia, as in its northern part, i.e., Vojvodina Province, have resulted in soil erosion, a reduction of nutrients and organic matter, and soil degradation. As an example, modern manure management practices are rarely applied; 95% of agricultural holdings keep manure in heaps in open spaces, without any protection against leakage into arable soil, surface waters, or groundwater. In addition, manure from livestock farms is used on 12% of the utilized agricultural area (SORS 2014). Besides that, Milinović et al. (2008) indicated that high input of mineral fertilizers in the soil, particularly those based on nitrogen, phosphorus, and potassium (NPK), which in Serbia totals some 300–600 kg of the main components per ha of soil cultivated, i.e., 600–800,000 t annually, may cause excessive additions of HEs in the soil. Generally, a combination of manure and mineral fertilizers was used for the fertilization purpose of the sampling locations which were subject to the current investigation. Additionally, based on an interview with farmers in the investigated region, the application of fertilizers in this area is more than soil requirements, which may result in higher concentrations of HEs in the soil. In order to protect crops cultivated in the investigated region against insects, weeds, fungi, and other pests, farmers use the chemicals based on Cu. Moreover, the investigation carried out in the agricultural area of Belgrade, Serbia (Marković et al. 2010), indicated the presence of pesticide residues in potato and onion samples with the concentration levels of some pesticide residues above the national and international maximum residue limits. The results of this study suggested that high concentrations of some pesticide residues indicate its inappropriate application (application rates and preharvested intervals) as the most probable source of contamination but also suggest the absence of regulation that would oblige farmers to purchase only the amount of chemicals that is sufficient for the area they cultivate. In addition, Serbian farmers are unwilling to talk about chemical treatments and the quantities used. When it comes to irrigation, about 150,000 ha of irrigation systems have been built in

Vojvodina, of which about 120,000 ha are in operation. Irrigation covers only 7.37% (of 120,000 ha) of arable land, which is considered an untapped chance to increase production because it is known that the area of Vojvodina does not have enough rainfall. Water for irrigation of the investigated sampling locations was supplied from the local water supply of Šid municipality. In Vojvodina Province, many villages located in the vicinity of cities (as Jamena village) are using tap water for irrigation of vegetables in their gardens.

Sample analysis and QA/QC

All chemicals used in this investigation were previously delivered in the studies published by Živančev et al. (2019) and Nannoni et al. (2011). Modified sequential extraction of HEs present in the studied soil was performed based on a method previously published by Nannoni et al. (2011). As described by these authors, the procedure is based on BCR methodology which includes five steps of sequential extraction—soluble (F_{sol}), extractable (F_{ext}), reducible (F_{red}), oxidizable (F_{oxi}), and residual (F_{res}) soil fractions. Five extraction steps are illustrated in Table S2 of Supplementary material. Briefly, 1 g of soil was weighed in a 50-mL polypropylene centrifuge tube and mixed with corresponding reagent of proposed steps; after that, the mixture was centrifuged to separate the supernatant and the residue. The supernatant was analyzed on HEs content, while the residue was washed with ultrapure water and dried before the other extraction step. Detailed description of sample preparation based on microwave digestion, as well as identification/quantification of HEs performed with atomic absorption spectrometer (AAS) with a graphite furnace (GF), could be found elsewhere (Živančev et al. 2019). As shown in the investigation of Živančev et al. (2019), appropriate quality assurance procedures were conducted to ensure the reliable results. Additionally, overview of validation data which included the limits of detection and quantification, repeatability, and recoveries is presented in Table SM-3 (Supplementary material).

Data analysis

Assessment of PTE pollution

To evaluate the pollution status and potentially anthropogenic impact on analyzed soil, different indices such as geo-accumulation index (I_{geo}), potential ecological risk factor (Er), risk index (RI), contamination factor (Cf), and pollution load index (PLI) were calculated.

The geo-accumulation index (I_{geo}) primarily described by Müller (1969) is widely applied in the available literature to assess a contamination degree of soils, sediments, and dust for a single element. Furthermore, Hakanson (1980) proposed a potential ecological risk index (RI) which was used for the

contamination assessment of multiple HEs and has been successfully applied to assess of the HEs pollution for soils and sediments (Ogunkunle and Fatoba 2013). To assess the overall pollution status of the investigated area on the analyzed HEs (Baltas et al. 2020), pollution load index was calculated. The details relating equations used for calculation of the mentioned indexes and classifications criteria have been explained in the Text SM-2 of the Supplementary material.

Statistical analysis and spatial distribution

Statistical analysis, as described in the study of Živančev et al. (2019), based on Pearson's correlation analysis and principal component analysis (PCA) was carried out in DEL 13.2 Statistica (Tulsa, OK, USA) to find the relationships between analyzed HEs and to reveal their potential sources.

Bioaccumulation factor

The bioaccumulation factor (BF) was used to assess the ability of the studied vegetables to accumulate the analyzed HEs present in the soil (Ghosh and Singh 2005). BF was calculated as ratio C_{plant} and C_{soil} , which is HE concentrations determined in the edible part of studied vegetable and soil, respectively.

Exposure assessment through ingestion, inhalation, and dermal contact

Human exposure to HEs quantified in the analyzed soil was estimated through non-carcinogenic and carcinogenic risk considering dominant exposure pathways: ingestion, inhalation, and dermal contact. Firstly, for both risks, the chronic daily intake (CDI) was calculated for each exposure pathways (USEPA 1989):

$$CDI_{\text{ing}} = \frac{C_{\text{soil}} \times \text{IngR} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$CDI_{\text{inh}} = \frac{C_{\text{soil}} \times \text{InhR} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$CDI_{\text{der}} = \frac{C_{\text{soil}} \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (3)$$

while the total chronic daily intake (CDI_{total}) was calculated as sum of the all three pathways—chronic daily intake from soil ingestion (CDI_{ing}), inhalation (CDI_{inh}), and dermal absorption (CDI_{der}). Detailed description of the applied parameters presented in Table S4 (USEPA 1989, 1997, 2001, 2003, 2008, 2011) is part of Supplementary material.

Non-carcinogenic risk was calculated as the hazard quotient (HQ) for each analyzed elements and corresponding exposure pathways on the following way:

$$HQ = \frac{CDI_i}{RfD} \quad (4)$$

RfD is the reference dose (mg/kg/d) defined for each analyzed HEs and given in Table S5 (USEPA 1989). To assess the comprehensive health risk (USEPA 1989), hazard index (HI) was calculated as:

$$HI = \sum HQ = HQ_{\text{ing}} + HQ_{\text{inh}} + HQ_{\text{der}} \quad (5)$$

HI values > 1 indicate potentially negative effects of non-carcinogenic risk, while values < 1 highlight the absence of this risk (USEPA 2001).

Carcinogenic risk (CR) was calculated for As, Cr, and Ni using the following equations (USEPA 1989):

$$CR = CDI_i \times SF \quad (6)$$

$$TCR = \sum CR = CR_{\text{ing}} + CR_{\text{inh}} + CR_{\text{der}} \quad (7)$$

SF is carcinogenic slop factor of metals (mg/kg/day). Values of total carcinogenic risk (TCR) obtained below 1×10^{-6} present a negligible risk, while the ones between 10^{-6} and 10^{-4} indicate an acceptable risk (Fryer et al. 2006; Hu et al. 2012).

Human health risk through consumption of studied vegetables

The estimated daily intake (EDI) of the studied HEs was calculated on the basis of the element concentrations detected in vegetables (C_{plant} , mg/kg) and daily amount of consumed vegetables ($W_{\text{vegetable intake}}$, kg/day) as follows:

$$EDI = C_{\text{plant}} \times W_{\text{vegetable intake}}$$

Average daily intake of vegetables for adult consumers was adopted according to the Serbian market basket (Statistical Office of the Republic of Serbia 2020) as follows: 18 g/day for carrot, 31 g/day for onion, and 144 g/day for potato. For children, the average vegetable consumption was considered 2/3 of the daily intake of vegetables for adult consumers (Pérez et al. 2014).

Furthermore, the target hazard quotient (THQ) was calculated with respect to the parameters previously used by Wu et al. (2016), on the following way:

$$THQ = \frac{E_f E_d F_{ir} C}{R_{fd} W_{ab} T_a} \times 10^{-3}$$

Parameters used to calculate THQ are explained and given in the Text SIII of Supplementary material. To assess risk of all HEs detected in the analyzed vegetables, hazard index (HI) was calculated as the sum of the THQ for all heavy metals (Abbasi et al. 2013):

$$HI = \sum_{i=1}^n TQHi$$

HI < 1 suggested the absence of health risk to adults through vegetable consumption and vice versa, and the potential health risk to humans is present, when the HI > 1.

Results and discussion

Occurrence of heavy elements in arable soils

Basic statistics for the analyzed HEs in the flooded and control soil samples are shown in Table 1, together with the target and intervention thresholds set by Serbian regulation (OG RS No. 30/2018) as well as background values (Ubavić et al. 1993) and maximum allowable concentrations (MACs) for HEs in agricultural soils reported by Kabata-Pendias and Mukherjee (2007). Each of 7 analyzed elements was detected in both types of soils, with the highest average content obtained for Ni. The differences observed between HEs content determined in both soils expressed as the mean and median levels seemed to be very negligible. As can be seen from Table 1, the same pattern was obtained for HE average concentrations determined for both soils in the following descending order: Ni > Cu > Cr > Pb > As > Co > Cd. Moreover, the obtained concentrations were compared with the Serbian national target limits for HEs in soil (Table 1), and only average level of Ni in both soils was above the maximum permissible concentrations (MPCs). In comparison with the background values, notably enrichment is found for most analyzed elements in both soils. Mean/median levels of Pb, Cr, Cu, Ni, and As were quantified above the background element concentrations determined previously for agricultural soils (Table 1, Ubavić et al. 1993). The proportions of samples in which the HE

concentrations exceeded the background values in the 16 flooded (16 control) soil samples were 88% (100%) for As; 75% (100%) for Pb; 100% (100%) for Cu, Co, Cr, and Ni; and 19% (0%) for Cd. This finding indicated that the analyzed sampling locations within the investigated area were notably accumulated these pollutants. Kabata-Pendias and Mukherjee (2007) reported a range of maximum allowable concentrations found for HEs in agricultural soils from different countries (Table 1). Among the analyzed HEs, the contents of Pb and Ni detected in both analyzed soils were in the mentioned range, while levels of other selected HEs were notably below the reported concentrations. The coefficients of variation (CV) of the analyzed HEs in both soils varied in the wide range from 25 to 80% (Table 1) pointing out that the investigated region may be influenced by individual inputs associated with anthropogenic activities and natural or external factors (Jiang et al. 2019).

To investigate the HEs mobility in soils and potential bio-availability in relation to contamination level, soil samples were subjected to sequential extraction (Fig. 1, Table S6). Pb accumulated in flooded soil was predominantly associated with the residual fraction (F_{res}), and its average concentration was 23 mg/kg (Table S6). Similarly, Pb behaved in control soil with an average concentration of 21 mg/kg. For both soils, average concentrations of Pb_{res} were comparable, accounting 99%/97% of the Pb_{tot}, while the extractable fraction comprised below 1%. Moreover, Mahanta and Bhattacharyya (2011) found that Pb was bound to the residual fraction ~ 42% as well as with exchangeable fraction up to 27%. Content of Cu was mainly linked with F_{res} followed by F_{oxi} in both soils. In the flooded soil, average concentrations of Cu_{res} and Cu_{oxi} were 31 and 7.9 mg/kg, respectively, making on the average 87% and 22% of Cu_{tot}. Similar contributions of Cu_{res} (22 mg/kg) and Cu_{oxi} (8.8 mg/kg) with 68% and 28% of Cu_{tot}, respectively, were obtained for control soil. These

Table 1 Descriptive data of HEs in flooded and control soil samples collected from studied agricultural region

Elements	Flooded arable soil					Control soil					Background values ^a	Target values ^b	Intervention values ^b	MAC ^c
	Min (mg/kg)	Max (mg/kg)	Mean (mg/kg)	Median (mg/kg)	CV (%)	Min (mg/kg)	Max (mg/kg)	Mean (mg/kg)	Median (mg/kg)	CV (%)				
Pb	3.10	58	23	20	67	17	35	23	20	37	14.4	85	530	20–300
Cd	0.14	1.39	0.48	0.35	80	0.01	0.52	0.30	0.35	77	0.51	0.8	12	1–5
Cr	16	58	28	26	41	19	34	26	27	25	2.58	100	380	50–200
Co	3.6	13	7.3	7.5	34	3.6	9.3	6.2	5.8	40	1.38	9	240	20–50
Cu	11	59	36	35	35	19	41	31	32	30	8.93	36	190	60–150
Ni	32	93	57	53	37	38	86	67	71	31	4.55	35	210	20–60
As	0.57	26	8.4	6.6	83	3.44	16	10	11	60	2.20	29	55	15–20

^a Background metal concentrations for agricultural soils (Ubavić et al. 1993)

^b Rulebook on limit values of pollutants, harmful and hazardous substances in soil, Official Gazette of Republic of Serbia, No. 30/2018

^c Maximum allowable concentrations (MAC) for trace metals in agricultural soils (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007)

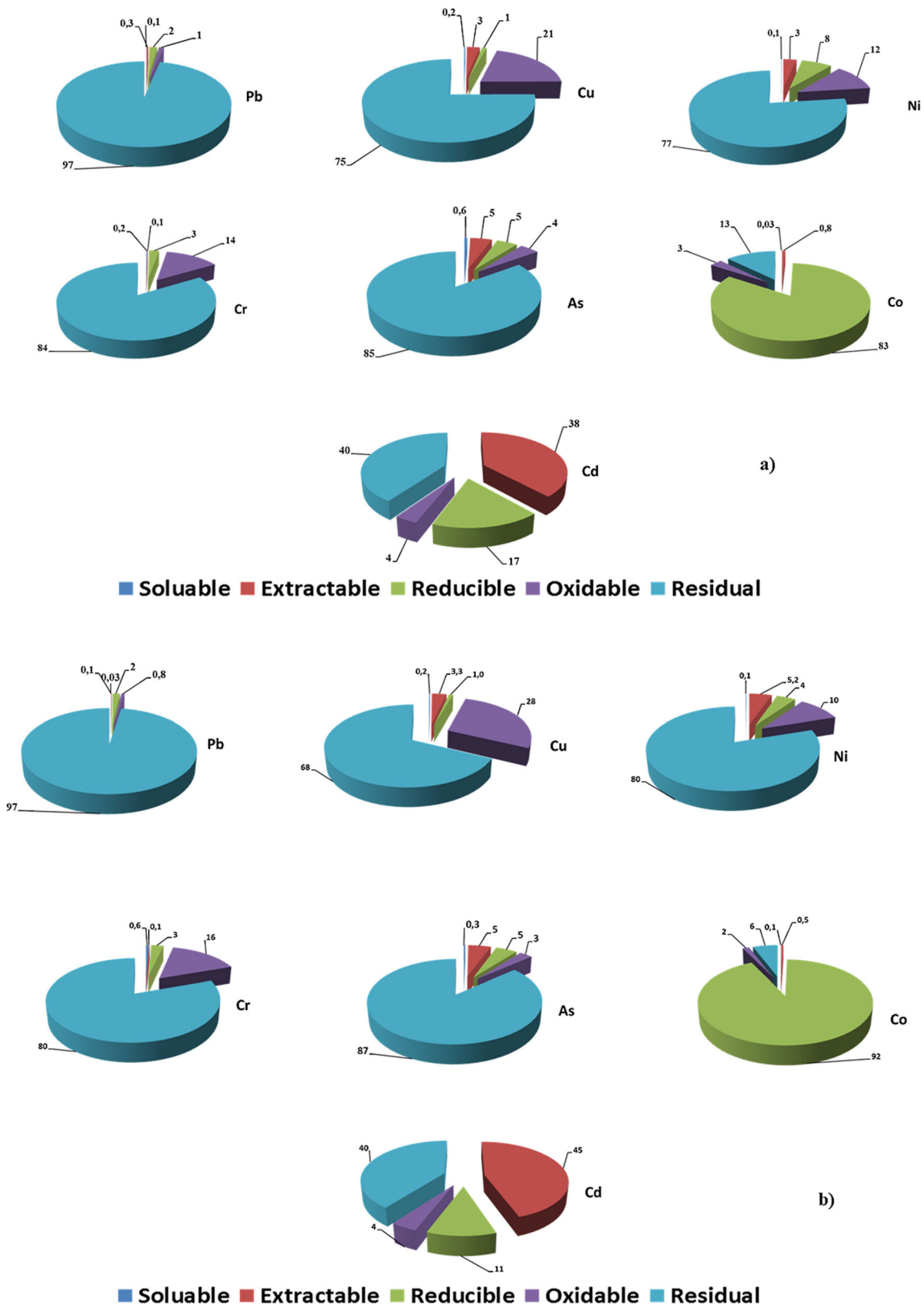


Fig. 1 Fractionation patterns of the selected HEs in (a) flooded and (b) control soil

results coincided with Cu sequential pattern obtained by Nannoni et al. (2011). Several studies (Li et al. 2001;

Imperato et al. 2003; Mahanta and Bhattacharyya 2011) indicated that Cu has the tendency to be binded with the oxidable

fraction (i.e., with organic matter and sulfides) which is the consequence of high affinity of Cu (II) toward a humic organic matter (Huang et al. 2007). However, in the present study, low percentage of Cu (below 4%) was noted in the extractable fraction in both soils. Ni was mainly distributed in Ni_{res} (44 mg/kg) accounting for about 77% of Ni_{tot} , but only about 3% of the Ni_{tot} was bound to the extractable fraction in the flooded analyzed soil. As can be seen from Fig. 2b, similar fractionation pattern was also observed for Ni in control soil. This finding is in agreement with a study conducted by Barać et al. (2016) who analyzed agricultural soil along the Ibar River in Southern Serbia and Northern Kosovo before and after the flood and indicated that Ni was mainly linked with the residual fraction. Additionally, Adamo et al. (2002) pointed out that Ni was mainly related to the residual fraction. In the case of Cr, fractionation profile revealed that its considerable amount is jointed with residual fraction (90% in flooded and 80% in control soil) followed by oxidable fraction (14% in flooded and 16% in control soil). Considerable amount of Cd was determined in the extractable and then in the residual fraction in both soils. Occurrence of Cd in the extractable fraction, particularly with high contribution as in the present study (34% in the flooded and 45% in the control soil), suggested that plants grown on Cd-enriched soil can easily adopt this HE. Also, Nannoni et al. (2011) found a similar distribution of Cd in extractable fraction (about 36%) of the analyzed soil collected from the industrial district of Kosovska Mitrovica. Moreover, Sakan et al. (2007) determined the content of Cd in extractable fraction in the quantity of 41.31% in the Tisza River sediments. The obtained results indicated that in the case of Co, reducible fraction (F_{red}) was found as dominant, with the proportion increasing from 83 in the flooded soil to 92% in control, so F_{red} acts as a natural sink for Co. Fractionation pattern revealed that As was almost equally distributed in all fractions of both analyzed soils and with a predominant occurrence in residual fraction, i.e., 84% (87%) of the Pb_{tot} in the flooded (control) soil. Nannoni et al. (2011) had determined the highest As content in the residual fraction

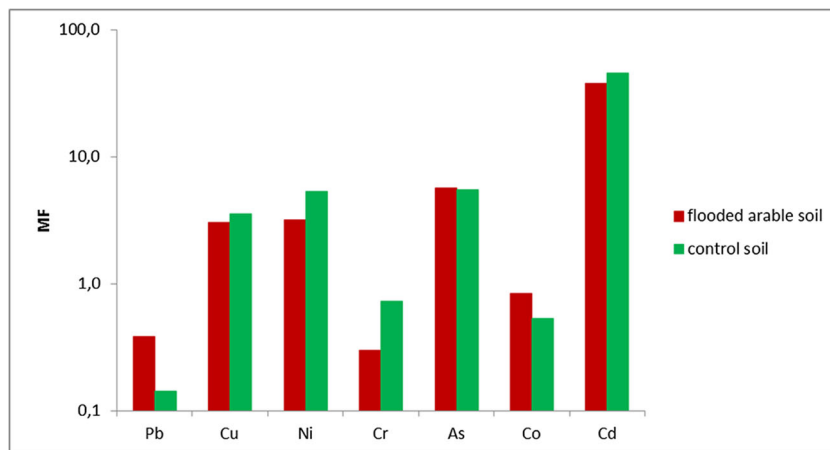
and found that anthropogenic input mainly affected its residual and reducible fractions. It should be noticed that most analyzed elements are strongly bound with residual fraction as dominant, with the minimal HE concentrations in the other fractions, except for Cd and Co. Data from available literature (Tessier et al. 1979; Wang and Qin 2007) indicated that HEs accumulated in the residual fraction enter into the composition of the mineral's crystalline structure, remaining fairly stable, so they are not easily discharged into the mobile and bioavailable fractions. It should be emphasized that statistically significant differences ($p < 0.01$) were not revealed between the concentrations of analyzed HEs in flooded and control soil samples, indicating that the possible changes in content of HEs in soil during flooding were very limited. Consequently, in the study area, the flooding (i.e., river flow transport of HEs associated with dissolved phase and particulate matter) and deposition of river sediment have not been potential factors of the flooded soil contamination with analyzed HEs.

The mobility and bioavailability of HEs were evaluated to obtain insight into distribution and behavior of these pollutants in the analyzed soils based on “mobility factor” (MF) index (Nannoni et al. 2011) calculated as:

$$MF = \frac{(F_{sol} + F_{ext})}{(F_{sol} + F_{ext} + F_{red} + F_{oxi} + F_{res})} \times 100$$

On the basis of calculated MF index (Fig. 2), the order of mobility for the selected HEs in the flooded soil was as follows: Cd (37%) > As (6%) > Ni (3%) = Cu (3%) > Co (0.8%) > Pb (0.4%) > Cr (0.3%). Similar HEs mobility was noted in control soil. MF index indicated that Cd was the most mobile HE, since it was present in a higher amount in extractable phase and, consequently, available to the biological systems (Mahanta and Bhattacharyya 2011). Nannoni et al. (2011) had also found that Cd together with Zn and Pb was the most mobile HEs and, thus, more available to plants, which suggests that these HEs represent a higher environmental risk

Fig. 2 Mobility factor (MF, %) calculated for selected HEs in the analyzed soils



compared to the less mobile HEs. On the other hand, Co, Pb, and Cr can be considered immobile HEs under natural conditions, as they were mostly accumulated in residual fraction in both soils and their MFs < 1% (Fig. 2).

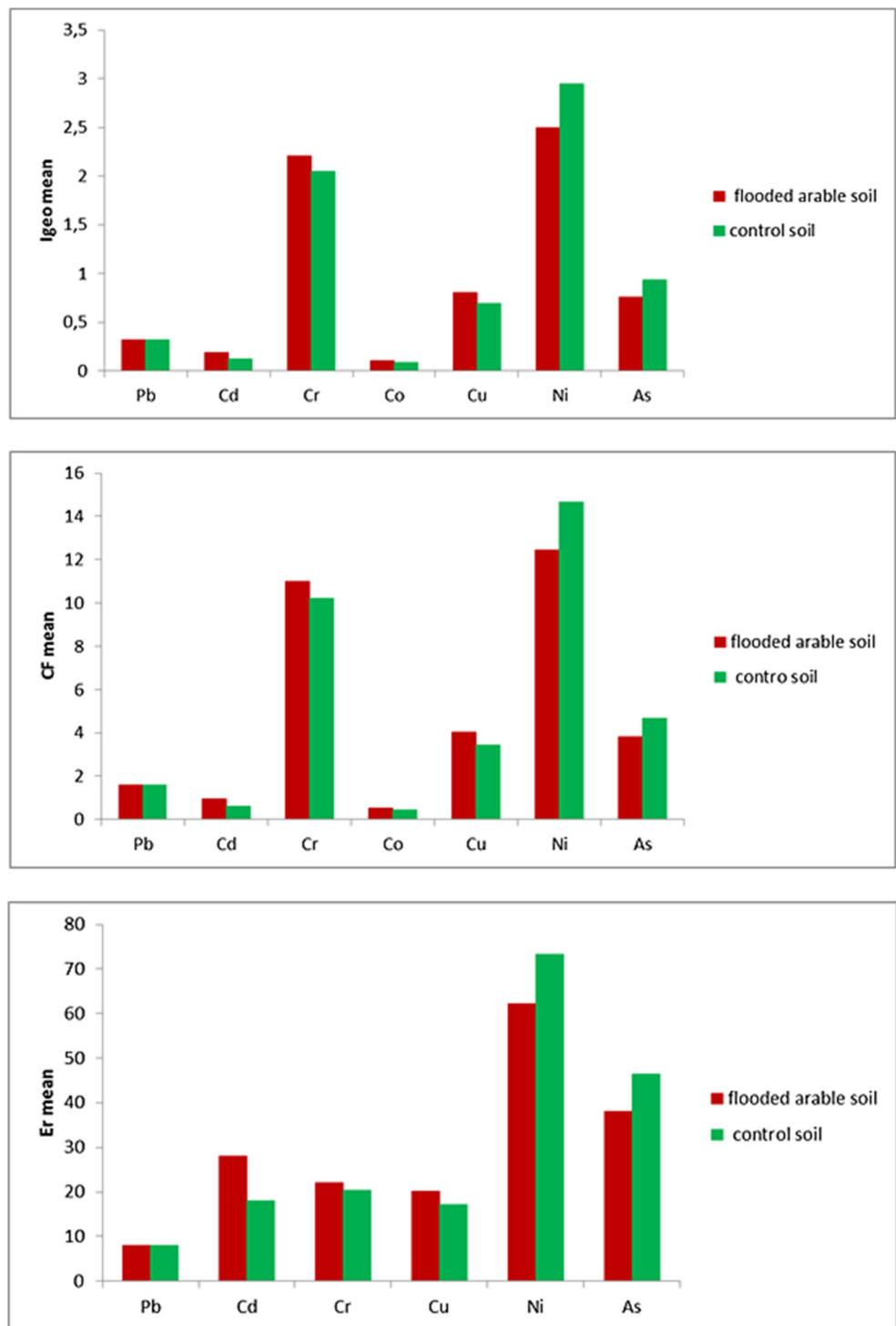
Pearson's correlation was used to find and interpret the relationship between HEs accumulated in the soil fractions and soil properties (Table S7). In the case of Pb, two statistically positive correlations were found between pH value and extractable fraction ($r = 0.52$) as well as between the content of organic matter (OM) and oxidable fraction ($r = 0.82$). Furthermore, a negative correlation between Cu accumulated in the extractable fraction and soil clay content was observed. Immobility of Cu, as the least mobile heavy element, was approved by positive correlation found between oxidable/residual fraction and OM ($r = 0.57/0.68$) as well as between oxidable fraction and pH soil ($r = 0.60$), since the average pH value of soils was slightly alkaline. A statistically positive correlation was found between Ni bonded in oxidable fraction and OM ($r = 0.84$) and negative correlation between Ni accumulated in the extractable phases and clay content ($r = -0.62$). Content of Cr linked to oxidable fraction was positively correlated with OM ($r = 0.61$). In the case of As, statistically significant correlation was not determined between different soil fractions where this HE accumulated soil properties. Reducible fraction accumulated Co in quantity of 81% and was positively correlated with clay content and negatively with pH and OM. Positive correlation between Cd bonded in reducible/oxidable/residual fraction and OM was identified. This finding is in accordance with the results of Sungur et al. (2015) who indicated that Cd was linked to more immobile fractions (oxidable and residual fraction) depending on the OM amount. It should be emphasized that pH plays a key role in the mobility and bioavailability of HEs and most of these pollutants are extremely available below pH neutral. In the present study, the average pH value is slightly alkaline (i.e., 7.39 in flooded soil and 7.37 in control soil, Table S1) indicating that this parameter had no effect on HEs mobility. This result agrees with that obtained by Tian et al. (2017) for alkaline soil of greenhouse as well as acidic soil of Yangtze River Delta analyzed by Li et al. (2015). Results revealed that OM (7.50% in flooded soil and 7.05% in control soil, Table S1) content demonstrated a hard positive correlation with majority HEs accumulated in F_{red} , F_{oxi} , and F_{res} and that HEs are firmly retained by OM. Bearing in mind that the average content of clay in analyzed soils was below 1% (Table S1), this parameter did not have a significant effect on HEs which are bonded in the soil fractions, because, it is known that a higher proportion of clay in the soil reduces the HEs mobility. Also, in the study carried out by Tian et al. (2017), significant correlations did not find between clay content and HE concentrations in greenhouse soil. Authors partially explained the results with the fact that notably lower fraction of clay relative to the other two fractions could

weaken the influence of soil texture on the HE concentrations (Tian et al. 2017) that could be case also in the investigated study.

Soil pollution assessment

In the present study, the I_{geo} , Cf, Er, RI, and PLI were applied to assess the degree of HEs contamination in both soils, and their values are summarized in Table S8. To obtain better visual insight, the average values of I_{geo} , Cf, and Er for each analyzed HEs are illustrated in Fig. 3. According to the classification, the mean values of I_{geo} calculated for most HEs (except for Cr and Ni) in both soils showed that the majority of sampling sites were unpolluted to moderately polluted and that both types of soils belonged to class 1. As observed, average I_{geo} values calculated for Cr and Ni classified both types of soils in category 3 (moderately to highly polluted). The Cf average based on background values for selected HEs in both soils indicates contamination by human sources ($Cf > 1$) pointing the moderate degree of contamination for Pb, strongly pollution for Cu and As, and very strong pollution for Cr and Ni. The similar average Cf values were obtained for all analyzed HEs in both soils with the following descending order: Ni > Cr > As > Cu > Cd > Co. The mean Er values, obtained for flooded soil, are in the following order: Ni (62) > As (38) > Cd (28) > Cr (22) > Cu (20) > Pb (8.05). Therefore, the Er values indicated low to moderate (only for Ni) potential ecological risk in the flooded area depending on each element and sampling locations. The non-flooded area was identified as low polluted ($Er^i < 40$) for most HEs (except for Ni and As with moderate risk, $40 \leq Er^i < 80$), and the degree of pollution among analyzed elements for this index decreased in the following order: Ni (73) > As (45) > Cr (20) > Cd (18) > Cu (17) > Pb (7.98). Based on calculated Er, it should be mentioned that a low degree of pollution was found for both soils, with the exception for Ni ($40 \leq Er^i < 80$, moderate risk) in flooded/control soil as well as for As in control soil. Considering the different toxicities of the contaminants to humans, the RI was adopted to comprehensively evaluate the potential ecological risk resulting from HEs (Tian et al. 2017). The RIs are calculated as a sum of Er for each individual element (Table S8), and the obtained results showed that both types of soils undergo considerable contamination ($124 \leq RI < 248$) by HEs. The results highlighted that the highest contribution to the RI of all elements for both soils gave Ni, pointing out the impact of Ni on RI and its accumulation in the selected area. Pollution load index (PLI) was calculated to comprehensively assess the level of HE contamination in studied area, and the obtained average values indicated that pollution degree for both soils was in the moderately polluted domain ($2 \leq PLI \leq 3$). Furthermore, Marrugo-Negrete et al. (2017) emphasized that crop type, rate of fertilizer applications, and flooding/irrigation frequency may

Fig. 3 Different indices used for soil pollution assessment



play an important role in determining the HE concentrations that are accumulated in the soil.

Potential sources of HEs

Multivariate analysis (i.e., principal component analysis (PCA)) has been proved to be an effective tool for source

identification of HEs (Škrbić et al. 2018). The first three principal components, PC1, PC2, and PC3, explained the largest parts of data variance (73% of the total variance, eigenvalue > 1) and play a significant role in explaining HEs contamination in the investigated area (Table S9). The PC1 which explained 35% of the total variance was significantly positively loaded with Ni, Cr, and Co. The PC2 explained 21% of the

total variance and correlated significantly with Cd and Cu. The third principal component, PC3, explained 17% of the total variance and was positively correlated with Pb and negatively with As, meaning that high levels of Pb were correlated with low levels of As and vice versa. Also, it is worth noting that HEs from a similar source are always grouped together with high loadings (Li et al. 2015). Furthermore, the biplots (PC1 vs. PC2 and PC1 vs. PC3) which are shown in Fig. 4 illustratively displayed PCA results. Regarding Ni, Cr, and Co, these HEs were grouped together in analyzed soil, and their association might be indicative for their common origin (biplot 4a). It should be noted that the average/median concentrations of these HEs in both analyzed soils were similar. Some groups of the authors (Dragović et al. 2008; Marjanović et al. 2009) have indicated that the presence of Ni and Cr in the soil might be probably a result of natural enrichment by weathering and pedogenesis processes. Furthermore, Rodríguez Martín et al. (2013) revealed that Ni in the soil is highly dependent on its pedogenic nature, while Facchinelli et al. (2001) reported that Ni and Cr inputs in agricultural soils are as low as the concentrations already present in soil. Probably a similar mechanism of origin might be considered for Co. PC2 could be interpreted as anthropogenic sources indicating that Cd and Cu were attributed to agricultural activities (biplot 4a). The presence of Cu in the analyzed soils may be related to the application of fertilizers because Serbian farmers mainly apply larger amounts of fertilizers (livestock manure and mineral fertilizers) to achieve maximum yields. Tian et al. (2017) revealed that Cd might probably be a result of the application of huge manure amounts by individual households engaged in intensive agriculture. Also, Cu in the soil might be derived from manure utilization for which it is known that could enhance Cu quantity in the treated soil as it is originated from feed additives used in the diet of livestock (Dach and Starmans 2005). As the manure utilization is also a common practice for private owning agricultural fields in Serbia, it could be consequently the reason of Cu presence in the investigated soil samples. Moreover, Cu may also originate from the chemicals that Serbian farmers use to fight against *Phytophthora infestans* and other fungal and bacterial diseases. Therefore, this is in accordance with the well-known fact that Cu is a marker element of agricultural activities, particularly linked to fertilizer application (Acosta et al. 2009) that points to an increased accumulation in soil after long-term direct use of Cu-based pesticides and fungicides (Epstein and Bassein 2001). PC3 suggested the mixed sources of As and Pb (biplot 4b). Accumulation of As in the soil is related to the usage of phosphate fertilizers and As-containing pesticides (Wang et al. 2020). Also, Mitrović et al. (2019) revealed the presence of As in feed samples (corn and hay) collected in the surrounding of Belgrade which occurred as a consequence of intensive agricultural production, i.e., the use of herbicides and insecticides, as well as the use of

phosphate fertilizers containing As. The origin of Pb in the soil can be linked to vehicle exhaust, although usage of leaded gasoline was forbidden in Serbia after 2011. However, Karim et al. (2015) have emphasized that considerable Pb levels remain in the soil owing to the Pb half-life of several hundred years. Moreover, Wang et al. (2020) pointed out that Pb was considered to be one of the main HE representatives of traffic source.

Health risk assessment of HEs in soil

Non-carcinogenic and carcinogenic health risks of HEs were evaluated for the adult population through three main exposure routes and shown in Tables 2 and 3. It was observed that principal exposure pathway to HEs present in soils for adults was ingestion followed by dermal contact and inhalation (Table 2). The declining trend of HQs for the analyzed HEs in both soils was as follows: As > Cr > Pb > Ni > Cu > Cd > Co. Among the analyzed HEs, the adult population was most exposed to As in relation to other elements through ingestion (HQ_{ing}) of soil particles followed by dermal contact (HQ_{der}), while the exposure to this HE through inhalation (HQ_{inh}) pathway was the lowest. However, HI values calculated for risk caused by HEs presented in both soils were identical (0.07) and notably lower than the recommended value ($HI < 1$) suggesting the absence of non-carcinogenic effects to the Serbian population. Besides that, the carcinogenic risk of As, Cr, and Ni to Serbian adult population was assessed (Table 3). CR values decreased in the following order: As > Cr > Ni.

As showed potentially greater carcinogenic risk, as its CR was considerably higher compared to ones of the other two HEs. TCR values estimated to adults were $6.00E-06$ and $7.31E-06$ caused by the selected HEs in the flooded and control soil, respectively. The calculated TCR values were lower than the acceptable limit ($1.00E-04$) pointing out that the population in the investigated region has not been exposed considerably to cancer risk of the analyzed carcinogenic HEs.

HEs in selected vegetables and risk assessment

Potato, onion, and carrot were selected for investigation as they are widely cultivated in the study area. Also, these vegetables were chosen knowing that they are the most often consumed by the Serbian population. Generally, the average concentration (mg/kg, wet weight) of selected HEs was similar in edible parts of analyzed vegetables cultivated on flooded and control arable soil as shown in Fig. S2. Among numerous contaminants, the European Commission Regulation (EC 1881/ 2006) has established maximum levels for Pb (0.1 mg/kg) and Cd (0.1 mg/kg) in vegetables, whereas for other analyzed HEs, the limit levels have not been proposed yet. Similarly, the latest Official Bulletin of the Republic of Serbia No 81/19 (Serbian regulation 2019) has established the

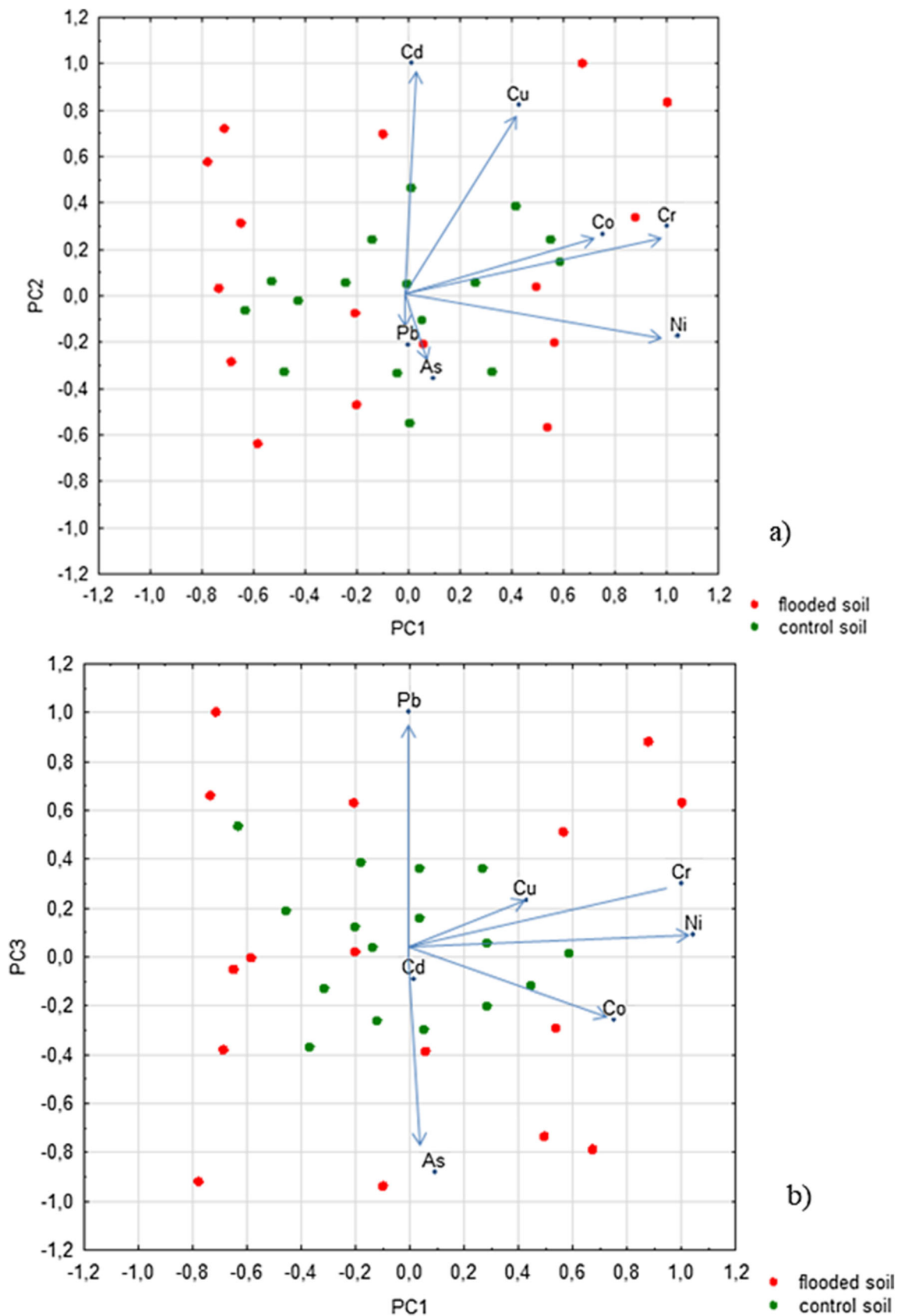


Fig. 4 PCA biplots (a) PC1 vs. PC2 and (b) PC1 vs. PC3 obtained for selected HEs in the analyzed soils

Table 2 Non-carcinogenic risk estimated for adults and associated with exposure during their activities such as sowing, harvesting, and fertilization

Adult/ element	Flooded arable soil										Control soil											
	Pb	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	As	Pb	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	As	Pb	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	As	
CDI _{ing}	3.18E-05	6.55E-07	3.89E-05	9.95E-07	4.92E-05	7.74E-05	1.15E-05	3.15E-05	4.17E-07	3.61E-05	8.42E-07	4.21E-05	9.14E-05	1.40E-05	3.15E-05	4.17E-07	3.61E-05	8.42E-07	4.21E-05	9.14E-05	1.40E-05	1.40E-05
CDI _{inh}	4.67E-09	9.63E-11	5.72E-09	1.46E-10	7.23E-09	1.14E-08	1.68E-09	4.63E-09	6.14E-11	5.30E-09	1.24E-10	6.20E-09	1.34E-08	2.06E-09	4.63E-09	6.14E-11	5.30E-09	1.24E-10	6.20E-09	1.34E-08	2.06E-09	2.06E-09
CDI _{derm}	3.40E-08	7.02E-10	4.16E-08	1.07E-09	5.27E-08	8.29E-08	1.23E-08	3.37E-08	4.47E-10	3.86E-08	9.02E-10	4.51E-08	9.79E-08	1.50E-08	3.37E-08	4.47E-10	3.86E-08	9.02E-10	4.51E-08	9.79E-08	1.50E-08	1.50E-08
CDI _{hot}	3.18E-05	6.56E-07	3.89E-05	9.96E-05	4.92E-05	7.75E-05	1.15E-05	3.15E-05	4.18E-07	3.61E-05	8.43E-07	4.22E-05	9.16E-05	1.40E-05	3.15E-05	4.18E-07	3.61E-05	8.43E-07	4.22E-05	9.16E-05	1.40E-05	1.40E-05
HQ _{ing}	9.07E-03	6.55E-04	1.30E-02	4.97E-05	1.23E-03	3.87E-03	3.82E-02	9.00E-03	4.17E-04	1.20E-02	4.21E-05	1.05E-03	4.57E-03	4.67E-02	9.00E-03	4.17E-04	1.20E-02	4.21E-05	1.05E-03	4.57E-03	4.67E-02	4.67E-02
HQ _{inh}	1.33E-06	9.63E-06	2.00E-04	2.56E-05	1.81E-07	5.53E-07	5.61E-09	1.32E-06	6.14E-06	1.85E-04	2.17E-05	1.55E-07	6.53E-07	6.86E-09	1.32E-06	6.14E-06	1.85E-04	2.17E-05	1.55E-07	6.53E-07	6.86E-09	6.86E-09
HQ _{derm}	6.48E-05	7.02E-05	1.39E-05	6.66E-08	4.39E-06	1.54E-05	9.97E-05	6.42E-05	4.47E-05	1.29E-05	5.64E-08	3.76E-06	1.81E-05	1.22E-04	6.42E-05	4.47E-05	1.29E-05	5.64E-08	3.76E-06	1.81E-05	1.22E-04	1.22E-04
HQ	9.14E-03	7.35E-04	1.32E-02	7.54E-05	1.23E-03	3.89E-03	3.83E-02	9.06E-03	4.68E-04	1.22E-02	6.39E-05	1.06E-03	4.59E-03	4.68E-02	9.06E-03	4.68E-04	1.22E-02	6.39E-05	1.06E-03	4.59E-03	4.68E-02	4.68E-02
HI	0.07																					

maximum levels (ML) for Pb and Cd in root vegetables in line with the EC regulation. Cd content detected in analyzed vegetable samples was below ML, which indicated that this region was safe for the cultivation of analyzed plants in relation to this HE. The average concentration of Pb in potato and carrot samples exceeded the maximum allowable levels set by EC (2006)/Serbian regulation (2019). Pajević et al. (2018) have found that the average concentration of Pb (1.13 mg/kg) in potato samples collected during a 4-year survey in Vojvodina Province was 3.8 times greater than the one determined in the potato samples cultivated in flooded soil (i.e., 5.7 times in the potato samples cultivated in the control soil). Furthermore, as can be seen from Fig. S2, the highest average concentration (up to 1.3 mg/kg) was found for Cu in all three types of vegetables cultivated on both soils. Additionally, the concentrations of Ni, Cr, and As determined in the carrot samples grown on both soils also attracted attention. Contents of Ni and Cr quantified in carrot samples were notably lower than the ones from study published by Pajević et al. (2018). To find relationships between the HEs concentrations determined in each soil fraction and previously mentioned HEs amount detected in the analyzed vegetables, hierarchical cluster analysis was applied (Fig. S3). It was observed that Pb content detected in potato samples indicated a statistical similarity to the Pb concentration determined in F_{res} of the analyzed soil samples. Furthermore, the similarity was revealed for Cu content determined in carrot samples and F_{red} soil fraction, potato samples and F_{ext} soil fraction, and onion samples and F_{res} soil fraction. Moreover, the similarity was found between As and Ni determined in carrot samples and amounts of these HEs accumulated in F_{red} and F_{ext} fractions, respectively. Additionally, the statistical correlation was found between Cr content in carrot samples and F_{oxi} and F_{red} fractions. HEs present in F_{ext} and F_{red}, as more available fractions, are more easily up taken by plants in the short time period, and this data might provide valuable information on potential toxicity. Relationships found between the HE contents in the analyzed vegetables and less available soil fractions might offer information on the uptake of these contaminants by plants for a long time period. It should be added that the diverse amount of HEs accumulated in different vegetables is reflected in various capabilities of plants to uptake these contaminants (Pandey and Pandey 2009). To evaluate the migration and uptake of HEs accumulated in the soil to the vegetable edible part, the corresponding BF was calculated (Fig. S4). Different authors (Meng et al. 2016; Sharma and Sarma 2018) suggested that many factors affect the BF such as HEs concentration in the soil, their chemical forms, the uptake capability of plants, and physicochemical soil properties. As can be seen from Fig. S4, HEs accumulated in the analyzed vegetables varied upon element to element. BF values were the greatest in the carrot samples cultivated on both soils followed by potato and then onion samples. BF values

Table 3 Carcinogenic risk estimated for adults and associated with exposure during their activities such as sowing, harvesting, and fertilization

Adult/ element	Flooded arable soil			Control soil		
	Cr	Ni	As	Cr	Ni	As
CDI _{ing}	1.33E-05	2.65E-05	3.93E-06	1.24E-05	3.14E-05	4.80E-06
CDI _{inh}	1.96E-09	3.90E-09	5.77E-10	1.82E-09	4.61E-09	7.06E-10
CDI _{derm}	1.43E-08	2.84E-08	4.20E-09	1.32E-08	3.36E-08	5.14E-09
CDI _{tot}	1.33E-05	2.66E-05	3.93E-06	1.24E-05	3.14E-05	4.81E-06
CR _{ing}			5.89E-06			7.20E-06
CR _{inh}	8.24E-08	3.28E-09	8.72E-09	7.64E-08	3.87E-09	1.07E-08
CR _{derm}			1.54E-08			1.88E-08
CR	8.24E-08	3.28E-09	5.91E-06	7.64E-08	3.87E-09	7.23E-06
TCR	6.00E-06			7.31E-06		

calculated for both types of vegetables were 10 times lower than the recommended value (1) indicating significantly less accumulation of the analyzed HEs in the plants from soil (Peng et al. 2018).

It is well known that food chain (soil-plant-human) is one of the major pathways for human exposure to soil contamination. Thus, the calculated daily intakes of the analyzed HEs through the consumption of selected vegetables cultivated in the investigated area are given in Table 4.

The calculated daily intakes for adults and children based on the average detected concentration and daily consumption rate were compared with recommended safe limits reported by the EU. The estimated daily as well as total intakes of the studied HEs for both types of vegetables were far below recommended safe limits, not representing a significant risk to the Serbian adult and children. Additionally, the potential health risk was assessed through a target hazard quotient for

each element as the ratio of determined dose of contaminant to a respective dose level. The calculated individual THQs together with total THQs (i.e., TTHQ as the sum of THQs assessed for each crop) and hazard index (HI expressed as combined non-carcinogenic effects of multiple elements) are shown in Table 5. The THQ values for all analyzed elements were below 1, indicating that the intake of a single element through vegetable consumption does not pose a significant potential health hazard. Potential health risk evaluated as HI (< 1) was 1.16 for adult and 1.60 for children in vegetables cultivated in flooded soli, and it cannot be ignored, particularly, keeping in mind that other foodstuffs were not subject to analysis. Compared with adults, HI value was higher for children, indicating that they are a more vulnerable group to HEs exposure. Furthermore, it should be emphasized that HI might significantly increase indicating that the Serbian population might be faced with more health risks relating to the HEs.

Table 4 Estimated daily intakes (EDI, mg/day) of selected HEs through consumption of vegetables for Serbian adults and children

Vegetable	EDI of analyzed elements (mg/day)						
	Pb	Cd	Co	Cu	Ni	As	
Vegetables grown on flooded arable soil	Potato	4.30E-02 ^a /2.88E-02 ^b	1.71E-03/1.14E-03	5.58E-03/3.74E-03	1.17E-01/7.84E-02	4.49E-02/3.01E-02	5.75E-03/3.85E-03
	Onion	5.82E-04/3.90E-04	1.77E-04/1.18E-04	2.38E-03/1.59E-03	1.49E-02/9.96E-03	4.48E-03/3.00E-03	2.01E-03/1.34E-03
	Carrot	5.80E-03/3.89E-03	4.80E-04/3.22E-04	1.91E-04/1.28E-04	1.77E-02/1.18E-02	5.40E-03/3.62E-03	3.17E-03/2.13E-03
	Total intake	4.94E-02/3.31E-02	2.36E-03/1.58E-03	8.16E-03/5.46E-03	1.50E-01/3.67E-02	5.47E-02/3.67E-02	1.09E-02/7.32E-03
Vegetables grown on control soil	Potato	2.84E-02/1.90E-02	1.79E-03/1.20E-03	2.10E-03/1.41E-03	1.34E-01/8.96E-02	1.52E-02/1.02E-02	3.85E-03/2.58E-03
	Onion	3.37E-03/2.26E-03	9.85E-05/6.60E-05	7.81E-04/5.23E-04	1.46E-02/9.75E-03	2.18E-03/1.46E-03	3.06E-04/2.05E-04
	Carrot	4.91E-03/3.29E-03	3.20E-04/2.14E-04	9.00E-05/6.03E-05	2.36E-02/1.58E-02	1.04E-02/6.95E-03	3.11E-03/2.09E-03
	Total intake	3.67E-02/2.46E-02	2.21E-03/1.48E-03	2.97E-03/1.99E-03	1.72E-01/1.15E-01	2.78E-02/1.86E-02	7.27E-03/4.87E-03
Recommended safe limits	0.038–0.090	0.050	n.d.	3	0.1–0.3	0.18	

^a EDI for adults/^b EDI for children

Table 5 The target hazard quotient (THQ) and health risk index (HI) of analyzed elements in different vegetables

Vegetable	TTHQ ^c										
	Pb	Cd	Co	Cu	Ni	As					
Vegetables grown on flooded arable soil											
Potato	1.47E-001 ^a /2.03E-01 ^b	2.34E-02/3.23E-02	2.55E-01/3.52E-01	4.01E-02/5.53E-02	3.08E-02/5.09E-02	2.63E-01/3.62E-01	7.60E-01/1.05E+00				
Onion	2.00E-03/2.75E-03	2.42E-03/3.34E-03	1.09E-01/1.50E-01	5.09E-03/7.03E-03	3.07E-03/4.24E-03	9.17E-02/1.27E-01	2.13E-01/2.94E-01				
Carrot	1.99E-02/2.74E-02	6.58E-03/9.08E-03	8.74E-03/1.21E-02	6.06E-03/8.36E-03	3.70E-03/5.11E-03	1.45E-01/2.00E-01	1.90E-01/2.62E-01				
TTHQ ^{analyt}	1.69E-01/2.34E-01	3.24E-02/4.47E-02	3.73E-01/5.14E-01	5.13E-02/7.07E-03	3.75E-02/5.18E-02	4.99E-01/6.89E-01	HI = 1.16E+00/1.60E+00				
Vegetables grown on control soil											
Potato	9.73E-02/1.34E-01	2.45E-02/3.39E-02	9.60E-02/1.32E-01	4.59E-02/6.33E-02	1.05E-02/1.44E-02	1.76E-01/2.43E-01	4.50E-01/6.21E-01				
Onion	1.16E-02/1.59E-02	1.35E-03/1.86E-03	3.57E-02/4.93E-02	4.99E-03/6.88E-03	1.49E-03/2.06E-03	1.40E-02/1.93E-02	6.91E-02/9.53E-02				
Carrot	1.68E-02/2.32E-02	4.38E-03/6.04E-03	4.11E-03/5.68E-03	8.10E-03/1.12E-02	7.12E-03/9.82E-03	1.42E-01/1.96E-01	1.83E-01/2.52E-01				
TTHQ ^{analyt}	1.26E-01/1.73E-01	3.03E-02/4.18E-02	1.36E-01/1.87E-01	5.90E-02/8.13E-02	1.91E-02/2.63E-02	3.32E-01/4.59E-01	HI = 7.02E-01/9.69E-01				

^a THQ and HI for adults;^b THQ and HI for children

^c TTHQ (individual food) = as the sum of THQs assessed for each crop

Conclusion

To the best of our knowledge, this is the first investigation carried out in the flooded arable region (of Vojvodina Province) as an attempt to assess pollution status of soil and health risk which might be attributed to chain soil-plant-human. Although the average levels of the analyzed HEs, except for Ni, were below the corresponding MPCs, the proportions of sampling points in which the HE concentrations exceeded the background values in the 16 flooded (16 control) soil samples were 88% (100%) for As; 75% (100%) for Pb; 100% (100%) for Cu, Co, Cr, and Ni; and 19% (0%) for Cd. Fractionation pattern of the investigated HEs accumulated in the analyzed soils indicated the following: As, Pb, Cu, Ni, and Cr were principally linked to the F_{res}, Cd to F_{ext} and F_{res}, and Co to F_{red}. According to the MF index, Cd was the most mobile HE and consequently available to the biological systems. Cluster analysis revealed the similarity between Pb detected in potato samples and F_{res} soil fraction; Cu determined in carrot samples and F_{red} soil fraction, potato samples and F_{ext} soil fraction, and onion samples and F_{res} soil fraction; As and Ni determined in carrot samples and F_{red} and F_{ext} fractions; and Cr content in carrot samples and F_{oxi} and F_{red} fractions. Although the average contents of Pb in the potato and carrot samples were found to be higher than the maximum allowable concentrations, the corresponding EDIs and THQs were below the recommended safe limits. However, HI calculated for the vegetables cultivated in flooded soil for adults and children exceeded safe threshold indicating that potential risk could not be neglected, because other foodstuffs represented in the food chain have not been the subject of HEs analysis. The results obtained in this study represent the baseline and the first insight into the pollution status of soil and analyzed vegetables on heavy elements in the investigated region in which results could have additional importance in other agricultural regions for this type of analysis. Additionally, a national monitoring network should be set to maintain long-term monitoring of dynamic changes in HEs soil accumulation, which could contribute to reliable and up-to-date information for decision-makers. This would also give added value to proper identification and control of HEs sources, which are vital for the regulation of HEs pollution and reduction of its negative effects. Moreover, this study suggests minimizing adverse effects of HE due to provide “clean” soil, chemically safe crops, and human health through adopting the educational measures for local communities. Namely, application of the good agricultural practice with the more intensive use of organic compared to mineral fertilizers as well as the optimal application of fertilizers could generally contribute to sustainable development.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11794-w>.

Acknowledgments The results presented here are obtained within the projects no. 114-451-2044/2016-03 and 451-03-68/2020-14/200134 supported by the Secretariat for higher education and scientific research of the Province of Vojvodina and Ministry of Education, Science and Technological Development (451-03-68/2020-14/ 200134), respectively.

Authors' contributions Conceptualization, Biljana Škrbić; methodology, Jelena Živančević; formal analysis and investigation, Igor Antić and Maja Buljovčić; writing (original draft preparation), Jelena Živančević; writing (review and editing), Jelena Živančević and Biljana Škrbić; funding acquisition, Biljana Škrbić and Jelena Živančević; resources, Biljana Škrbić and Igor Antić; and supervision, Biljana Škrbić

All authors contributed to the study conception and design. All authors read and approved the final manuscript.

Funding The research was financial supported by Secretariat for higher education and scientific research of the Province of Vojvodina (no. 114-451-2044/2016-03) and Ministry of Education, Science and Technological Development (451-03-68/2020-14/200134).

Data availability All data generated or analyzed during this study are included in this published article (and its supplementary information files).

Compliance with ethical standards

Competing interests The authors declare that they have no competing interests.

Ethical approval Not applicable.

Consent to participate Not applicable.

Consent to publish All authors consent to the publication of the manuscript.

References

- Abbasi AM, Iqbal J, Khan MA, Shah MH (2013) Health risk assessment and multivariate apportionment of trace metals in wild leafy vegetables from Lesser Himalayas. *Pak. Ecotoxicol Environ Saf* 92:237–244
- Acosta JA, Faz CA, Arocena JM, Debela F, Martinez-Martinez S (2009) Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain). *Geoderma* 149:101–109
- Adamo P, Arienzo M, Bianco MR, Terribile F, Violante P (2002) Heavy metal contamination of the soils used for stocking raw materials in the former ILVA iron steel industrial plant of Bagnoli (southern Italy). *Sci Total Environ* 295:17–34
- Baltas H, Sirin M, Gökbayrak E, Ozcelik AE (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
- Barać N, Škrivanj S, Bukumirić Z, Živojinović D, Manojlović D, Barać M, Petrović R, Čorac A (2016) Distribution and mobility of heavy elements in floodplain agricultural soils along the Ibar River (Southern Serbia and Northern Kosovo). *Chemometric investigation of pollutant sources and ecological risk assessment. Environ Sci Pollut Res* 23:9000–9011
- Dach L, Starmans D (2005) Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: actual state and previsions for the future. *Agric Ecosyst Environ* 107:309–316
- Dragović S, Mihailović N, Gajić B (2008) Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* 72:491–495
- Epstein L, Bassein S (2001) Pesticide application of copper on perennial crops in California, 1993 to 1998. *J Environ Qual* 22:335–348
- European Commission Regulation (2006) Commission regulation 1881/2006 of 19 December setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off J Eur Union L* 364:5–24
- Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L (2001) Multivariate statistical and GIS based approach to identify heavy metal sources in soil. *Environ Pollut* 114:313–324
- Fei X, Xiao R, Christakos G, Langousis A, Ren Z, Tian Y, Lv X (2019) Comprehensive assessment and source apportionment of heavy metals in Shanghai agricultural soils with different fertility levels. *Ecol Indic* 106:105508
- Fryer M, Collins CD, Ferrier H, Colvile RN, Nieuwenhuijsen MJ (2006) Human exposure modelling for chemical risk assessment: a review of current approaches and research and policy implications. *Environ Sci Pol* 9:261–274
- Ghosh M, Singh SP (2005) A comparative study of cadmium phytoextraction by accumulator and weed species. *Environ Pollut* 133:365–371
- Hakanson L (1980) An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res* 14:975–1001
- Hu X, Zhang Y, Ding Z, Wang T, Lian H, Sun Y, Wu J (2012) Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China. *Atmos Environ* 57:146–152
- Huang J, Huang R, Jiao JJ, Chen K (2007) Speciation and mobility of heavy metals in mud in coastal reclamation areas in Shenzhen, China. *Environ Geol* 53:221–228
- Imperato M, Adamo P, Naimo D, Arienzo M, Stanzione D, Violante P (2003) Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environ Pollut* 124: 247–256
- 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
- Jiang F, Ren B, Hursthouse A, Deng R, Wang Z (2019) Distribution, source identification, and ecological-health risks of potentially toxic elements (PTEs) in soil of thallium mine area (southwestern Guizhou, China). *Environ Sci Pollut Res* 26:16556–16567
- Kabata-Pendias A, Mukherjee AB (2007) Trace elements from soil to human. Springer Science & Business Media
- Karim Z, Qureshi BA, Mumtaz M (2015) Geochemical baseline determination and pollution assessment of heavy metals in urban soils of Karachi. *Pakistan Ecol Indic* 48(48):358–364
- Kaur M, Kumar A, Mehra R, Mishra R (2018) Human health risk assessment from exposure of heavy metals in soil samples of Jammu district of Jammu and Kashmir. *India Arab J Geosci* 11
- Khan K, Lu Y, Khan H, Ishtiaq M, Khan S, Waqas M, Wei L, Wang T (2013) Heavy metals in agricultural soils and crops and human health risks in Swat District, northern Pakistan. *Food Chem Toxicol* 58:449–458
- Li LQ, Pan GX, Zhang PJ, Gong W (2001) Distribution of heavy metals in particle size fractions of major paddy soils in the Tai Lake region, China and the response to soil environmental change. *Acta Scientia Circumstantiae* 21:607–612
- Li YB, Duanp ZW, Liu GL, Kalla P, Scheidt D, Cai Y (2015) Evaluation of the possible sources and controlling factors of toxic metals/metalloids in the Florida everglades and their potential risk of exposure. *Environ Sci Technol* 49:9714–9723
- Mahanta JM, Bhattacharyya GK (2011) Total concentration, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. *Environ Monit Assess* 173:221–240
- Marjanović DM, Vukčević MM, Antonović GD, Dimitrijević SI, Jovanović MD, Matavulj MM, Ristić DM (2009) Heavy metals concentration in soils from parks and green areas in Belgrade. *J Serb Chem Soc* 74:697–706

- Marković M, Cupać S, Đurović R, Milinović J, Kljajić P (2010) Assessment of heavy metal and pesticide levels in soil and plant products from agricultural area of Belgrade, Serbia. *Arch Environ Contam Toxicol* 58:341–351
- 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. *Environ Res* 154:380–388
- Meng W, Wang Z, Hua B, Wang Z, Li H, Goodman RC (2016) Heavy metals in soil and plants after long-term sewage irrigation at Tianjin China: a case study assessment. *Agr Water Manage* 171:153–161
- Milinović J, Lukić V, Nikolić-Mandić S, Stojanović D (2008) Concentrations of heavy metals in NPK fertilizers imported in Serbia. *Pestic Phytomed (Belgrade)* 23:195–200
- Mitrović B, Vranješ B, Kostić O, Perović V, Mitrović M, Pavlović P (2019) Presence of radionuclides and toxic elements in feedstuffs and food of animal origin. *Vet GL* 73(1):30–39
- Müller G (1969) Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol J* 2:108–118
- Nannoni F, Protano G, Riccobono F (2011) Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma* 161:63–73
- Ogunkunle CO, Fatoba PO (2013) Pollution loads and the ecological risk assessment of soil heavy metals around a mega cement factory in southwest Nigeria. *Pol J Environ Stud* 22:487–493
- Pajević S, Arsenov D, Nikolić N, Borišev M, Orčić D, Župunski M, Mimica-Dukić N (2018) Heavy metal accumulation in vegetable species and health risk assessment in Serbia. *Environ Monit Assess* 190:459
- Pandey J, Pandey U (2009) Accumulation of heavy metals in dietary vegetables and cultivated soil horizon in organic farming system in relation to atmospheric deposition in a seasonally dry tropical region of India. *Environ Monit Assess* 148:61–74
- Peng CY, Zhu XH, Hou RY, Ge GF, Hua RM, Wan XC, Cai HM (2018) Aluminum and heavy metal accumulation in tea leaves: an interplay of environmental and plant factors and an assessment of exposure risks to consumers. *J Food Sci* 83(4):1165–1172
- Pérez F, Llorca M, Köck-Schulmeyer M, Škrbić BD, Oliveira LS, Martinello KDB, Al-Dhabi NA, Antić I, Farréa M, Barceló D (2014) Assessment of perfluoroalkyl substances in food items at global scale. *Environ Res* 135:181–189
- Rivera MB, Giraldez MI, Fernandez-Caliani JC (2016) Assessing the environmental availability of heavy metals in geogenically contaminated soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SWSpain). Is there a health risk? *Sci Total Environ* 560-561:254–265
- Rodríguez Martín JA, Ramos-Miras JJ, Boluda R, Gil C (2013) Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region, (Spain). *Geoderma* 200:180–188
- Rulebook on limit values of pollutants, harmful and hazardous substances in soil, Official Gazette of Republic of Serbia, No. 30/2018
- Sakan S, Gržetić I, Đorđević D (2007) Distribution and fractionation of heavy metals in the Tisa (Tisza) River sediments. *Env Sci Pollut Res* 14(4):229–236
- Serbian regulation (2019) Maximum allowed contents of contaminants in food and feed In: Official Bulletin of the Republic of Serbia 18/19: 12–16
- Sharma BB, Sarma HP (2018) Assessment of heavy metal pollution in a Himalayan river using multivariate statistical tools: a case study of the Kameng River in Arunachal Pradesh, India. *Arab J Geosci* 11:308
- Škrbić B, Đurišić-Mladenović N (2013) Distribution of heavy elements in urban and rural surface soils: the Novi Sad city and the surrounding settlements, Serbia. *Environ Monit Assess* 185: 457–471
- Škrbić B, Buljovčić M, Jovanović G, Antić I (2018) Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 205:452–462
- SORS (2014) Agriculture Census, 2012. SORS, Belgrade
- Statistical Office of the Republic of Serbia (2020) <https://www.stat.gov.rs/en-us/oblasti/poljoprivreda-sumarstvo-i-ribarstvo/popis-poljoprivrede/> (accessed April 2020)
- Sungur A, Soyak M, Ozcan H (2015) Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chem Spec Bioavailab* 26(4):219–230
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51:844–851
- Tian K, Huang B, Xing Z, Hu W (2017) Geochemical baseline establishment and ecological risk evaluation of heavy metals in greenhouse soils from Dongtai, China. *Ecol Indic* 72:510–520
- Ubavić M, Bogdanović D, Hadžić V (1993) Basic chemical properties of soil of the Vojvodina province and possibilities of their contamination with heavy metals. *Contemp Agric* 1:47–51
- USEPA (1989) Risk assessment guidance for superfund. Human health evaluation manual (part a), Interim Final, Vol. 1. United States Environmental Protection Agency, office of Emergency and Remedial Response: Washington, DC (EPA/540/1e98/002), 1989
- USEPA (1997) Exposure factors handbook. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development: Washington, DC (EPA/600/P-95/002Fa), 1997
- USEPA (2001) Risk assessment guidance for superfund. Part a, Process for conducting probabilistic risk assessment, 20460, Vol. 3. United States Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response: Washington, DC (EPA 540-R-02e002), 2001
- USEPA (2003) Child-specific exposure factors handbook (interim report), in N.C.F.E.A. Office of Research and Development, Washington Office: Washington, DC, 2003
- USEPA (2008) Child-specific exposure factors handbook in N.C.F.E.A. Office of Research and Development, Washington Office: Washington, DC, 2008
- USEPA (2011) Screening levels (RSL) for chemical contaminants at superfund sites. U.S. Environmental Protection Agency: Arlington, VA, United States, 2011
- USEPA (2014) Code of Federal Regulations: priority pollutants list. Visited: 2016-7-5. Available at: <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2014-title40-vol29/xml/CFR-2014-title40-vol29-part423-appA.xml>
- Wang XS, Qin Y (2007) Some characteristics of the distribution of heavy metals in urban topsoil of Xuzhou, China. *Environ. Geochem Hlth* 29:11–19
- Wang F, Guan Q, Tian J, Lin J, Yang Y, Yang L, Pan N (2020) Contamination characteristics, source apportionment, and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil in the Hexi Corridor. *Catena* 191:104573
- Wu Y, Zhang H, Liu G, Zhang J, Wang J, Yu Y, Lu S (2016) Concentrations and health risk assessment of trace elements in animal-derived food in southern China. *Chemosphere* 144:564–570
- Yadav I, Devi NL, Singh VK, 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
- Živančev J, Ji Y, Škrbić B, Buljovčić M (2019) Occurrence of heavy elements in street dust from sub/urban zone of Tianjin: pollution characteristics and health risk assessment. *J Environ Sci Heal A* 54(10):999–1010

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia



Biljana D. Škrbić ^{a,*}, Maja Buljovčić ^a, Grigorije Jovanović ^b, Igor Antić ^a

^a University of Novi Sad, Faculty of Technology, Laboratory for Chemical Contaminants and Sustainable Development, 21000, Novi Sad, Serbia

^b University of Novi Sad, Faculty of Medicine, Novi Sad, Serbia

H I G H L I G H T S

- The first European data of seasonal variations on HEs presence in the street dust.
- The street dust was sampled from different functional areas.
- The first study on heavy elements risk assessment in street dust from Serbia.
- Adjusted evaluation criteria for risk index and modified risk were applied.
- Three source groups were identified based on multivariate statistical methods.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 4 January 2018

Received in revised form

18 April 2018

Accepted 20 April 2018

Available online 21 April 2018

Handling Editor: Patryk Oleszczuk

Keywords:

Heavy elements

Street dust

Functional areas

Seasonal variations

Risk assessment

A B S T R A C T

This is the first study carried out to determine the levels, spatial and temporal variations and risk indices of street dust in Serbia. Sixty street dust samples representing four functional areas: school, recreational, residential and industrial were collected from Novi Sad during summer and winter. The purpose was to obtain the concentration of seven heavy elements, evaluate the possible sources and degree of environmental pollution and human health risks. The average concentration of As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb (mg/kg) during winter was: 7.96, 0.40, 7.73, 12.1, 57.6, 14.0 and 70.6, while in summer it was: 1.88, 0.54, 4.31, 60.1, 42.7, 28.1, and 62.5, respectively. Interpolation method together with the correlation matrix and the results of multivariate statistics supported anthropogenic origin of Pb, Cr and Cu, natural origin of Ni, Cd and As and mix origin of Co. Pollution indices such as geoaccumulation index (I_{geo}) indicated existence of unpolluted to extreme risk regarding to environmental pollution. Moreover, the potential pollution index (E_r) showed low (Pb) to moderate (Ni) risk while potential risk index (RI) and modified potential risk index (mRI) indicated considerable and very high risks. Health risk assessment showed no non-carcinogenic risk of heavy elements for adults and children.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

According to the estimation of the United Nations in 2016 (United Nations, 2016), 54.5% of the world's population lived in urban areas and the number of citizens will continue to grow. It is predicted that urban areas would house 60% of people globally by 2030. As a consequence, high percentage of population is under the influence of urban environmental quality and adequate risk assessments regarding the public health needed to be properly developed and applied. Taking into consideration that street dust is

generated when suspensions of soil particles together with particles from anthropogenic and natural activities such as vehicle exhaust particles, lubricating oil residues and tyre, brake and engine wear components, eroded soil from surrounding green areas etc., are settled down on outdoor ground surfaces (Okorie et al., 2012; Rout et al., 2015), street dust is recognized as valuable indicator of environmental pollution with a significant contribution to heavy elements (HEs) pollution in urban environments (Zhang et al., 2013). Moreover, toxicity, persistence, and biological accumulation of HEs absorbed in street dust attracted public's attention (Li et al., 2017a).

In the past few years, it is clearly demonstrated the presence of different contaminants in street dust particles sampled from urban environment such as phthalates (Škrbić et al., 2016; Tran et al.,

* Corresponding author. University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000, Novi Sad, Serbia

E-mail address: biljana@tf.uns.ac.rs (B.D. Škrbić).

2016; Larsson et al., 2017), polycyclic aromatic hydrocarbons (Wang et al., 2013; Jaegger Franco et al., 2017; Li et al., 2017b) and polychlorinated biphenyls (PCBs) (Klees et al., 2017). However, HEs emission and their deposition over time can bring to enrichment and contamination of surface environment (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2010). There are a few studies published on the HEs pollution of street dust (Ordóñez et al., 2015; Wei et al., 2015; Li et al., 2017a; Tang et al., 2017). Further on, there has been scarce data about the seasonal variations, spatial distribution of HEs among functional areas, and ecological and human health risk assessment especially for developing countries and small or medium sized towns. Hence, the purpose of this study was to overcome these gaps and determine the level of HEs in different functional areas as well as their variations between seasons. Additionally, results obtained in this study, together with the results of HEs in street dust from towns with high population in the region will be used for obtaining the complete picture of Earth's HEs pollution of street dust and its negative influence on human health.

Possible negative impact of HEs absorbed in street dust on human health could be observed via three main pathways: ingestion, inhalation and dermal contact (Wei et al., 2015) by using the protocol of the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1989, 1997, 2001, 2003, 2008, 2011). Additionally, the impact of HEs pollution on the environment can be estimated by applying ecological risk indices such as geological index (I_{geo}), potential pollution index (Er), and potential risk index (RI). This study provides the first insight into the HEs presence in dust samples taken from different functional areas (industrial, recreational, school and industrial) in the city of Novi Sad, Serbia, during summer and winter and to the best of our knowledge in neighbouring countries like Croatia, Bosnia and Herzegovina, Slovenia, Former Yugoslav Republic of Macedonia, Montenegro, Romania, Austria, and Bulgaria. Further on, the aims of this study were to: (1) determine, compare and to characterize the seasonal variations of the seven HEs (As, Cd, Cu, Co, Cr, Ni, and Pb) in urban street dust collected in different periods of sampling and from different functional areas (school, recreational, residential and industrial); (2) identify possible sources and hotspots of HEs in street dust based on Geographic Information System (GIS) technology, and multivariate statistical analysis, (3) assess HEs pollution in street dust using the ecological indices, and (4) evaluate non-carcinogenic health risks for children and adults associated with HEs.

2. Materials and methods

2.1. Study area and sample collection

Novi Sad covers the area of 129.4 km² and it is located in the Autonomous Province of Vojvodina, North Serbia. This fast growing city is located on the banks of The Danube and is one of the most important economic centres in Serbia, with oil, food, and chemical industries. As the number of citizens increased, rapid construction of new residential buildings took place from the early 2000s until 2012. This resulted in many single-story houses that once dominated the city being replaced by four to five-story buildings. The rise of the housing stock and number of citizens was followed by a significant increase in the second car ownership rates. All this had direct impact on the local urban environmental conditions and on the decrease of soil and air quality (Basarić et al., 2016).

Novi Sad has continental climate; with cool winters and hot summers. The winter lasts from mid-December to mid-March, whereas, the summer lasts from mid-June to mid-September.

A total of 60 urban street dust samples were collected from 15 different locations in Novi Sad during summer ($n = 30$) (July 2014)

and winter ($n = 30$) (March 2015) seasons (Fig. 1). During the summer, sampling was carried out in July as it represents the month with the highest average temperatures. The sampling campaign of winter samples started in March and not earlier because of high precipitation and low temperatures during January, the month with the lowest average temperatures. Due to weather conditions, collecting of samples was difficult as the soil was frozen. The urban environment was divided into four different functional areas including school (SA) ($n = 16$), recreational (RA) ($n = 24$), residential (RSA) ($n = 12$) and industrial (IA) ($n = 8$). Detailed information about sampling locations is given in Table S1 Supplementary Material. There are several work zones in Novi Sad. Industrial zone “Sever” is the largest among working zones. It is located on the left and right banks of Danube - Tisza - Danube (DTD) channel and on the left bank of The Danube. Due to its large area (>1500 ha) it was divided into four smaller zones: “Sever I”, “Sever II”, “Sever III” and “Sever IV”. Dust samples were taken from two locations of industrial zone “Sever” (“Sever I”, “Sever II”) as those sub-industrial zones have the highest number of industrial facilities in comparison to the other work zones in Novi Sad (Milošević and Đorđević, 2015). For the recreational area, the dust samples were taken from the largest parks in Novi Sad (e.g. Dunavski Park in the city centre and Futoški Park) and from the green areas which are used for recreational activities (e.g. Danube bank, upstream from the city, vacation villas area Kamenjar).

Samples from each sampling site were collected with a clean plastic brush. The dust sampling was carried out by sweeping an area of about 1 m². The amount of dust collected from each site was 400–500 g. Spatial care was applied to avoid re-suspension of the finest particles during sampling. Samples were then placed into plastic bags and taken for analysis. In the laboratory, after removing the coarse impurities such as stone, cigarette butts, plastic and leaves the samples were grounded with an agate mortar and pestle, air-dried for 7 days at room temperature and passed through a 2 mm sieve. At all fifteen locations, during both seasons, dust samples were collected from two sites; one along the nearest road (15 samples in winter and 15 samples in summer) and the other away from the road (15 samples in winter and 15 samples in summer) in order to investigate spatial and seasonal variability of the heavy elements occurrence at the chosen locations. Thus, 30 dust samples were collected per season having 60 samples in total. For example, samples from the school area were taken from four locations during both seasons ($n = 8$) and at each locations the samples were collected in the vicinity of the road (coded „a”) or away from it (coded “b”), having 16 dust samples in total (Table S1, Supplementary Material). Meteorological parameters during sampling are presented in Table S2. In the study undertaken by Tošić et al. (2017) seasonal prevailing surface winds were analyzed in the territory of Northern Serbia (including Novi Sad) using observational data from 12 meteorological stations over several decades. It was found that the prevailing winds have northwest (NW) and southeast (SE) directions during spring in Northern Serbia, while NW winds prevailed in summer, and SE winds in autumn and winter.

2.2. Chemical analysis

The method for determination of HEs content in street dust samples was reported in our previous study (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2010). Detailed description of sample preparation and instrumental analysis is given in Text SI-1 of the Supplementary Material. In order to evaluate the accuracy of the method, recovery experiments were carried out on dust samples. Two levels (a and b) of fortification were selected. The levels were chosen to cover the respective limits of quantification of each HE (a) and the

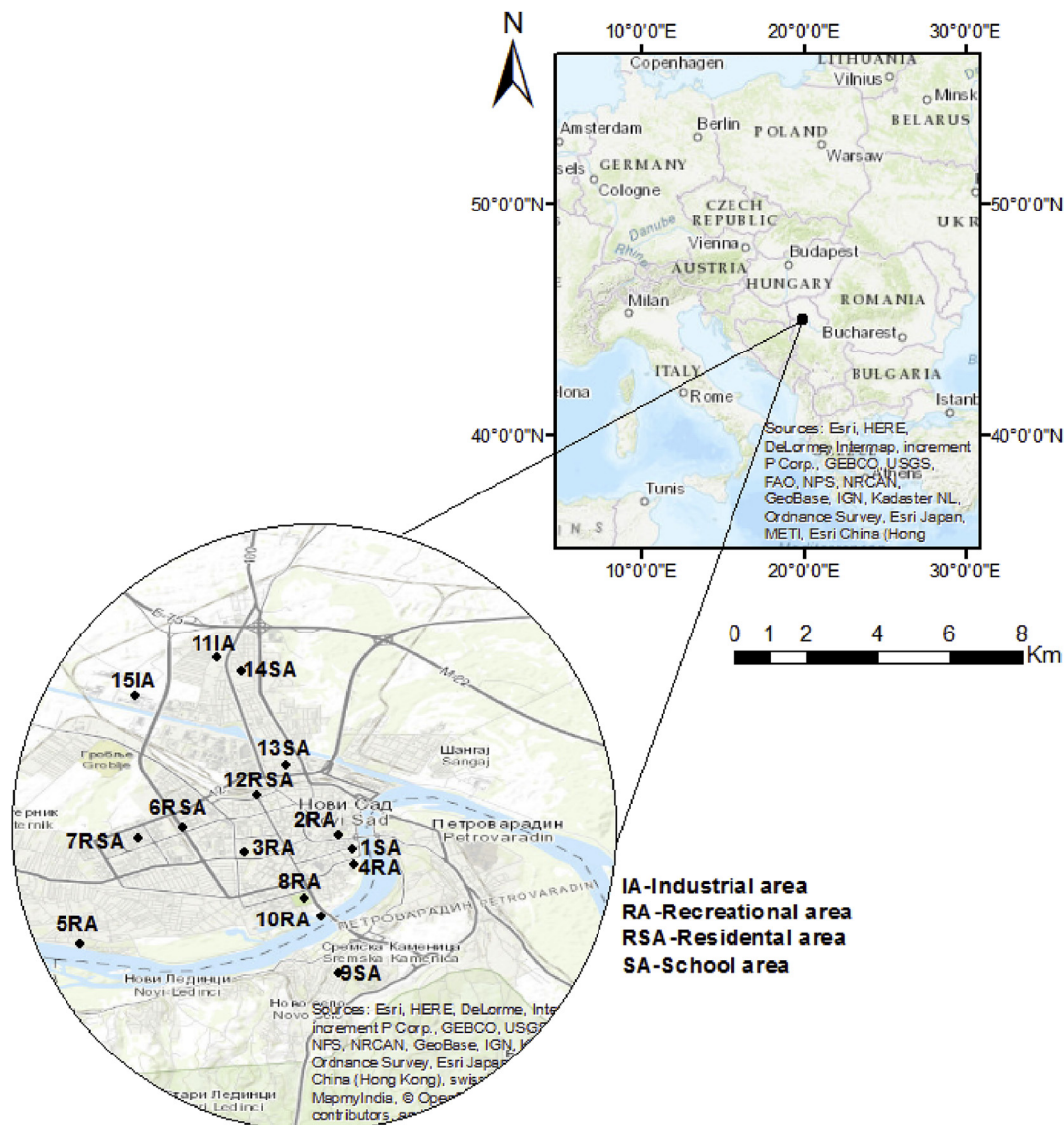


Fig. 1. Map of Novi Sad with sampling locations and its reference numbers.

levels that were commonly found in naturally contaminated samples (b). The description of method validation and the obtained results for limits of detection (LOD), limits of quantification (LOQ), recovery, repeatability and, fortification levels are given in Text SV-1 and Table S3 of the Supplementary Material, respectively.

2.3. Pollution assessment

The geoaccumulation index (I_{geo}) originally defined by Müller (1969) is widely used to study the level of element enrichment in soils, sediments, and dust (Zhu et al., 2013; Li et al., 2017a). Moreover, the potential risk index (RI) proposed by Hakanson (1980) was also calculated to have a clear picture of the pollution status of HEs in dust samples (Saeedi et al., 2012; Soltani et al., 2015). The details regarding I_{geo} and RI calculations and classifications criteria could be found in the Text SII-1 of the Supplementary Material.

Briefly, the risk classification criteria proposed by Hakanson (1980) is based on eight parameters (PCB, Hg, Cd, As, Pb, Cu, Cr, and Zn); three of them PCBs, Hg, and Zn were not determined in this study. Co and Ni, which are not included in Hakanson research,

were used in RI classification criteria as they are commonly used in many studies in respect to pollution risk assessment. Therefore, the original Hakanson RI criteria were modified in order to reduce the number and types of substances. Thus, Hakanson RI classification criteria were adjusted taking into consideration only HEs which were determined in carried investigation as it is commonly done in studies of Zhang et al. (2014) and Saeedi et al. (2014). Based on the reference values of these elements, the adjusted evaluation criteria for the ecological risk index RI were: $RI < 62$ low risk, $62 \leq RI < 124$ moderate risk; $124 \leq RI < 248$ considerable risk, and $RI \geq 248$ very high risk. However, according to the suggestions from Zhang et al. (2014) and Saeedi et al. (2014), modified RI (mRI) should also be calculated to resolve the lack of exact agreement between the numbers of contaminants that need to be included in RI classification. The equation for mRI is given in Text SII-1 of the Supplementary Material.

2.4. Health assessment

Non-carcinogenic risks of street dust contaminated with HEs

were calculated for adults and children. The necessary data used for health risk assessment were taken from the Exposure Factors Handbook (USEPA, 1989, 1997, 2001, 2003, 2008, 2011) and are given in the Supplementary Material (Table S4). The average daily doses (ADIs) were calculated by the formulas given in the Text SIII-1 (Supplementary Material). The doses calculated for each element and exposure pathway are subsequently divided by the corresponding reference dose (RfD, Table S5) to yield a hazard quotient (HQ). The hazard index (HI) is calculated as the sum of the individual HQ values (ingestion, inhalation and dermal) for each element. If $HI \leq 1$, adverse health effects are rarely experienced, whereas there are the potential non-carcinogenic health effects when $HI > 1$. Equations used for evaluating HI and HQ for soils were applied for calculating HI and HQ in dust samples and are given in the Supplementary Material (Text SIII-1).

2.5. Statistical analysis

Statistical analysis, explained in detail in Text SIV-1 (Supplementary Material), was performed by DEL 13.2 Statistica (Tulsa, Oklahoma, USA). Paired t-test, one-way ANOVA, Pearson's correlation coefficient analysis, principal component analysis (PCA), and cluster analysis (CA) were used to evaluate the relationship among HEs in street dust samples and to identify their possible sources. In order to describe the spatial distribution of the studied elements geochemical maps were applied by using ArcGIS 10.5 software (ESRI, Redlands, CA, USA) and method of the Inverse Distance Weighted (IDW) interpolation with a power of 10. Detailed description was given in Škrbić et al. (2017).

3. Results

3.1. Performance of the analytical procedure

The obtained recoveries were within the range from 72% (As, level a) to 118% (Co, level b). There was no statistically significant difference (t-paired test) between recoveries values obtained for both fortification levels for all studied HEs. As a result, the determined concentrations of heavy elements in dust samples were corrected for average value of recoveries obtained for two fortification levels.

3.2. Heavy elements content

The annual average concentrations of 60 dust samples of As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, and Pb from the whole study area were 4.92 mg/kg, 0.470 mg/kg, 6.01 mg/kg, 36.1 mg/kg, 50.1 mg/kg, 21.0 mg/kg, and 66.5 mg/kg, respectively. Descriptive statistics of HE concentrations in street dust for functional areas are summarized in Table S6 (Supplementary Material). Pb was found to be present in the highest concentration when compared to other elements. The dominance of Pb (35.9% of the total investigated HEs) and Cu (27.0%) in dust samples clearly demonstrates its anthropogenic origin like vehicular emissions, lubricant oil, brake wear, tyre wear, and suspension of dust (Liu et al., 2014). Skewness values were all positive and in the range from 0.681 (Cd) to 3.80 (Co) for all studied HEs, showing that median concentrations were lower than their mean concentrations (Table S6), which implies presence of outliers. The skewness values for Co, Cr, Cu, and As were all higher than three, indicating the existence of highly contaminated hotspots, while the high coefficient of variation (CV) for Cr (150%), Pb (147%), Co (144%), As (143%), and Cu (137%) shows a high inhomogeneity of elements in dust from the studied areas (Table S6).

Because there is no data available for heavy element content in dust from the studied areas, soil background values for Vojvodina

soil obtained by analyzing 1600 soil samples with different physico-chemical properties including soil samples in vicinity of Novi Sad (Ubavić et al., 1993) were used to compare and evaluate elements contamination of dust samples (Table S6). It is important to mention that results published by Ubavić et al. (1993) are obtained before the NATO intervention in 1999, which caused impact on environmental pollution. The same procedure was already applied in the previously published studies regarding the determination of HEs in urban street dust (Ordóñez et al., 2015; Soltani et al., 2015; Tang et al., 2017).

The mean concentrations of all studied elements exceeded the corresponding soil background levels for Vojvodina soil samples except for Cd. Concentrations of Cr, Cu, Ni, and Pb were particularly high, and were approximately 14, 5.6, 4.6, and 4.5 times higher than the corresponding background values of Vojvodina soil samples. This indicated that the above mentioned elements may be derived from anthropogenic sources. Additionally, due to the lack of data regarding presence of heavy elements in urban dust in the investigated areas, the results were also compared with the data reported for soil samples (Škrbić and Čupić, 2005; Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2013; Mihailović et al., 2015). Cr and Cu determined in street dust showed the maximum average concentrations in comparison to studies undertaken for soil samples, while in the study of Mihailović et al. (2015) Pb, As, and Ni showed highest average concentrations. In the study undertaken by Škrbić and Čupić (2005) the observed concentrations of HEs were all lower than in other studies except for Cu. Even though the concentrations of HEs reported by Škrbić and Čupić (2005) were the lowest in comparison with the other studies, these results were not used as background concentrations as they were obtained by analyzing seven HEs (Pb, As, Cd, Cu, Fe, Zn, and Mn) in only six composite soil samples, among which only four were the same as in this study (Pb, As, Cd, and Cu).

Additionally, HE concentrations in street dust from Novi Sad were compared with the literature published data for other cities around the world and were summarized in Table S7. In general, concentrations of all targeted elements in street dust of Novi Sad were relatively low in comparison with other urban areas except for Pb in Ottawa (Rasmussen et al., 2001) and Birmingham (Charlesworth et al., 2003), Ni in Ottawa, and Cd in Kavala (Christoforidis and Stamatis, 2009) and Ottawa (Rasmussen et al., 2001) which were quantified in higher concentrations in street dust of Novi Sad.

3.3. Seasonal variations

Seasonal trends of studied HEs concentrations are given in Fig. 2. The mean concentrations of HEs were found to be higher in winter for Pb, As, Co, and Cu than in summer. The increased concentration

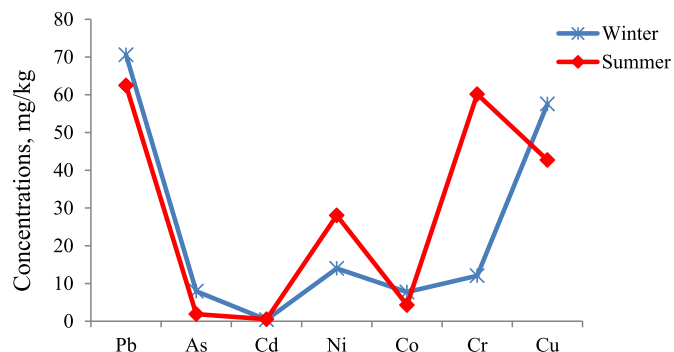


Fig. 2. Seasonal distributions of HE concentration.

of the mentioned elements in the winter could be attributed to vehicle emissions, corrosion of alloys used in vehicle components, thermal power plant, domestic heating, and coal combustion sources in the studied areas which is in accordance with the results obtained by Khare and Baruah (2010). Conversely, an apparent seasonal variation was found for Ni and Cr, showing higher concentrations during the summer. This could be associated with transportation and industrial activities causing the elevated concentrations of those elements in summer. Namely, traffic during summer is busier because of the numerous cultural activities, tourism and the mill industry. One of the most important cultural events during summer is the EXIT music festival, during which more than 300000 visitors come to Novi Sad. This means that the traffic is much busier than usual. Tourism affects higher concentrations of the above mentioned elements as the main motorway connecting north Europe, Greece and other tourist destinations is located near Novi Sad. Industrial activities, such as the mill industry are more pronounced during summer after the harvest of wheat. During this period a number of heavy vehicles and tractors pass through Novi Sad in order to reach silos. However, the results of the paired t-test indicated that there was no significant difference in the concentrations of HEs between summer and winter.

3.4. Spatial variations

During the decision making process, it is important to include all functional areas in order to obtain the real picture of spatial variation of HE contents and to identify hotspots with high element concentrations (Škrbić et al., 2017). Thus, the HE concentrations in urban street dust samples from different functional areas in Novi Sad are shown in Fig. 3, while the statistical parameters are presented in Table S6 (Supplementary Material). The results were given as the mean value for winter and summer. The concentrations of all elements (except Cd) in SA, RA, RSA and IA were higher than background values for Vojvodina soil, indicating that the elements in urban street dust samples might be derived from anthropogenic emission, although Cd could be also a natural origin in urban street dust samples (Wei et al., 2015). Functional areas could be classified in following order according to their determined maximum concentration: IA > RA > RSA > SA. Additionally, the differences in levels of HE among four functional areas were investigated by using one-way ANOVA. ANOVA indicated that there were no significant differences ($p < 0.05$) observed between the four functional areas.

Comparison of the results with those found in literature for the HEs in dust samples from different functional areas is presented in Table S8. The investigated dust samples from Novi Sad areas

showed lower concentrations for all studied elements in residential, recreational, and school areas (except for Ni in comparison with the data reported by Li et al. (2017a, b) for the school area). Contrary to the mentioned functional areas, concentrations of Pb and As found in this study were higher in the industrial urban areas than in the industrial ones reported by Li et al. (2017a, b) and Tang et al. (2017). Therefore, the results for the industrial zone demonstrated that small cities, such as Novi Sad, can be more polluted than multimillion towns when HEs are in question.

Spatial distribution of the pollutants in urban areas largely depends on the impact of current and past industrial activities as well as traffic movements (Ordóñez et al., 2015). As industrial activities were drastically decreased after NATO bombardment in 1999, the obtained elevated concentrations of the HEs could be influenced by traffic and other anthropogenic sources such as space heating, open burning, coal burning, and biomass burning in the close vicinity to the city.

Interpolation method of mapping as a part of Geographic Information System technology in combination with multivariate methods are powerful analysis tools that have been used in numerous studies for determining spatial distribution and behaviour of pollutants in urban areas (Guo et al., 2014; Soltani et al., 2015; Wang et al., 2016). Variations of mean concentrations of HE at each sampling location are presented in Fig. 4 in order to demonstrate spatial variations of each HE concentration on investigated areas. The levels of total HE concentrations are marked with different colours from green (lower) to red (higher).

As it can be seen, concentrations of Pb, Cr, and Cu in the studied area follow almost the same patterns. The highest concentrations of these elements have been detected at location 3 (169 mg/kg; 48.3 mg/kg; 108 mg/kg for Pb, Cr, and Cu, respectively) green area of recreational zone surrounded by heavy traffic and numerous parking places in close vicinity and at location 15 (270 mg/kg; 122 mg/kg; 106 mg/kg for Pb, Cr, and Cu, respectively) from the industrial zone. The lowest concentrations of the mentioned HEs were found at locations 4, 5, and 10 i.e. recreation zone. Moreover, distributions of Pb, Cr and Cu could be associated with anthropogenic source related to traffic activities. Distribution of As, Cd and Ni, suggests that their distribution pattern could be influenced by natural origin such as parent material (sandy alluvial deposit) (Mihailović et al., 2015) weathering of parent materials, and crustal materials. Additionally, the spatial map of Co shows no systematic trend in comparison to the other HEs spatial distribution. The lowest and the highest concentrations at location 12 and 14, respectively, with heavy traffic could be attributed to both natural and anthropogenic sources.

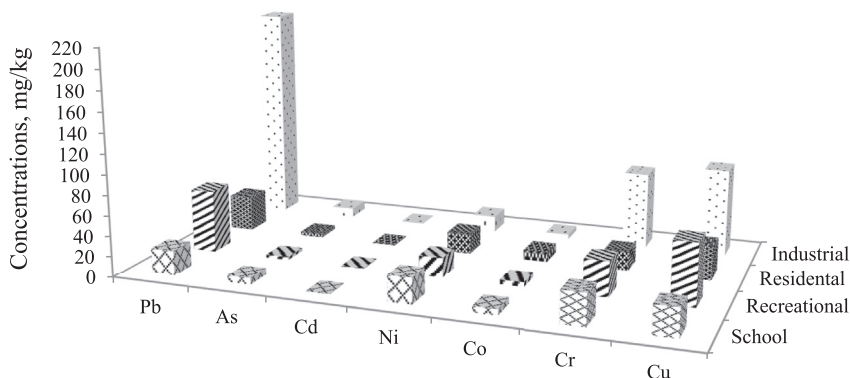


Fig. 3. Mean concentrations of HEs in urban dust samples from different functional areas.

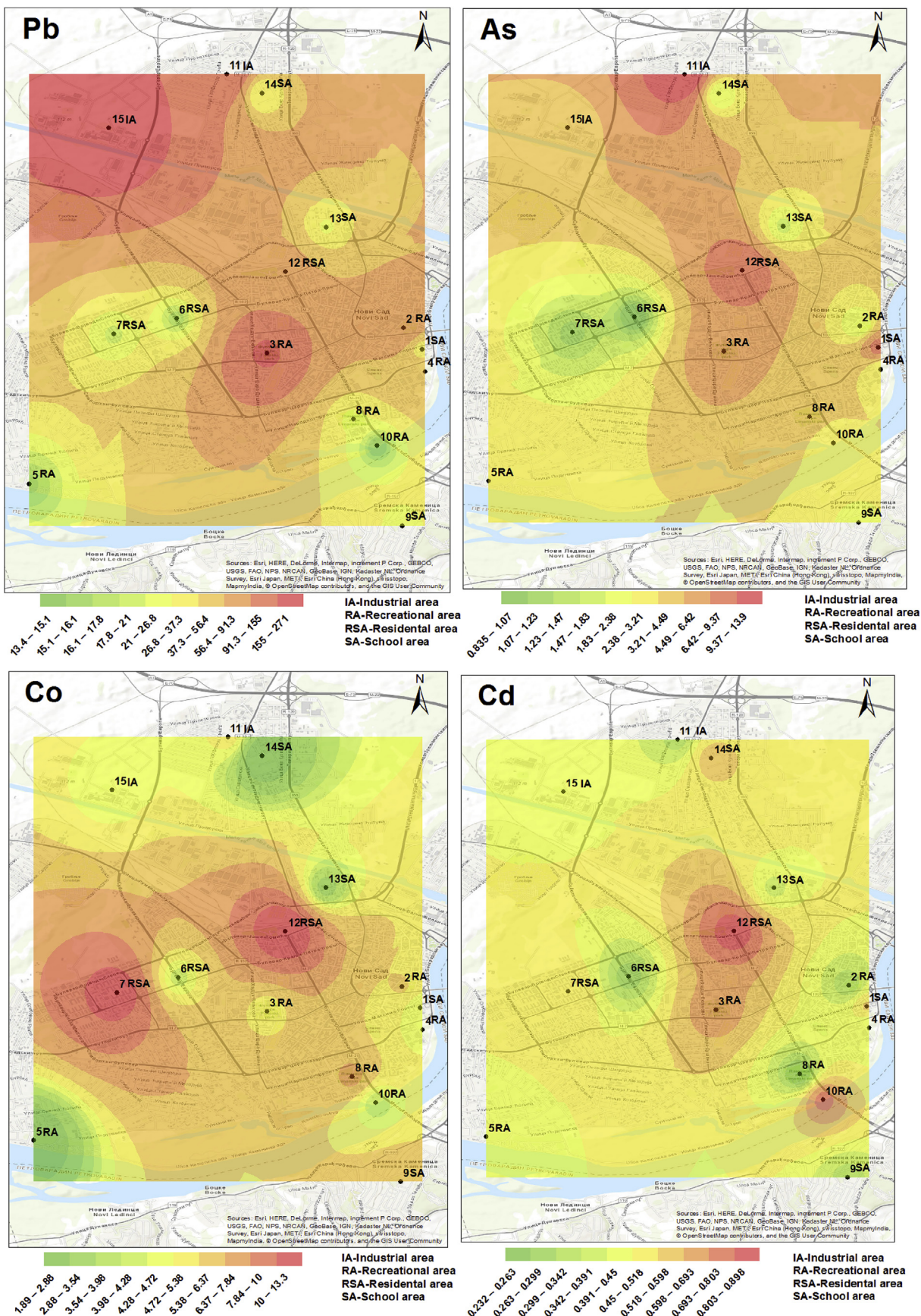


Fig. 4. Spatial distribution of studied HEs (mean values) (mg/kg) in dust samples from Novi Sad.

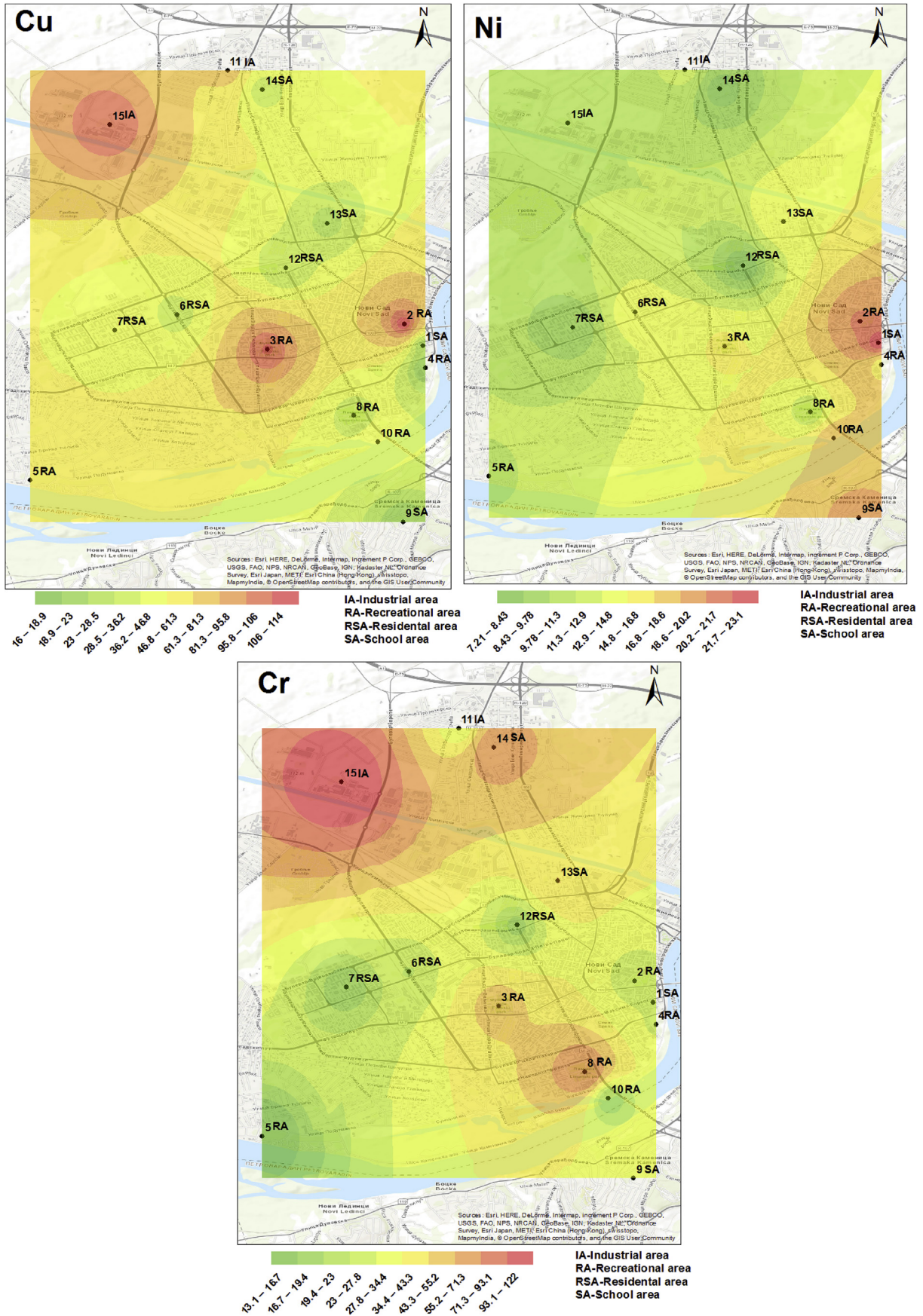


Fig. 4. (continued).

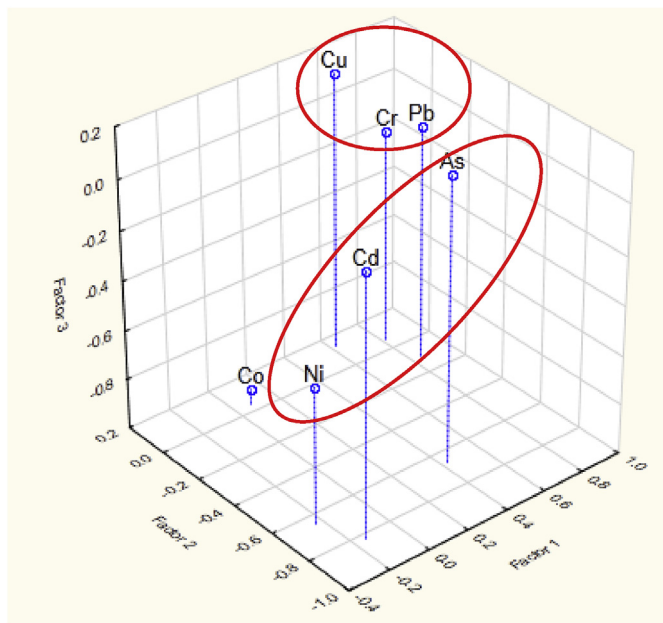


Fig. 5. Loading plots of PCA for HEs in the dust samples from Novi Sad.

3.5. Source analysis

Pearson's correlation coefficient was applied for the investigation of inter-element relationships, Table S9. The average annual concentrations were used for correlation analysis as the t - test showed that there were no statistical differences between seasons. According to the calculated values of Pearson's correlation significant relationships ($p < 0.05$) were found for Pb and Cr ($r = 0.564$), Pb and Cu ($r = 0.404$), and Ni, and Cd ($r = 0.396$) (Table S9). Correlations among HEs concentrations showed that correlated elements might have close contamination levels or could have common sources.

For further characterization of element pollution and source identification, PCA was used following the procedure reported by Škrbić and Đurišić-Mladenović (2010) and Dragović et al. (2008). The loading plot of PCA is shown in Fig. 5. The results revealed that

there were three eigenvalues higher than 1.00, which explains 68.0% of the total variance (Table S10). Loading values ≥ 0.60 are bolded throughout Table S10 as they represent how well the elements and the new variables correlate (Li et al., 2017a; Keshavarzi et al., 2015).

The PC1 explains 29.1% of the total variance. It includes significant loadings for Pb, Cr, and Cu with loading values of 0.843, 0.815, and 0.623, respectively. Results obtained by applying PCA are consistent with those obtained by Pearson's correlation analysis ($p < 0.05$) and with the results of IDW, Fig. 4. Chromium, copper and lead accumulation is commonly associated with anthropogenic activities, such as vehicular materials and brakes (Yildirim and Tokaloglu, 2016), and through vehicle exhaust emissions (Ali et al., 2017).

In the loading plot (Fig. 5) PC2 explains 23.2% of the total variance, Ni, As, and Cd formed a group with loading values of 0.651, 0.668, and 0.826, negatively correlated, respectively. As Pearson's correlation was used as additional confirmation for source identification of elements, correlation between Cd and Ni was significant, confirming their similar origin probably natural. As had no correlation with Cd and Ni although these three elements formed the same group in the PC2. PC3 explains 15.7% of the total variances with loading value of 0.938 for Co, suggesting that this element was not grouped with the first group with elements that have an anthropogenic source neither in the second group with elements which have natural origin. The probable source of Co is mix of anthropogenic activities and natural processes. This was one more confirmation of the results obtained by IDW method.

Furthermore, biplot graph was used for the graphical presentation of PCA results (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2010) (Fig. 6). HEs loading and sampling locations were scaled in the interval from -1 to 1 . The construction of biplot was carried out according to Škrbić and Đurišić-Mladenović (2010). As it can be seen, Pb, Cr, and Cu influenced samples no. 15a and 15b taken from the industrial zone. Ni and Cd contents correlated closely among each other (Fig. 6). Sample locations 1a, 12a, 12b, and 14b formed the group with Ni and Cd. The biplot also gave insight into locations at which simultaneous presence of different elements was observed in extreme values (highest or lowest concentrations). For example by analysing biplot along the PC1 at the locations 15a and 15b, Pb and Cr were found at highest concentrations, while at the location 7b

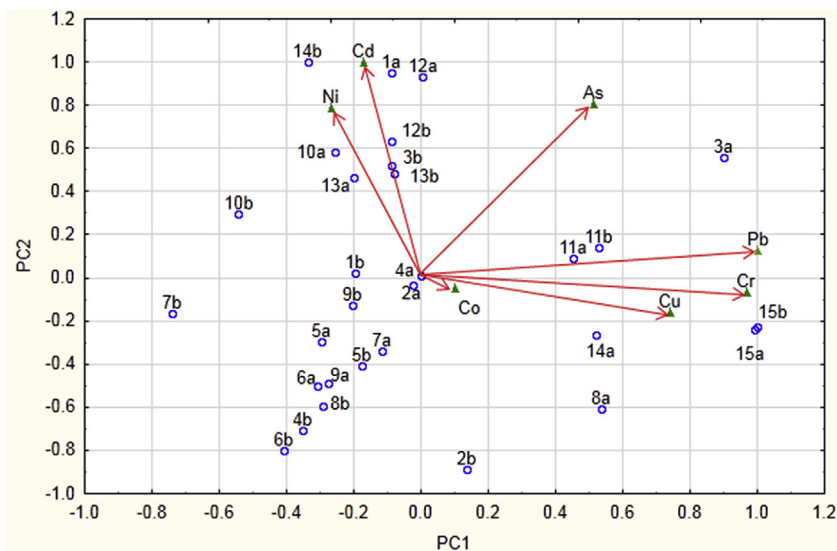


Fig. 6. Biplot showing the results of PCA: PC1 vs. PC2.

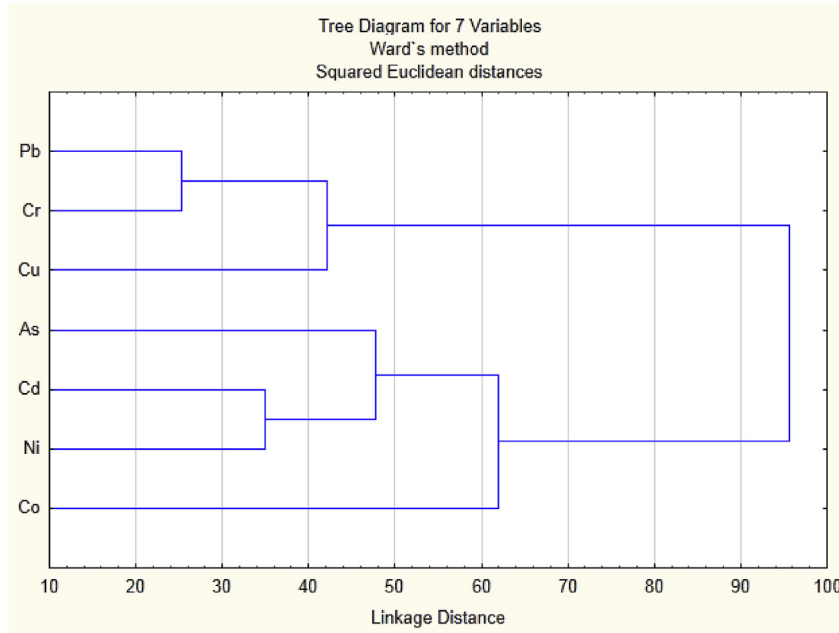


Fig. 7. Dendrogram for HEs in dust samples from Novi Sad obtained by Ward's hierarchical clustering method.

the above mentioned elements had the lowest concentrations in comparison with other sampling sites. Conversely, by analysing biplot along the PC2 at the locations 1a, 12a, 12b and 14b, Cd and Ni were found to be presented simultaneously in elevated concentrations. The results of biplot were in agreement with the results obtained by application of IDW.

The dendrogram of CA is shown in Fig. 7, suggesting three major groups. The first group consisted of Cr, Cu, and Pb implying a common source. Cd, Ni, and As formed the second group, while Co was isolated. Results obtained by applying CA were consistent with those obtained by Pearson's correlation analysis of HE contents and PCA.

3.6. Pollution indices

Comprehensive assessment of degree for dust pollution is

usually conducted by calculating pollution indices (Li et al., 2017a). Contamination levels of the investigated dust samples with the studied HEs were assessed by using I_{geo} , Er, RI and mRI. These indices are used worldwide to determine pollution levels of elements in soil and can also be used for pollution assessment of dust (Wei et al., 2015; Müller, 1969). The calculated I_{geo} values for studied HEs are presented in a Fig. 8. The rank order of the average I_{geo} value was as following: industrial $Cr > Pb > Cu > As > Ni > Co > Cd$; recreational $Cr > Cu > Ni > Pb > Co > As > Cd$; school $Cr > Ni > Co > Cu > As > Pb > Cd$; and residential $Cr > Co > Ni > Cu > Pb > As > Cd$.

The I_{geo} values for As, Cd, Ni and Co for different functional areas ranged from 0.28 to 0.80 (mean 0.51); from 0.14 to 0.22 (0.18); from 0.70 to 1.1 (0.90); and from 0.67 to 1.4 (0.91), respectively, which ranked dust samples, i.e. functional area, regarding the mean I_{geo} values as “unpolluted to moderately polluted”. The I_{geo} of lead and

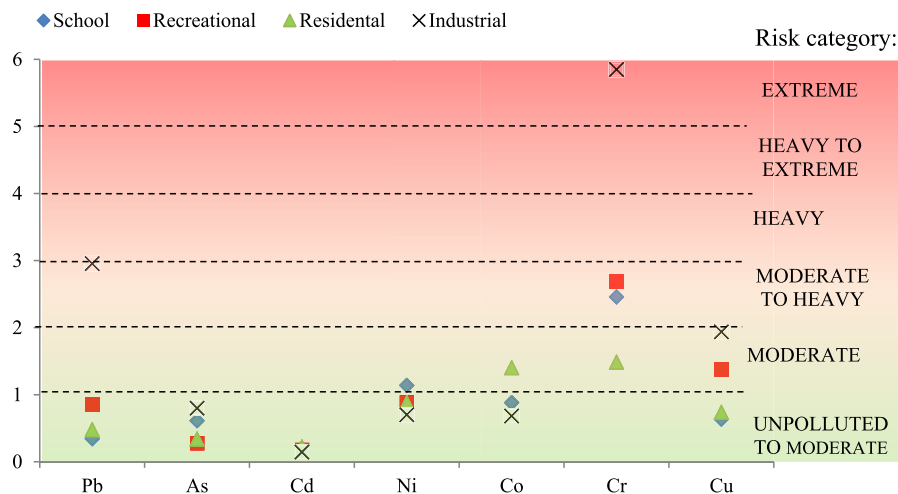


Fig. 8. Geoaccumulation index for HEs of dust samples from different functional areas.

Table 1
Potential eco risk assessment results of HE in dust samples.

Functional areas	Er							RI		mRI
	Pb	As	Cd	Ni	Co	Cr	Cu			
School	8.54	30.4	28.1	28.3	21.9	24.5	15.8	157	2.55	
Recreational	21.4	13.8	26.3	22.3	16.6	26.8	34.3	161	2.60	
Residential	11.9	16.9	33.1	22.1	34.9	14.8	18.4	152	2.45	
Industrial	73.5	39.8	21.7	124	17.1	58.3	48.2	383	6.19	

cooper showed the range from 0.34 to 2.9 (1.2) and 0.64 to 1.9 (1.2) that classified these elements regarding the mean I_{geo} as “moderately polluted”. The I_{geo} for chromium was in the range from 1.5 to 5.8 (3.1) indicating “moderately to heavily polluted” level regarding the mean I_{geo} .

When the functional areas are taken into consideration, the I_{geo} values for Ni (school), Co and Cr (residential), Cu (recreational and industrial) classified these areas as “moderately polluted”. The I_{geo} values of Pb (industrial) and Cr (school and recreational) indicated “moderate to heavily polluted” areas. Cr found in the industrial area showed extremely high value for I_{geo} which classified this functional area as “extremely polluted”. All other functional areas regarding I_{geo} values are classified as “unpolluted to moderately polluted”.

The results of the potential pollution index (Er), risk index (RI), and modified risk index (mRI) for investigated functional areas are given in Table 1. The highest Er values were obtained in the industrial area and decrease in the following order: Ni (124), Pb (73.5), Cr (58.3), Cu (48.2), As (39.8), except for Co (34.9) and Cd (33.1), which had the highest Er in the residential area. Spatially, Er values of As, Cd, and Co at each sampling location classified as low risk, while Er of Pb, Cr, and Cu in industrial area indicated moderate risk and Er of Ni in the industrial area classified as considerable risk. Moreover, the RI values for functional areas decrease in the following order: industrial > recreational > school > residential. RI values indicated considerable risk for school, recreational and residential areas, while very high risk was estimated for the industrial area. Additionally, Er and RI were calculated and discussed by using different background values, Table S11 Supplementary Material.

According to evaluated mRI functional areas were classified into the same categories as they had been classified when using RI. Thus, both methodologies for estimating potential risk index can be used equally implying the same conclusion. Namely, in scientific literature there are many studies regarding the estimation of potential risk index which use classification criteria recommended by Hakason (Ordóñez et al., 2015; Soltani et al., 2015; Tang et al., 2017). But, the number of substances under consideration is often different from study to study and also is different from the substances considered in Hakason's research. Consequently, classification criteria have not been used in the appropriate way. In order to overcome this misunderstanding in implementation of Hakason approach, RI classification criteria should be additionally modified taking into consideration only substances which are determined in the given study.

3.7. Health risk assessment

Results obtained for non-carcinogenic human health risk exposure to studied HEs are given in Table S12. In the case of hazard quotients (HQs) calculated for the three main pathways, no significant health risks for adult and children were found in all studied functional areas indicating non-cancerous hazard due to dust exposure. HQs values for children in each area were approximately 2.3 times higher than those for adults. The main exposure route for

children appears to be ingestion, followed by dermal contact and inhalation, while for adult's dermal contact is the main exposure route followed by ingestion and inhalation.

The values of HQ_{derm} , HQ_{ing} , and HQ_{inh} are below the target value, which indicates no adverse non-carcinogenic risk.

Estimated HI values for four functional areas were all within the safe level (lower than the target value of 1), suggesting no non-carcinogenic risks for children and adult. HI values were ranged between $3.81E-04$ (for Co, in recreational area) and $7.85E-01$ (for Pb in industrial area). The decreasing order of HI was $Cr > Pb > Cd > As > Cu > Ni > Co$ for both children and adults. The rank order of HI values for functional areas for children was: industrial > school > recreational > residential; while for adults it was industrial > recreational > school > residential. The highest HI values for children were obtained in industrial functional area for Cr, Cu, Pb, while As, Cd and Co showed the highest HI values in the residential area and Ni in the school area. Health risk values were 2.36–8.51 times higher for children when compared to adults which indicated that children are more vulnerable due to trace elements exposure (Ali et al., 2017).

4. Conclusions

The concentrations of As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb found in dust samples from studied functional areas were higher than soil background values, indicating anthropogenic activities as the dominant pollution source. The results of the paired t-test indicated that there was no significant difference in concentrations of HEs between summer and winter. Obtained concentrations were lower to those reported in literature for other cities where dust samples were investigated. The highest concentrations of Pb, Cu and Cr were found in the industrial area of city of Novi Sad. IDW, PCA and CA showed anthropogenic source of Pb, Cr and Cu, natural source for Ni, Cd and As and mixed sources of Co. Pollution levels of the investigated elements regarding I_{geo} , Er and RI ranged from low to extreme. The HQ values for non-carcinogenic risk follows the trend $HQ_{inh} < HQ_{dermal} < HQ_{ing}$. Overall no significant potential health risks were found as all of the HQ values were <1 in all cases, however the non-carcinogenic risk was found to be higher for children when compared to adults. The HI values for all the elements were below the safe level indicating no potential health risks for inhabitants of Novi Sad.

Acknowledgement

The data presented here were obtained within the project no. 172050 supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.124>.

References

- Ali, M.U., Liu, G., Yousaf, B., Abbas, Q., Ullah, H., Munir, M.A.M., Fu, B., 2017. Pollution characteristics and human health risks of potentially (eco) toxic elements (PTEs) in road dust from metropolitan area of Hefei, China. *Chemosphere* 181, 111–121.
- Basarić, V., Vujičić, A., Mitrović Simić, J., Bogdanović, V., Saulić, N., 2016. Gender and age differences in the travel behavior—a Novi Sad case study. *Transport. Res. Procedia* 14, 4324–4333.
- Charlesworth, S., Everett, M., McCarthy, R., Ordóñez, A., De Miguel, E., 2003. A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in large and small urban areas: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. *Environ. Int.* 29, 563–573.

- Christoforidis, A., Stamatis, N., 2009. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geo-derma* 151, 257–263.
- Dragović, S., Mihailović, N., Gajić, B., 2008. Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* 72, 491–495.
- Guo, J., Zhou, J., Hu, B., Meng, W., Wang, Z., 2014. Health risk assessment on heavy metals in dust of urban parks in Tianjin. *Chin. J. Ecol.* 33, 415–420.
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975–1001.
- Jaegger Franco, C.F., de Resende, M.F., de Almeida Furtado, L., Brasil, T.F., Eberlin, M.N., Netto, A.P., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Rio de Janeiro and Niterói, Brazil: particle size distribution, sources and cancer risk assessment. *Sci. Total Environ.* 599–600, 305–311.
- Keshavarzi, B., Tazarvi, Z., Rajabzadeh, M., Najmeddin, A., 2015. Chemical speciation, human health risk assessment and pollution level of selected heavy metals in urban street dust of Shiraz. *Iran. Atmos. Environ.* 119, 1–10.
- Khare, P., Baruah, B.P., 2010. Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using multivariate analysis at the suburban site of North-East India. *Atmos. Res.* 98, 148–162.
- Klees, M., Hombrecher, K., Gladtko, D., 2017. Polychlorinated biphenyls in the surrounding of an e-waste recycling facility in North-Rhine Westphalia: levels in plants and dusts, spatial distribution, homologue pattern and source identification using the combination of plants and wind direction data. *Sci. Total Environ.* 603–604, 606–615.
- Larsson, K., Lindh, C.H., Jönsson, B.A.G., Giovanoulis, G., Bibi, M., Bottai, M., Bergström, A., Berglund, M., 2017. Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure. *Environ. Int.* 102, 114–124.
- Li, H.-H., Chen, L.-J., Yu, L., Guo, Z.-B., Shan, C.-Q., Lin, J.-Q., Gu, Y.-G., Yang, Z.-B., Yang, Y.-X., Shao, J.-R., Zhu, X.-M., Cheng, Z., 2017a. Pollution characteristics and risk assessment of human exposure to oral bioaccessibility of heavy metals via urban street dusts from different functional areas in Chengdu, China. *Sci. Total Environ.* 586, 1076–1084.
- Li, Y., Song, N., Yu, Y., Yang, Z., Shen, Z., 2017b. Characteristics of PAHs in street dust of Beijing and the annual wash-off load using an improved load calculation method. *Sci. Total Environ.* 581–582, 328–336.
- Liu, E., Yan, T., Birch, G., Zhu, Y., 2014. Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of China. *Sci. Total Environ.* 476–477, 522–531.
- Mihailović, A., Budinski-Petković, Lj., Popov, S., Ninkov, J., Vasin, J., Ralević, N.M., Vučinić Vasić, M., 2015. Spatial distribution of metals in urban soil of Novi Sad, Serbia: GIS based approach. *J. Geochem. Explor.* 150, 104–114.
- Milošević, D., Đorđević, J., 2015. Work zones of Novi Sad (Vojvodina, Serbia) with examples of industrial transformation. *Geogr. Pannon* 19, 31–41.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river. *Geol. J.* 2, 108–118.
- Okorie, A., Entwistle, J., Dean, J.R., 2012. Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing. *Chemosphere* 86, 460–467.
- Ordóñez, A., Álvarez, R., De Miguel, E., Charlesworth, S., 2015. Spatial and temporal variations of trace element distribution in soils and street dust of an industrial town in NW Spain: 15 years of study. *Sci. Total Environ.* 524–525, 93–103.
- Rasmussen, P.E., Subramanian, S.K., Jessiman, B.J., 2001. A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa. *Canada. Sci. Total Environ.* 267, 125–140.
- Rout, T.K., Ebhin Mastro, R., Padhy, P.K., Ram, L.C., George, J., Joshi, G., 2015. Heavy metals in dusts from commercial and residential areas of Jharia coal mining town. *Environ. Earth Sci.* 73, 347–359.
- Saeedi, M., Li, L.Y., Salmanzadeh, M., 2012. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. *J. Hazard Mater.* 227–228, 9–17.
- Saeedi, M., Salmanzadeh, M., Jamshidi-Zanjani, A., Li, L.Y., 2014. Letter to the editor. *J. Hazard Mater.* 279, 389–391.
- Škrbić, B., Čupić, S., 2005. Trace metal distribution in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River. *J. Environ. Sci. Health A* 39, 1547–1558.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2010. Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide. *Chemosphere* 80, 1360–1369.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2013. Distribution of heavy elements in urban and rural surface soils: the Novi Sad city and the surrounding settlements, Serbia. *Environ. Monit. Assess.* 185, 457–471.
- Škrbić, B., Marinković, V., Antić, I., Petrović Gegić, A., 2017. Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 181, 101–110.
- Škrbić, B., Yaqin, J., Đurišić –Mladenović, N., Zhao, J., 2016. Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure. *J. Hazard Mater.* 312, 272–279.
- Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Tavakol, T., Lahijanzadeh, A.R., Jaafarzadeh, N., Kermani, M., 2015. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Isfahan metropolis. *Iran. Sci. Total Environ.* 505, 712–723.
- Tang, Z., Chaia, M., Cheng, J., Jin, J., Yang, Y., Nie, Z., Huang, Q., Li, Y., 2017. Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coal-mining city in eastern China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 138, 83–91.
- Tošić, I., Gavrilov, M., Marković, S., Ruman, A., Putniković, S., 2017. Seasonal prevailing surface winds in Northern Serbia. *Theor. Appl. Climatol.* <https://doi.org/10.1007/s00704-017-2044-6>.
- Tran, T.M., Minh, T.B., Kumosani, T.A., Kannan, K., 2016. Occurrence of phthalate diesters (phthalates), p-hydroxybenzoic acid esters (parabens), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and their derivatives in indoor dust from Vietnam: implications for exposure. *Chemosphere* 144, 1553–1559.
- Ubavić, M., Bogdanović, D., Hadžić, V., 1993. Basic chemical properties of soil of the Vojvodina province and possibilities of their contamination with heavy metals. *Contemp. Agric.* 1, 47–51.
- United Nations, 2016. *The World's Cities in 2016*.
- USEPA, 1989. *Risk Assessment Guidance for Superfund. Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final*, vol. 1. United States Environmental Protection Agency, office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC (EPA/540/1-98/002).
- USEPA, 1997. *Exposure Factors Handbook*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC (EPA/600/P-95/002Fa).
- USEPA, 2001. *Risk Assessment Guidance for Superfund. Part a, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment*, 20460, vol. 3. United States Environmental Protection Agency, Office of emergency and remedial response, Washington, DC (EPA 540-R-02-002).
- USEPA, 2003. *Child-specific Exposure Factors Handbook (Interim Report)*, in N.C.F.E.A. Office of Research and Development, Washington Office, Washington, DC.
- USEPA, 2008. *Child-specific Exposure Factors Handbook in N.C.F.E.a. Office of Research and Development*, Washington office, Washington, DC.
- USEPA, 2011. *Screening Levels (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites*. U.S. Environmental Protection Agency.
- Wang, J., Li, S., Cui, X., Li, H., Qian, X., Wang, C., Suna, Y., 2016. Bioaccessibility, sources and health risk assessment of trace metals in urban park dust in Nanjing, Southeast China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 128, 161–170.
- Wang, W., Wub, F., Zheng, J., Wong, M.H., 2013. Risk assessments of PAHs and Hg exposure via settled house dust and street dust, linking with their correlations in human hair. *J. Hazard Mater.* 263, 627–637.
- Wei, X., Gao, B., Wang, P., Zhou, H., Lu, J., 2015. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in street dusts from different functional areas in Beijing, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 12, 186–192.
- Yildirim, G., Tokaloglu, S., 2016. Heavy metal speciation in various grain sizes of industrially contaminated street dust using multivariate statistical analysis. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 124, 369–376.
- Zhang, J., Deng, H., Wang, D., Chen, Z., Xu, S., 2013. Toxic heavy metal contamination and risk assessment of street dust in small towns of Shanghai suburban area, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 323–332.
- Zhang, J., Kaeseberg, T., Krebs, P., Hua, P., 2014. Letter to the editor. *J. Hazard Mater.* 273, 124–126.
- Zhu, Z., Sun, G., Bi, X., Li, Z., Yu, G., 2013. Identification of trace metal pollution in urban dust from kindergartens using magnetic, geochemical and lead isotopic analyses. *Atmos. Environ.* 77, 9–15.

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Тешки елементи и новооткривена органска загађујућа једињења у изабраним матриксама животне средине и процена ризика
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске студије
1. Опис података
<p><i>1.1 Врста студије</i></p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p>Докторска дисертација</p> <p>1.2 Врсте података <u>а) квантитативни</u> <u>б) квалитативни</u></p> <p>1.3. Начин прикупљања података а) анкете, упитници, тестови б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи в) генотипови: навести врсту г) административни подаци: навести врсту д) узорци ткива: навести врсту ђ) снимци, фотографије: навести врсту е) текст: Научна литература ж) мапа, навести врсту з) остало: Примена инструменталних анализа</p> <p>1.3 Формат података, употребљене скале, количина података</p> <p>1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке: а) Excel фајл, датотека .xlsx б) SPSS фајл, датотека .sta</p>

- c) PDF фајл, датотека **.pdf**
- d) Текст фајл, датотека **.docx**
- e) JPG фајл, датотека **.jpg .tif**
- f) Остало, датотека _____

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- a) број варијабли **Велик број**
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) **Велик број**

1.3.3. Поновљена мерења

- a) **да**
- б) **не**

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- a) временски размак између поновљених мера је **један час**
- б) варијабле које се више пута мере односе се на **концентрације једињења**
- в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као **прво мерење, друго мерење**

Напомене: _____

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

- a) **Да**
- б) **Не**

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

- a) експеримент, навести тип **Инструментална анализа**
- б) корелационо истраживање, навести тип _____
- ц) анализа текста, навести тип _____
- д) остало, навести шта **Процена еколошког ризика и ризика по здравље људи**

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

Атомски апсорпциони спектрометар са графитном киветом
Гасни хроматограф са сингл квадруполним масеним анализатором
Гасни хроматограф са трипл квадруполним масеним анализатором

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

- a) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да **Не**

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

- a) Колики је број недостајућих података? _____
- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да **Не**
- в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати
Квалитет података је контролисан применом добре лабораторијске праксе.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?
Унос података у матрицу проверен је од стране свих учесника у истраживањима.

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у **Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду.**

3.1.2. URL адреса <https://www.cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) **Да**

б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____

в) **Не**

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.
Образложење

3.2. Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? _____

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? _____

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да **Не**

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да **Не**

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да **Не**

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да **Не**

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да **Не**

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- а) Подаци нису у отвореном приступу
 - б) Подаци су анонимизирани
 - ц) Остало, навести шта
-
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

а) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима: _____

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Маја Буљовчић, majab@tf.uns.ac.rs