

PA 17737



UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
BEOGRAD

Dr. M. M. Vidović, dipl.ing.
Tehnološko-metalurški fakultet
BEOGRAD

Mr Milka M. Vidović, dipl.ing.
specijalista sanitarne hemije

**SADRŽAJ TEŠKIH METALA U HUMANOM
MATERIJALU KAO POSLEDICA
ZAGAĐENJA ŽIVOTNE SREDINE**
-DOKTORSKA DISERTACIJA -

BEOGRAD, 2001.

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
"СВЕТОЗАР МАРКОВИЋ" - БЕОГРАД
И. Бр. 120799

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF METALLURGY
BEOGRAD

Mr. Milka M. Vidović, dipl. ing.
specialista sanitarnog hemije

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF METALLURGY
BEOGRAD



BEOGRAD, 1981

Mentor:

Mila Laušević

Dr Mila Laušević, red.prof.
Tehnološko-metalurški fakultet
Beograd

Komisija:

Asim Sadibašić

1. Dr Asim Sadibašić, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet
Beograd

2. Dr Prvoslav Marjanović, red. prof.
University of the Wihwatersrand
Johannesburg, South Africa

Prvoslav Marjanović

Datum odbrane:

17. 12. 2002

Datum promocije:

.....

Doktorat nauka:

.....

Marku, Mariji i Milošu

Ova dobitna knjižica je urađena za Institut za medicinu i higijenu (Novi Sad) i
distribuirana je u skladu sa zakonom o knjizi.

Koristila su se rešenja da izdaju rukopisni materijal Prof. Dr. Miloš
Lukić na osnovu čija je pomoć knjižica je dobila, ali i rešenja koje su, najpre, na
donesene saradnje, p. n. dr. i p. n. dr.

Priprema su radila znanstvenici da se završavaju i drugi, uključujući i
Zorana Fojnica, naučnika Odeljenja za bakteriološki i parazitološki rad, Institut za
Leishmanioze (Novi Sad), Simona Karaman, na znanstvenom području za bakteriološki
rad, Institut za parazitološki rad, i drugi.

Veliki zahvali su dugogodišnjem direktoru Dr. Bogdanu Đukiću, koji je
uveličao i unapredio (Medicina) i ostale, uključujući i Dr. Janu Jovanović, koji
Institut za medicinu i higijenu, Novi Sad, i Sektora Čista država, Univerzitet u
Beogradu, daju i za pomoć u organizovanju ovog projekta, i za deljenje i davanje
materijala koji su im potrebni, i ostale, i za deljenje i davanje materijala koji su
im potrebni.

Ovakvu pomoć dobijamo da se završavaju Prof. Dr. Anđelko Salihović i Prof. Dr.
Pavle Marjanović za materijal koji su im potrebni, ali i ostali koji su im potrebni, ali
i ostali koji su im potrebni, p. n. dr. i p. n. dr.

Za razumevanje, simplicitet i sve ono što su im potrebni, i ostali koji su im
potrebni.

U Beogradu, oktobra 1968. godine.

Autor:
Dr. Marko, Mariji i Milošu
i ostali koji su im potrebni.

Marku, Mariji i Milošu

Ova doktorska teza je urađena na Institutu za medicinu rada u Novom Sadu i Institutu za nuklearne nauke u Vinči.

Koristim ovu priliku da izrazim zahvalnost svom mentoru Prof. Dr Mili Laušević na izvanrednoj pomoći koju mi je pružila oko obrade ove teze, dajući mi dragocene savete, podršku i pomoć.

Pričinjava mi veliko zadovoljstvo da se zahvalim dipl. ing. elektrotehnike Zoranu Potiću, načelniku dokumentaciono – kompjuterskog centra, Instituta za kardiovaskularne bolesti, Sremska Kamenica, na izvanrednoj pomoći pri statističkoj obradi podataka, brojnim diskusijama, savetima i podršci.

Veliku zahvalnost dugujem mojim kolegama Dr Bogunović Dušanu, specijalisti ginekologije i akušerstva (Medicinski centar, Kikinda), Mr Sudi Janu dipl. hem. (Institut za medicinu rada, Novi Sad) i Svetlani Čupić dipl.ing.tehn. (Laboratorija za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, Institut za nuklearne nauke, Vinča) na izvanrednoj pomoći pri prikupljanju uzoraka i pri izradi eksperimentalnog dela ove teze.

Osećam prijatnu dužnost da se zahvalim Prof. Dr Asimu Sadibašiću i Prof. Dr Prvoslavu Marjanoviću na svesrdnoj pomoći koju su mi pružili oko obrade ove teze, dajući mi korisne savete, podršku i pomoć.

Za razumevanje, strpljenje i sve ono što su mi pružili Hvala mojoj porodici.

U Beogradu, oktobra, 2001. godine.

*Autor:
Mr Milka M. Vidović dipl.ing.
specijalista sanitarne hemije*

SADRŽAJ TEŠKIH METALA U HUMANOM MATERIJALU KAO POSLEDICA ZAGAĐENJA ŽIVOTNE SREDINE

IZVOD

U disertaciji su prikazani rezultati dvogodišnjih istraživanja koncentracije teških metala kadmijuma, olova i cinka u uzorcima aerosedimenata, zemljišta, vode za navodnjavanje, vode za piće, stočne hrane, mleka i žita sa područja Kikinde i njene okoline i aerosedimenata sa područja Novog Sada. Da bi se procenilo kakav je uticaj ovih metala na ljudski organizam analizirani su uzorci humanog materijala (krvi pupčane vrpce, placenti i plodove vode) uzeti na Ginekološko-akušerskom odeljenju u Kikindi od porodilja koje su pre i za vreme trudnoće boravile na području Kikinde i Ginekološko-akušerskoj klinici u Novom Sadu od porodilja koje su pre i za vreme trudnoće boravile na području Novog Sada.

Trogodišnjom analizom aerosedimenata sa područja Kikinde utvrđeno je da je koncentracija kadmijuma imala trend opadanja, ali sa diskontinuitetom u emisiji ovog metala. Prosečne vrednosti koncentracije su bile više od maksimalno dozvoljenih koncentracija u 41-50% slučajeva. U Novom Sadu je bila ujednačena emisija ovog metala, sa prosečnim vrednostima koncentracije ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija. Prosečne vrednosti olova su imale tendenciju rasta u oba grada, s tim što su u Novom Sadu bile uvek više vrednosti. Koncentracije cinka su bile u trendu opadanja na području Kikinde, sa velikim diskontinuitetom u emisiji ovog metala, dok su na području Novog Sada ove koncentracije bile u porastu.

Istraživanjima u ovom periodu je utvrđeno da je smanjenje koncentracije kadmijuma u aerosedimentima sa područja Kikinde u vrednosti od 143%, prouzrokovalo smanjenje koncentracije kadmijuma u zemljištu za 30%, što je uticalo na smanjenje koncentracije kadmijuma u stočnoj hrani za 17%, i u mleku za 13%. Povećanje koncentracije olova u aerosedimentima sa područja Kikinde u vrednosti od 87% uticalo je na povećanje koncentracije olova u zemljištu za 25%, u stočnoj hrani za 4,8%, a u mleku za 11%. Smanjenje koncentracije cinka u aerosedimentima sa područja Kikinde u vrednosti od 58% prouzrokovalo je smanjenje cinka u zemljištu za 30%, u stočnoj hrani za 17%, i u mleku za 17%.

Posebna pažnja je posvećena analiziranju transporta metala na putu aerosedimenti-zemlja-stočna hrana-mleko. Zaključeno je da aerosedimenti direktno utiču na koncentraciju teških metala u zemljištu, a preko zemljišta i na lanac ishrane. Procenti smanjenja, odnosno povećanja u ovom lancu, za kadmijum i cink su slični ali postoje razlike za olovo na putu stočna hrana-mleko. Utvrđeno je da je u periodu 96-97 god. procenat povećanja koncentracije olova u zemljištu bio manji od procenta povećanja u aerosedimentima, a najmanji u stočnoj hrani, što je verovatno posledica sastava i pH vrednosti zemljišta. Veći procenat povećanja u mleku u odnosu na procenat povećanja u stočnoj hrani je zbog kisele sredine u želucu, a i sama stočna hrana (silaza) je kisela.

Istraživanja za kadmijum su pokazala da u odnosu na MDK najveći procenat neispravnosti uzoraka imaju aerosedimenti, zatim mleko i žito. Za olovo najveći procenat neispravnosti u odnosu na MDK pokazali su uzorci žita, vode za piće, mleka, vode za navodnjavanje, a kod cinka aerosedimenti i zemljište.

Najveći procenat ukupnog broja neispravnih uzoraka aerosedimenata, zemljišta, vode i hrane kontaminiran je olovom, a onda slede kadmijum pa cink.

Istraživanjem koncentracije teških metala u humanom materijalu utvrđeno je da su veće prosečne vrednosti koncentracije cinka i olova u uzorcima placenti iz Kikinde, a manje u uzorcima iz Novog Sada, dok je sa kadmijumom obratno. U uzorcima krvi iz pupčane vrpce veće su prosečne vrednosti koncentracije kadmijuma i olova u uzorcima iz Kikinde, a manje u uzorcima iz Novog Sada, dok je sa cinkom obratno. U uzorcima plodove vode veće su prosečne vrednosti koncentracije kadmijuma i olova u uzorcima iz Novog Sada, a manje u uzorcima iz Kikinde, dok je sa cinkom obratno.

Uočeno je da prosečne vrednosti koncentracije kadmijuma i cinka stoje u obrnutom odnosu na medijum i grad, pa je statistički ustanovljeno da kadmijum i cink stoje u korelaciji u uzorcima placenti. Na osnovu toga može se potvrditi da između kadmijuma i cinka postoji metabolički antagonizam na nivou tkiva, a prema tome cink ima antitoksični efekat u odnosu na kadmijum.

Analizom prosečnih vrednosti koncentracija na putu placenta-krv pupčane vrpce ustanovljeno je da je placenta biološka barijera za transport kadmijuma od majke do fetusa, a da kod olova to nije slučaj.

Istraživanja su pokazala da se prosečne koncentracije ovih metala razlikuju kod pušača i nepušača, s tim što je ta razlika i statistički značajna kod koncentracije kadmijuma u uzorcima placenti.

Na osnovu svih istraživanja može se zaključiti da na području Kikinde zagađenja kadmijumom i cinkom uglavnom dolaze preko aerosedimenata a zagađenja olovom preko vode.

Ključne reči: teški metali, kadmijum, olovo, cink, aerosedimenti, stočna hrana, zemlja, mleko, placenta, krv pupčane vrpce, plodova voda.

SUMMARY

This dissertation presents two-year studies of heavy metal concentration such as cadmium, lead and zinc in samples of aerosediments, soil, irrigation water, drinking water, fodder, milk and grain from Kikinda area and its surroundings and aerosediment from Novi Sad region. In order to estimate the influence of these metals on human organism, the samples of human matter (umbilical cord blood, placenta and amniotic fluid taken from Gynecology Maternity Ward in Kikinda were analyzed with pregnant women who lived in Kikinda region before and during pregnancy and from Gynecology Maternity Clinic in Novi Sad with pregnant women who lived in Novi Sad before and during pregnancy.

Three-year-analysis of aerosediments from Kikinda region indicates that cadmium concentration had decreasing trend but with discontinuity in emission of this metal. Average concentration values were higher than maximum permitted concentrations in 41-50% cases. Novi Sad had uniform emission of this maximum permitted concentrations. Average lead values had a tendency to increase in both towns, but Novi Sad always had higher values. Zinc concentrations had decreasing trend in Kikinda region with great discontinuity of this metal emission while these concentrations were increasing in Novi Sad region.

Studies in this period indicate that decreased cadmium concentration in aerosediments from Kikinda region in the value of 143% caused cadmium concentration decrease in soil for 30% which effected the decrease of cadmium concentration in fodder for 17% and in milk for 13%. Increase of lead concentration in aerosediment from Kikinda region in the value of 87% caused the increase of lead concentration in soil for 25%, in fodder for 4,8% and in milk for 11%. Decrease of zinc concentration in aerosediments from Kikinda region in the value of 58% caused the decrease of zinc in soil for 30%, in fodder for 17% and in milk for 17%.

Special attention was paid to analysis of metal transport in the chain: aerosediment-soil-fodder-milk. It was concluded that aerosediments have direct influence on heavy metal concentration in soil and through soil to nutrition chain. Percentage of decrease and increase in this chain for cadmium and zinc are similar, but there are differences for lead on the way fodder-milk. It was found that in the period 1996-1997, percentage of lead concentration increase in soil was lower than percentage of increase in aerosediments, and it was the lowest in fodder which is probably the consequence of composition and pH value of soil. Higher percentage of increase in milk in relation to increase percentage in fodder is caused by acid content in stomach and the fodder (silage) itself is acid.

Cadmium studies showed that in relation to maximum permitted concentrations, the highest percentage to improper samples are in aerosediments, milk and grain. The highest percentage of bad samples for lead in relation to maximum permitted concentrations are in grain, drinking water, milk, irrigation water and with zinc in aerosediments and soil.

It can be concluded that the highest percentage of total number of the contaminated samples, in aerosediments, soil, water at fodder originate from lead contamination followed by cadmium and zinc.

By studying of heavy metal concentration in human matter, it is concluded that the average values of zinc and lead concentrations are higher in samples from Novi Sad while with cadmium it is vice versa. In samples of umbilical cord blood, the average values of cadmium and lead concentrations are higher in samples from Kikinda and lower in samples from Novi Sad, while with zinc is vice versa. In samples of amniotic fluid the average values of cadmium and lead concentrations are higher in samples from Novi Sad and lower in samples from Kikinda, while with zinc is vice versa.

It was observed that average values of cadmium and zinc concentration are in reverse proportion to medium and town whereby it was statistically found that cadmium and zinc are in correlation in samples of placenta. On that basis, it can be confirmed that between cadmium and zinc exists the metabolic antagonism at the level of tissue and therefore zinc has antitoxic effect in relation to cadmium.

By analyzing the average values of concentrations on the way placenta – umbilical cord blood, it was found that placenta is a biological barrier for cadmium transport from mother to fetus, but it is not the case with lead. Studies showed that average concentrations of these metals differ with smokers and non-smokers, but that difference is statistically important with cadmium concentration in placenta samples.

Based on all studies, it can be concluded that cadmium and zinc pollution is predominantly coming from aerosediments and zinc pollution through water in Kikinda region.

Key words: heavy metals, cadmium, lead, zinc, aerosediments, fodder, soil, milk, placenta, umbilical cord blood, amniotic fluid.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
	TEORIJSKI DEO	
2.	TEŠKI METALI U ŽIVOTNOJ SREDINI	4
2.1.	PRIRODNI NIVOI TEŠKIH METALA	4
2.1.1.	NIVOI TEŠKIH METALA U UDALJENIM OBLASTIMA	4
2.1.2.	DUBINSKI NIVOI TEŠKIH ELEMENATA	4
2.1.3.	DREVNI NIVOI TEŠKIH ELEMENATA	5
2.2.	IZVORI, TRANSPORT, DISTRIBUCIJA I TRANSFORMACIJA TEŠKIH METALA U ŽIVOTNOJ SREDINI	7
2.2.1.	TEŠKI METALI U ATMOSFERI	7
2.2.1.1.	Izvori teških metala u atmosferi	7
2.2.1.2.	Koncentracija teških metala u atmosferi	8
2.2.1.3.	Faktori koji utiču na koncentraciju teških metala u atmosferi	8
2.2.1.4.	Aerosoli	9
2.2.1.4.1.	Taloženje aerosola teških metala	9
2.2.1.5.	Grupe teških metala i njihove reakcije u atmosferi	10
2.2.2.	TEŠKI METALI U VODI I SEDIMENTIMA	11
2.2.2.1.	Izvori teških metala u vodi i sedimentima	11
2.2.2.2.	Hemijske reakcije teških metala u vodama	13
2.2.2.3.	Teški metali u sedimentima	15
2.2.3.	TEŠKI METALI U ZEMLJIŠTU	16
2.2.3.1.	Izvori teških metala u zemljištu	16
2.2.3.2.	Hemijske reakcije teških metala u zemljištu	19
2.2.4.	TEŠKI METALI U BILJKAMA	20
2.2.4.1.	Usvajanje i raspodela teških metala u biljkama	20
2.2.4.2.	Interakcija biljka-zemljište	22
2.2.4.3.	Mehanizmi delovanja teških metala na biljke	23
2.3.	BIOGEOHEMIJSKI CIKLUSI	26
2.3.1.	OLOVO	26
2.3.1.1.	Olovo u atmosferi	28
2.3.1.2.	Olovo u hidrosferi	29
2.3.1.3.	Olovo u sedimentima	32
2.3.1.4.	Olovo u zemljištu	33
2.3.1.5.	Olovo u biljkama	34
2.3.2.	KADMIJUM	35
2.3.2.1.	Kadmijum u atmosferi	36
2.3.2.2.	Kadmijum u hidrosferi	36
2.3.2.3.	Kadmijum u sedimentima	38
2.3.2.4.	Kadmijum u zemljištu	39
2.3.2.5.	Kadmijum u biljkama	39
3.	UNOŠENJE TEŠKIH ELEMENATA U LJUDSKI ORGANIZAM	41
3.1.	PUTEVI UNOŠENJA U ORGANIZAM	41
3.1.1.	UNOŠENJE VAZDUHOM PREKO PLUĆA	41
3.1.2.	UNOŠENJE DIGESTIJOM I GASTROINTESTINALNOM ABSORPCIJOM	42
3.1.3.	UNOŠENJE ABSORPCIJOM PREKO KOŽE	43
3.2.	UNOŠENJE I ABSORPCIJA OLOVA	43
3.3.	UNOŠENJE I ABSORPCIJA KADMIJUMA	46
3.4.	TEŠKI METALI U LJUDSKOM ORGANIZMU-ZDRAVSTVENI ASPEKTI	47
3.4.1.	TOKSIČNOST OLOVA	49
3.4.2.	TOKSIČNOST KADMIJUMA	53
	EKSPERIMENTALNI DEO	
4.	METOD RADA	56

4.1.	SADRŽAJ ISPITIVANJA	56
4.2.	METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA	56
4.2.1.	<i>Ispitivanje sadržaja teških metala u aerosedimentima</i>	56
4.2.2.	<i>Ispitivanje sadržaja teških metala u vodi za piće</i>	57
4.2.3.	<i>Ispitivanje sadržaja teških metala u vodi za navodnjavanje</i>	57
4.2.4.	<i>Ispitivanje sadržaja teških metala u zemljištu</i>	57
4.2.5.	<i>Ispitivanje sadržaja teških metala u stočnoj hrani</i>	57
4.2.6.	<i>Ispitivanje sadržaja teških metala u žitu</i>	57
4.2.7.	<i>Ispitivanje sadržaja teških metala u mleku</i>	58
4.2.8.	<i>Ispitivanje sadržaja teških metala u placenti, krvi pupčane vrpce i plodovoj vodi</i>	58
4.3.	PRIMENJENE ANALITIČKE METODE	58
4.3.1.	<i>Priprema uzoraka zemlje za analizu teških metala</i>	58
4.3.2.	<i>Priprema uzoraka stočne hrane za analizu teških metala</i>	58
4.3.3.	<i>Priprema uzoraka žita za analizu teških metala</i>	58
4.3.4.	<i>Priprema uzoraka placente, krvi pupčane vrpce i plodove vode za analizu teških metala</i>	58
4.4.	STATISTIČKA OBRADA PODATAKA	59
5.	REZULTATI RADA SA DISKUSIJOM	60
5.1.	SADRŽAJA TEŠKIH METALA U RAZLIČITIM MEDIJUMIMA	60
5.1.1.	<i>Sadržaj teških metala u aerosedimentima</i>	60
5.1.2.	<i>Sadržaj teških metala u zemljištu</i>	67
5.1.3.	<i>Sadržaj teških metala u vodi za navodnjavanje</i>	67
5.1.4.	<i>Sadržaj teških metala u stočnoj hrani</i>	67
5.1.5.	<i>Sadržaj teških metala u mleku</i>	71
5.1.6.	<i>Sadržaj teških metala u žitu</i>	73
5.1.7.	<i>Sadržaj teških metala u vodi za piće</i>	74
5.2.	ANALIZA REZULTATA POREĐENJEM PROSEČNIH VREDNOSTI U ODNOSU NA MEDIJUM I GODINU ANALIZE	76
5.3.	ANALIZA REZULTATA POREĐENJEM KVALITETA UZORAKA U ODNOSU NA MDK VREDNOSTI PO VRSTI METALA I PO GODINAMA ANALIZE	78
5.4.	ANALIZA REZULTATA POREĐENJEM KVALITETA UZORAKA PO PROCENTU NEISPRAVNOSTI U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE	82
5.5.	ANALIZA REZULTATA PROSEČNIH GODIŠNJIH VREDNOSTI METALA U LANCU ZEMLJA-STOČNA HRANA-MLEKO	86
5.6.	ANALIZA REZULTATA HUMANOG MATERIJALA	89
5.6.1.	<i>REZULTATI SADRŽAJA KADMIJUMA</i>	89
5.6.2.	<i>REZULTATI SADRŽAJA OLOVA</i>	94
5.6.3.	<i>REZULTATI SADRŽAJA CINKA</i>	100
6.	DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA	107
7.	ZAKLJUČAK	112
8.	REFERENCE	114
9.	PRILOG	132

1. UVOD

Sa porastom svih vidova aktivnosti savremenog čoveka pojavljuju se i znaci upozorenja da izvori osnovnih komponenti čovekove okoline, vazduh i voda, nisu neograničeni. Pojavom sve većeg broja kontaminenata smanjuje se moć samoprečišćavanja ovih medija, a degradacija prirode i biosfere se stalno nastavlja. Teški metali zbog svoje toksičnosti, dugog opstajanja i akumulisanja u prirodi i kruženja u biosferi zauzimaju posebno mesto među kontaminentima.

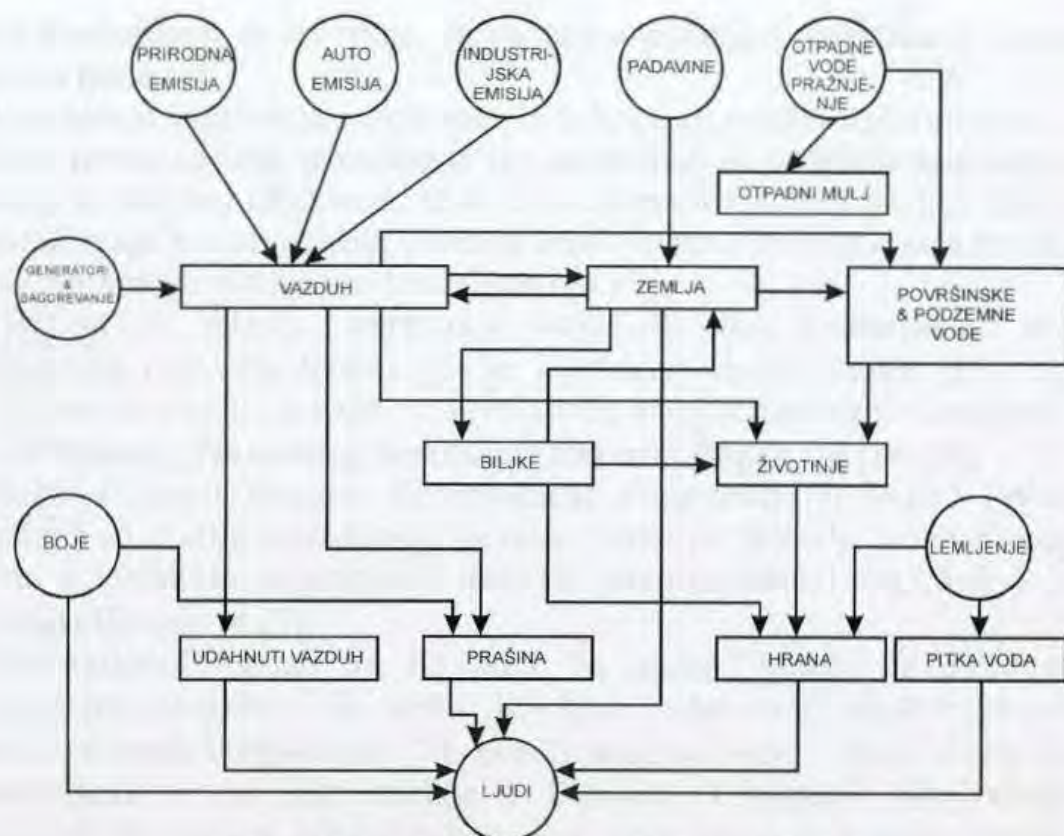
Ovu grupu čini oko 60 metala čija je specifična gustina veća od 5 g/cm^3 . Naziv »teški metali« znači bazira se na jednom fizičkom parametru, a ne na nekoj zajedničkoj hemijskoj osobini. Zbog toga fiziološko i toksikološko delovanje ovako definisane grupe predstavlja zbir vrlo različitih mehanizama.

U teške metale ubrajamo niz fiziološki važnih elemenata kao što su : Fe, Cu, Zn, zatim vrlo toksične Pb, As, Hg, Ni, Cd, Mn, Sb, Sn i manje toksične Au, Ag, Mo, Cr i Co. Od radioaktivnih u ovu grupu spadaju U, Pu i Po. Najčešće pominjani elementi kao zagađivači životne sredine su Cd i Pb. Ovi elementi se transmituju u biosferu prvenstveno preko atmosfere. Zbog svoje dinamičke prirode atmosfera posjeduje ogromni kapacitet, što se tiče primanja polutanata, međutim u pojedinim vremenskim situacijama taj se kapacitet naglo sužava što dovodi do menjanja prirodnog sastava vazduha, ne samo na lokalnom nego i na globalnom nivou. Zagađenje vazduha teškim metalima je posledica emisije iz raznovrsnih izvora, bilo stacionarnih ili mobilnih. Zbog toga je na međunarodnom nivou pokrenuta široka akcija za kontinuirano praćenje ovih zagađenja [1-4].

Isto kao i vazduh, i voda je sposobna da primi velike količine polutanata. Bez obzira na njenu ogromnu moć samoprečišćavanja pojedini polutanti među kojima je i većina teških metala dovode do promene kvaliteta vode do te mere da ona postaje neupotrebljiva u mnoge svrhe. Fizičko-hemijske analize vode odražavaju momentalni kvalitet vode, dok su biološke analize pouzdanije za karakterizaciju dugotrajnog delovanja polutanata. Najveću opasnost za narušavanje kvaliteta voda teškim metalima predstavljaju otpadne vode.

Efekti zagađenja vazduha i vode teškim metalima su raznovrsni, a najpre se manifestuju preko biljaka, kao najosetljivijeg dela u lancu biljka-životinja-čovek, gde i ulaze u lanac ishrane. Primarna kontaminacija potiče od povećanog sadržaja teških metala u gornjim slojevima litosfere koju biljke obilato koriste. Sadržaj teških metala u biljkama i u zemljištu može biti još uvećan i navodnjavanjem vodama koje sadrže teške metale.

Pošto put teških metala u prirodi ima kružni tok posledice njihovog dejstva imaju veliki uticaj kako na okolinu tako i na zdravlje ljudi. Kako se odvijaju pravci transporta i uticaja teških metala u jednom ovako kompleksnom sistemu kao što je životna sredina, prikazano je na slici 1 [2].



Slika 1. Pravci transporta teških metala [2].

Da bi se unapredio kvalitet već zagađene životne sredine, odnosno zaštitila još nezagađena sredina, neophodno je mere zaštite zasnovati na jednoj naučnoj metodologiji koja zaštitu od zagađivanja posmatra u vidu jednog kompleksnog sistema. Osnovni elementi tog sistema se sastoje iz praćenja koncentracije polutanata, ispitivanja raspodele i vremena njihovog boravka u vodi, vazduhu i zemljištu, akumulacije u biljnom i životinjskom svetu kao i praćenja kompleksnog uticaja ovih faktora na metabolizam i hemijske promene do kojih dolazi u organizmu ljudi. Tamo gde su efekti merljivi, neophodno je doneti mere zaštite, koje mogu biti tehničko-tehnološke i zakonodavne. Mere zaštite životne sredine su preventiva negativnim zdravstvenim efektima koje izazivaju teški metali kod ljudi. Međutim, kad su u pitanju ljudi ovi efekti se mogu određivati preko koncentracija u lako dostupnim medijumima ljudskog organizma. Analizom koncentracija pojedinih teških metala i određivanjem njihovih efekata na čoveka i okolinu, utvrđuju se procene rizika po zdravlje stanovništva. U svetu su rađena mnogobrojna istraživanja koliko i na koji način zagađenost okoline utiče na rezidualan sadržaj teških metala u organizmu [5,6,7]. Pošto je poznato da teški metali deluju mutageno i kancerogeno, detekcija rezidua u tkivu je svakako izuzetno važna i interesantna. Iz tih razloga većina studija ovog tipa, koje mogu da se nađu u literaturi uglavnom su vezane za lako dostupan humani materijal, placentu, krv pupčane vrpce i plodovu vodu [5-11]. Iz literaturnih podataka je poznato da je materinska hipertenzija i smanjenje težine ploda pri rođenju povezano sa povišenim nivoom kadmijuma u intrauterinom periodu [8,9,10,12]. Eksperimenti na životinjama ukazuju na kancerogeno dejstvo kadmijuma i njegov uticaj na metabolizam cinka [12]. IARC (International Agency for Research on cancer) klasifikuje kadmijum u drugu B grupu i zaključuje da ima dovoljno dokaza da je

kadmijum kancerogen za životinje, ali da nema dovoljno podataka o kancerogenom delovanju na ljude [4].

Dosadašnja ispitivanja teških metala u životnoj sredini uglavnom su se vezivala za određene izvore emisije, pojedine grupe populacije ili određene teritorije, ali je bilo malo studija o ukupnoj izloženosti teškim metalima u životnoj sredini. Sprovedena su mnoga istraživanja kontaminacije i uticaja teških metala na organizam čoveka, čak su i ciljano rađene mnoge studije i za kadmijum i za olovo.

Kad su u pitanju ispitivanja koja se tiču kadmijuma, svakako su najinteresantnija područja Japana gde su i urađene mnoge studije [13]. U Belgiji su rađene obimne studije u periodu od 1985-1989god. pod nazivom »Cadmibel«, zatim u Švedskoj, Engleskoj, Nemačkoj, Sovetskom Savezu i Bugarskoj [14 -20].

UNEP (United Nations Environment Programme) i WHO (World Health Organization) su u cilju određivanja granice rizika po zdravlje koncentracija olova i kadmijuma u ljudskom organizmu sprovedli program istraživanja koji je obuhvatio deset zemalja Evrope [4,21].

IARC (International Agency for Research on cancer) klasifikuje olovo u drugu B grupu, pri čemu naglašava da nema dovoljno podataka o kancerogenosti olova i neorganskih olovnih komponenti [2]. Istraživanja na temu uticaja olova na zdravlje ljudi sprovedena su u vidu studija u Bostonu, Glazgovu, Engleskoj i Belgiji [3,14,15,22,23]. Na osnovu objavljenih studija, prvu grupu povećanog rizika izlaganja olovu predstavljaju deca do šest godina [5,24]. Pošto placenta nije efektivna biološka barijera za olovo trudne žene predstavljaju drugu grupu povećanog rizika zbog izloženosti fetusa olovu [2,7,11]. Nažalost, istraživanja vezana za određene regione naše zemlje veoma su retka, a s namerom određivanja nivoa rizika po zdravlje stanovništva rađena su istraživanja na području Niša, Kosovske Mitrovice i Prištine [25,26]. Obzirom da se u Banatu, našoj najvećoj žitnici, gaje žitarice koje predstavljaju jedan o važnijih prehrambenih artikala, pa praćenje sadržaja teških metala na području Kikinde pored naučnog ima i javni interes. Taj interes je još značajniji kad se zna da je na ovim prostorima razvijena građevinska i metalska industrija, koje se u zavisnosti od vrste procesa proizvodnje smatraju emiterima teških metala.

2. TEORIJSKI METALI U ŽIVOTNOJ SREDINI

2.1. PRIRODNI NIVOU TEJSKI METALA

Pod prirodni nivo razumijemo udio nekog elementa u prirodnoj sredini. Za određivanje prirodnih koncentracija tejskih metala u životnoj sredini, potrebno je uzeti u obzir različite faktore koji utiču na njihovu koncentraciju. U ovom radu razmatramo prirodne koncentracije tejskih metala u životnoj sredini. Prirodni nivoi tejskih metala u životnoj sredini određeni su različitim faktorima, kao što su: geološki procesi, fizički procesi, biološki procesi, itd. Prirodni nivoi tejskih metala u životnoj sredini određeni su različitim faktorima, kao što su: geološki procesi, fizički procesi, biološki procesi, itd.

Poznavanjem prirodnih koncentracija tejskih metala u životnoj sredini, moguće je pravilno referencirati vrijednosti za procjenu njihove opasnosti za zdravlje ljudi. Također je važno znati koje se metode koriste za procjenu prirodnih koncentracija tejskih metala u životnoj sredini. Metode koje se koriste za procjenu prirodnih koncentracija tejskih metala u životnoj sredini su: analiza tla, analiza vode, analiza zraka, itd.

TEORIJSKA RAZMATRANJA

Postoje tri načina za procjenu prirodnih koncentracija tejskih metala u životnoj sredini: 1. Procjena na osnovu udjela u korektno odabranim područjima, kao što su Arktika i Antarktika; 2. Procjena na osnovu udjela u korektno odabranim područjima, kao što su Arktika i Antarktika; 3. Procjena na osnovu udjela u korektno odabranim područjima, kao što su Arktika i Antarktika.

2.1.1. NIVOU TEJSKI METALA U ŽIVOTNOJ SREDINI

Određivanje prirodnog nivoa tejskih metala u životnoj sredini obuhvaća različite faktore, kao što su: geološki procesi, fizički procesi, biološki procesi, itd. Prirodni nivoi tejskih metala u životnoj sredini određeni su različitim faktorima, kao što su: geološki procesi, fizički procesi, biološki procesi, itd.

2.1.2. DUBOKI NIVOU TEJSKI METALA U ŽIVOTNOJ SREDINI

Tejski metali su elementi koji se nalaze u životnoj sredini u različitim koncentracijama. Nivoi tejskih metala u životnoj sredini određeni su različitim faktorima, kao što su: geološki procesi, fizički procesi, biološki procesi, itd.

2. TEŠKI METALI U ŽIVOTNOJ SREDINI

2.1. PRIRODNI NIVOI TEŠKIH METALA

Pod prirodnim koncentracijama teških metala podrazumevaju se koncentracije za koje se smatra da su postojale pre pojave industrijskih aktivnosti. Za neke elemente ovi nivoi se ne mogu dobiti direktnim merenjima zbog globalne kontaminacije zemlje, pa se koriste indirektno procene ovih koncentracija. U literaturi srećemo različite termine "prirodna", "normalna" i "tipična" koncentracija teških metala. Reč "normalna" se često pogrešno interpretira kao prirodna koncentracija, dok se nivoi nađeni u prirodi danas često nazivaju "normalnim" koncentracijama. Predpostavlja se da je najbolje koristiti reč "tipičan", pošto je manje verovatno da će se pomešati značenje ovih termina. Međutim, u radu je korišten naziv "prirodan" iz razloga što je ovo uobičajen naziv u našoj literaturi.

Poznavanjem prirodnih koncentracija teških elemenata obezbeđuju se prave referentne vrednosti za procenu veličine zagađenja ovim elementima. Naročito je važno koje se metode koriste za procenu prirodnih koncentracija pogotovu kad se procenjuju toksični efekti elemenata. Međutim, može se reći da prirodni nivoi skoro ne postoje kad su u pitanju olovo i kadmijum.

Postoje tri metoda za procenu prirodne koncentracije teških metala, i to:

- merenje nivoa u udaljenim oblastima, kao što su Antarkt i Arktik;
- drugi pristup je merenje dubinskih nivoa, koji su u većini slučajeva slični udaljenim nivoima;
- i treći pristup je ispitivanje drevnih nivoa teških elemenata, naročito materijala koji su postojali pre industrijalizacije.

Koncentracije teških elemenata duboko na sedimentnom profilu mogu se smatrati dubinskim uzorcima. Za određivanje prirodnih nivoa najviše radova je rađeno na olovu, a zatim na kadmijumu.

2.1.1. NIVOI TEŠKIH METALA U UDALJENIM OBLASTIMA

Određivanje prirodnog nivoa teških metala u udaljenim oblastima obuhvata oblasti Arktika, Antartika, Grenlanda, središnje okeanske i planinske oblasti. Na najudaljenijem Antarktiku koji je donedavno bio nenaseljen nivo olova u vazduhu je iznosio $0,027 \text{ ngm}^{-3}$ [27], dok je na Arktiku iznosio $0,1-0,2 \text{ ngm}^{-3}$ [28,29], na Himalajima $0,86 \text{ ngm}^{-3}$ [30] i $3,6 \text{ ngm}^{-3}$ na Jungfrau [31]. Sličan trend važi i za druge elemente, a koeficijent korelacije između Cd i Pb od 0,999 u različitim oblastima, sugeriše da je Antarkt najudaljenija oblast.

2.1.2. DUBINSKI NIVOI TEŠKIH ELEMENATA

Teško je razlikovati dubinske i udaljene nivoe teških elemenata jedne od drugih, iako je dubinske nivoe moguće odrediti blizu urbanih i ruralnih. Dubinski sedimenti predstavljaju izvor dubinskog materijala staloženog pre glavne industrijalizacije. Nivoi olova u dubokim sedimentnim profilima se kreću od 10 do $12 \mu\text{gg}^{-1}$ [32], a nivoi kadmijuma su za jedan ili dva reda veličine niži [33,34,35].

Dubinski nivoi kadmijuma i olova u ledu ili snegu, uzeti sa raznih krajeva sveta viši su nekoliko puta nego nivoi za udaljene oblasti. Dubinski nivoi olova u okeanima su oko 1-6 ngl⁻¹ [36-39]. U slučaju kadmijuma, međutim, nivoi duboko u okeanu su ispod 125 ngl⁻¹, ali uglavnom su veći od onih nađenih u površinskoj vodi (4-5 ngl⁻¹) zbog procesa koji smanjuju koncentraciju u površinskim vodama [40].

2.1.3. DREVNI NIVOI TEŠKIH ELEMENATA

Drevni nivoi teških elemenata određivani su na materijalima kao što su kosti, zubi, kosa, led, sedimenti i treset. Ako drevni nivoi treba da budu vodič za prirodne nivoe, neophodno je znati kakav kontakt je materijal imao sa svojom sredinom.

Tabela 1. Verovatne dubinske (drevne) koncentracije teških elemenata[41].

Materijal	Olovo		Kadmijum
	Verovatne dubinske koncentracije	Procenjeni prirodni nivoi	
Vazduh (pg/m ³)	6-100	40	0,4
Led/sneg (pg/g)	1-2	1	1-25
Stene (µg/g)	12-40	12	0,001-2
Zemljište (µg/g)	12-20	5	0,01-0,2
Sediment (slatka voda)(µg/g)	4-50	10	<0,1-0,5
Sediment (okean)(µg/g)	10-12	4	0,04-0,2
Voda (slatka voda)(ng/l)	5-50	20	10-100
Voda (okean) (ng/l)	1-5	0,5	1-5
Životinje (ng/g)	1-12	2	
Krv (µg/dl)	0,83-5,2	0,2	0,57
Kost (µg/g)	0,5-2	0,4	
Riba (ng/g)	0,3-0,4	0,03	
Kosa (µg/g)	1,2		0,31
Biljka (µg/g)	0,005	0,002	
Zubi (µg/g)	<1-5	<1	<0,1-1

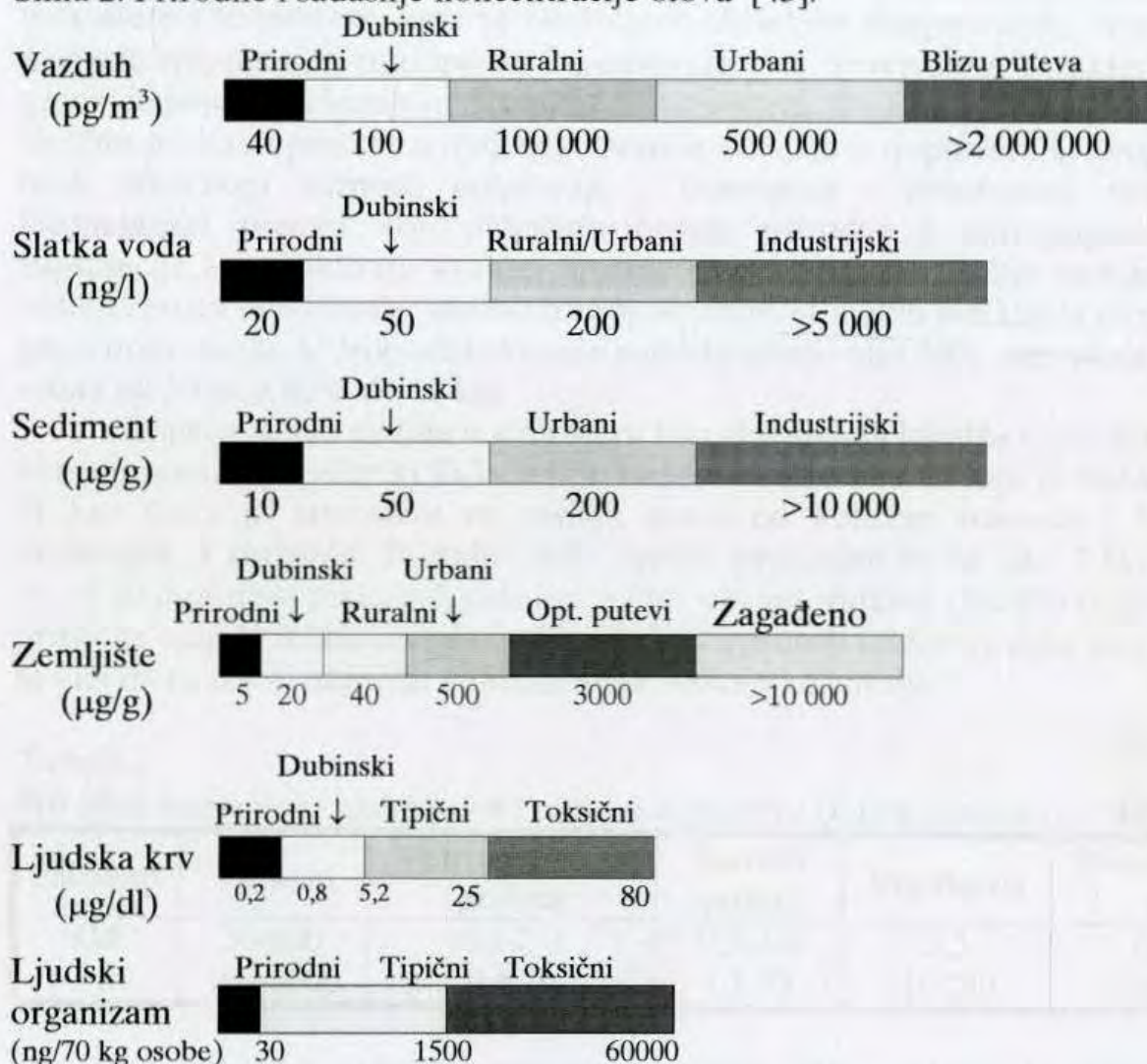
Povećanje nivoa olova u kostima Nubijaca (0,5; 1,0; 2,0; 1,2 µg/g) i slično povećanje olova u njihovim zubima (0,9; 2,1; 5,0; 3,2 µg/g) sa smanjivanjem starosti (3300-2900 p.n.e., 2000-1600 p.n.e., 1650-1350 p.n.e., 1-750 nove ere) mogu biti povezani sa povećanom upotrebom olova u toku života [42-44]. Ovo sugeriše da je prirodni nivo olova u kostima najmanje 0,5 µg/g, a olova u zubima 0,9 µg/g. Postoji slab trend rasta olova u kostima do danjašnjih dana.

Sadržaj teških metala u kosi grupe mumificiranih tela iz XV veka, nađenih na Grenlandu, bio je za kadmijum 0,31 µg/g i olovo 1,2 µg/g. Tipični nivoi za savremenu kosu su 0,1-2,0 µg/g za kadmijum i 3-5 µg/g za olovo. U literaturnim podacima olovo je detaljno razmatrano kad je u pitanju utvrđivanje prirodnih nivoa [41], verovatno iz razloga što je kontaminacija drugim elementima manji problem, a i njihove vrednosti približnije prirodnim (tabela 1.). U ovim izvorima prirodni nivoi iznose za vazduh 0,04 ngm⁻³, morsku vodu 0,5 ngl⁻¹, slatku vodu 20 ngl⁻¹, vlagu iz zemljišta < 2 µgg⁻¹, led ~ 1

pgg⁻¹, drveće ~ 4 ngg⁻¹, ljude 30 ng po osobi od 70 kg, hranu (za ljude) < 2 ngg⁻¹, ribe 0,03 ngg⁻¹, ljudsku krv 0,2 µgdl⁻¹ i ljudske kosti 0,36 µgg⁻¹[28,37,39,41,45].

Značajno je istaći da su ove koncentracije niske u odnosu koliko je danas naša sredina zagađena olovom (slika 2). Na ovoj slici vide se relacije između prirodnih nivoa i savremenih tipičnih nivoa za olovo. Deo koji se odnosi na olovo u krvi i ukupno olovo u telu ukazuje da su savremeni nivoi mnogo bliži toksičnim nego prirodnim.

Slika 2. Prirodne i sadašnje koncentracije olova [45].



2.2. IZVORI, TRANSPORT, DISTRIBUCIJA I TRANSFORMACIJA TEŠKIH METALA U ŽIVOTNOJ SREDINI

2.2.1. TEŠKI METALI U ATMOSFERI

2.2.1.1. Izvori teških metala u atmosferi

Zemljina atmosfera se sastoji od četiri osnovne zone troposfere, stratosfere, mezofere i termosfere, koje su razdvojene oblastima temperaturne inverzije, koje se nazivaju tropopauza, stratopauza i mezopauza [46]. Svaku sferu karakterišu određene grupe jedinjenja. Hemijske promene u atmosferi, koje su od direktnog uticaja na životnu sredinu i procese u njoj, uglavnom se odvijaju u troposferi. U ovoj oblasti se sa istim stepenom važnosti odigravaju i homogene i heterogene reakcije, zatim fotohemijski procesi koji uključuju brojne prirodne i antropogeno emitovane supstancije koje diktiraju kvalitet životne sredine. Većina teških metala nalazi se u obliku čestica ili aerosola, međutim zbog isparljivosti nekih jedinjenja mogu se naći i u gasovitom stanju. U troposferi koja je najbliže zemlji oko 50% materijala nalazi se do visine od 5 km, a 90% do 12 km.

Emisija teških metala u atmosferu bilo globalna ili lokalna može biti prirodna ili antropogena. Atmosferski fluks teških metala izražen kao emisija ili fluks u atmosferu ili kao fluks iz atmosfere na zemlju zavisi od količine aerosola i koncentracije elemenata u aerosolu. Prirodni fluks čestica procenjen je na oko $7,1 \times 10^{12} \text{ gm}^{-2}\text{s}^{-1}$, a izvori su pustinjski materijal, pašnjaci, šume, okeani, vulkani i šumski požari. Vrednosti prirodne emisije teških metala u atmosferi u zavisnosti od izvora date su u tabeli 2, gde se vidi da su izvori najvećih koncentracija vulkanske emisije.

Tabela 2.

Prirodna transmisija kadmijuma i olova u atmosferu (ng/kg prašine) [47,48,49].

Element	Vulkani	Vetrom nošena prašina	Šumski požari	Vegetacija	Rasprskavanje mora
Cd	30-800	0,5-2,0	0,5-4,4	3,5	0,1-0,6
Pb	100-9600	0,4-70	1,1-78	21-280	0,01-0,09

Oko 60-85% ukupne prirodne emisije olova dolazi iz vetrom nošenog materijala, 5-10% od emisije vegetacije a ostatak od rasprskavanja mora, vulkanskih emisija šumskih požara i materijala meteorita [31,48]. Nivo olova se smanjuje sa visinom u troposferi, ali se ponovo povećava u stratosferi. Pored procene emisije iz prirodnih izvora neophodno je da se sagledaju antropogeni izvori i odredi njihova emisija u prostoru i vremenu. Emisija olova u atmosferu iz procesa topljenja i rafiniranja smanjila se od 5% koliko je iznosila u Rimskom dobu na 0,5% koliko iznosi danas. Međutim poslednjih 50-60 godina upotreba tetra-etil olova u benzinu povećala je emisiju 3 do 4 puta. Više od polovine olova u vazduhu, ustvari 60-68% potiče iz tetraalkil olova a oko 28% iz pogona za proizvodnju metala [3]. Ova emisija znatno varira sa lokacijom. Drugi izvori aerosolnog olova su ispusti iz radionica, prirodno isparavanje i spaljivanje boja, sagorevanje plastike i recirkuliranje olovnih baterija.



Sagorevanje svih vrsta ugljeva, sagorevanje nafte, proizvodnja obojenih metala, motori sa unutrašnjim sagorevanjem, industrije gvožđa i čelika su dosta česti antropogeni izvori teških metala u životnoj sredini.

2.2.1.2. Koncentracije teških metala u atmosferi

Ispitivanja su pokazala da se nivoi kadmijuma u udaljenim oblastima kreću od 3 do 620 pgm^{-3} , ali u oblastima sa visokim prirodnim izvorima kao što je vulkan Etna, zabeleženi su nivoi iznad vulkana od 92 ngm^{-3} i 30 000 ngm^{-3} , iznad vrele lave [50]. Nivoi aerosola kadmijuma u ruralnim oblastima su uglavnom manji od 1 ngm^{-3} [51-53].

Ispitivanja koncentracije kadmijuma u vazduhu u urbanim područjima pokazuju da su se koncentracije kadmijuma kretale od 1-100 ngm^{-3} , ali dostizale su i do 370 ngm^{-3} [31,51,52,54]. Nivo kadmijuma od 160-320 ngm^{-3} , zabeležen je oko Japanskih topionica [49]. Oko topionica u Švedskoj zabeležena je maksimalna vrednost kadmijuma, čak 54000 ngm^{-3} [52].

Literaturni podaci pokazuju da se udaljeni kontinentalni i okeanski nivoi olova na severnoj hemisferi kreću od 0,5-5,0 ngm^{-3} . Nivo olova na Arktiku sezonski varira, u proseku od 1,7-3,84 ngm^{-3} , a zimi je nivo viši i iznosi od 3,49-6,38 ngm^{-3} [29,55]. Rezultati ispitivanja su pokazali da je koncentracija olova u vazduhu na severnoj hemisferi u ruralnim oblastima oko 0,05 do 0,2 μgm^{-3} , dok je u južnoj 0,02 μgm^{-3} [28]. Razlika odražava veći antropogeni unos olova na severnoj hemisferi. Čestice koje sadrže olovo veće su u urbanim nego u ruralnim oblastima, verovatno zbog asocijacije aerosola i opšteg urbanog aerosola. Postoji mnoštvo podataka za olovo u vazduhu, pa se tipični nivoi olova u vazduhu u urbanim područjima kreću u opsegu od 0,5 do 2 μgm^{-3} , ali dostižu i do 10 μgm^{-3} u oblastima sa jakim saobraćajem [48,50,53,54,56-61]. Nivoi olova u urbanim sredinama su u tesnoj vezi sa saobraćajem, koji je glavni izvor (~ 90%) olova u urbanim sredinama. Automobili emituju tri tipa čestica i to primarne izduvne čestice veličine od 0,01 do 0,1 μm , dizel dim od 0,3 do 1,0 μm i krupan materijal veći od 1 μm [62].

Sva ova ispitivanja služe za izradu strategije za smanjenje emisije teških metala u atmosferi. Za obezbeđenje sprovođenja strategije zaštite atmosfere kod nas kao i u svetu se donose zakoni. Tako je Ministarstvo za zaštitu životne sredine u Službenom glasniku RS br. 54/92 objavilo Pravilnik o graničnim vrednostima, metodama merenja imisije, kriterijumima za uspostavljanje mernih mesta i evidenciji podataka [63]. U ovom Pravilniku granična vrednost imisije za teške metale u taložnim materijama za olovo iznosi 250 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dan}$, kadmijum 5 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dan}$ i cink 400 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dan}$.

2.2.1.3. Faktori koji utiču na koncentracije teških metala u atmosferi

Faktori koji utiču na koncentraciju teških metala u atmosferi su: visina iznad zemlje na kojoj se vrši uzorkovanje, udaljenost od izvora, udaljenost od zgrada, način uzorkovanja, brzina vetra, temperatura vazduha, stabilnost vazduha, godišnje doba, vreme uzorkovanja, topografija i jačina izvora zagađenja. Ako se radi o olovu iz benzina onda je bitna gustina saobraćaja, vreme uzorkovanja, količina olova u benzinu, način vožnje, frekvencija saobraćaja, potrošnja benzina, starost i stanje automobila [62,64-66].

Za procenu atmosferskog nivoa teških metala teško je dobiti zadovoljavajući model koji uključuje sve faktore [61,67,68].

2.2.1.4. Aerosoli

Većina teških metala u atmosferi nalazi se u obliku aerosolova, tj. čestica čvrstih supstancija (prašine, dima, isparenja) i kapljica tečnosti (izmaglice i magle). Veličina čestica je vrlo bitna karakteristika aerosolova. Čestice od 0,01 μm do 10 μm su pravi aerosolovi, a one od 1 do 1000 μm zovu se prahovi. Čestice aerosolova u svom sastavu mogu da sadrže rastvorljivi i nerastvorljivi deo, a njihova bitna osobina je velika površina po jedinici mase (1 gram čestica ima površinu 10^6 m^2). Mogu se taložiti ili ostati u suspendovanom stanju. Što se tiče njihovog porekla aerosolovi se mogu podeliti na primarne i sekundarne. Primarni nastaju disperzijom materijala sa površine tla (prašina, vulkani, požari i slično) ili industrijskim procesima (proizvodnja energije, metala, cementa), a sekundarni nastaju hemijskim reakcijama u atmosferi (oksidacija dimetil sulfida i karbonil sulfida, oksidacija terpena, prevođenje NO_x u nitratne aerosole, oksidacija SO_2 do sulfata). Veliki izvori aerosolova su vulkanske erupcije, šumski požari, morske površine. Sulfatni aerosoli su svakako najznačajnija komponenta sa stanovišta zastupljenosti i vizuelnih efekata koji se pripisuju aerosolima. Veličina čestica zajedno sa oblikom, gustinom, naelektrisanjem i strujanjem vazduha je diktirajući faktor kad je u pitanju dužina života u suspendovanom stanju. Stalno suspendovane čestice imaju prečnik manji od 10 μm i sopstvenu brzinu taloženja, ali usled strujanja vazduha ostaju suspendovane. Čestice koje se talože imaju prečnik iznad 30 μm , a ako je sporo strujanje vazduha mogu se taložiti i čestice iznad 10 μm [55,69].

Pored njihove veličine važne osobine aerosolova su njihova sposobnost za vezivanje drugih supstancija i njihovo dejstvo na sunčevo zračenje i vidljivost. Čestice prečnika ispod 0,1 do 0,4 μm su manje od talasne dužine vidljive svetlosti, pa sprečavaju njen prolaz. Čestice od 0,4 do 0,8 μm , odgovaraju po talasnoj dužini vidljivoj svetlosti, pa prouzrokuju njeno rasipanje.

Od složenih aerosolova koji zagađuju vazduh najčešće se javlja dim, kao produkt nepotpunog sagorevanja fosilnih goriva. On pored ugljenika sadrži čestice pepela, katran, sumpor dioksid, ugljen dioksid, ugljen-monoksid, azotne okside i mnoga organska jedinjenja, a može da sadrži mnoge po zdravlje štetne elemente, kao što su i teški metali.

2.2.1.4.1. Taloženje aerosola teških metala

Život aerosola, koji sadrže teške metale, u vazduhu je u funkciji veličine čestica. Najmanje čestice od 0,001 do 0,08 μm imaju život manji od jednog časa zbog koagulacije u veće čestice, dok je za čestice opsega veličine od 0,08 do 1,0 μm životni vek 4-40 dana, a za velike čestice, veće od 1 μm , vreme taloženja je nekoliko minuta do nekoliko dana [48,51,54,70-72]. Čestice manje od 2 μm , uglavnom dolaze iz antropogenih izvora, dok su veće uglavnom vetrom nošena prašina [48]. U naseljima gde dominiraju antropogeni izvori veličina aerosola je uglavnom od 0,12 do 0,7 μm . Čestice koje sadrže Cd su od 0,6 do 10 μm , sa srednjim prečnikom od 2,2 μm [28,51].

Veliki deo ovih čestica je respirabilan. Oko 50 do 90% kadmijuma nalazi se u aerosolima letećeg pepela veličine manje od 5 μm .

Aerosoli se talože na Zemlju ili kao suv talog (suva depozicija) ili kao vlažan talog, kiša ili sneg (vlažna depozicija). Predpostavlja se da oko 70% čestica koje se unesu u atmosferu, ponovo bude staloženo, direktnom depozicijom pod uticajem gravitacionih sila, ili sa padavinama, ispiranjem iz atmosfere.

Čestice aerosola nastaju zahvatanjem kapima u oblacima ili se spiraju kapima ispod oblaka sledećim procesima: kondenzacijom, difuzijom do površine kapi i delovanjem električnih i drugih sila. Vlažna precipitacija zavisi od postojanja kiše ili snega, dužine trajanja i intenziteta. U tabeli 3 prikazani su nivoi vlažnog taloženja olova i kadmijuma u $\mu\text{g/l}$ u različitim sredinama.

Tabela 3.

Vlažno taloženje kadmijuma i olova ($\mu\text{g/l}$) [73,74].

Element	More	Urbane oblasti	Ruralne oblasti
Cd	0,48-2,3 (0,7)*	0,08-46(0,5)	0,004-0,639(0,008)
Pb	5,4-147 (44)	0,59-64 (12)	0,02-0,41 (0,09)

* Srednje vrednosti

Nivo taloženja olova je manji od 5 $\text{mgm}^{-2}\text{god}^{-1}$ u udaljenim oblastima, 25 do 300 $\text{mgm}^{-2}\text{god}^{-1}$ u urbanim oblastima i mnogo viši blizu olovne industrije i puteva sa intenzivnim saobraćajem. Količina olova u precipitaciji smanjuje se sa povećanjem intenziteta precipitacije. Kod taloženja kadmijuma srednja koncentracija metala u vlažnom materijalu je od 0,6 do 37 $\mu\text{g/l}$, sa najviše vrednosti u opsegu od 1 do 2 $\mu\text{g/l}$. Količina istaloženog aerosola sa kadmijumom povećava se iz godine u godinu, a ovo je u vezi sa povećanjem gustine populacije i korišćenja zemljišta.

Kod suve depozicije aerosoli se kreću ka površini Zemlje sedimentacijom i turbulentnim transportom. U tankom graničnom sloju (oko 1mm) turbulentni transport čestica prestaje i nastaju molekularni procesi. Čestice veće od 2 μm se talože impakcijom (taloženje na prepreci) i sedimentacijom. Čestice manje od 0,05 μm se talože uz procese koagulacije, a čestice manje od 0,1 μm se prenose Braunovskom difuzijom. U opsegu od 0,1 μm do 1 μm (Aitkinova jezgra) se javlja najveći broj koaguliranih čestica, te se ovaj prečnik naziva akumulacioni. Ove čestice čine samo 20% mase aerosolova nad kontinentom. Ove čestice su suviše male za procese impakcije i sedimentacije, a suviše velike za Braunovsku difuziju. U svojoj depoziciji dominiraju čestice čiji je prečnik veći od 10 μm [75].

Brzina suvog taloženja u ruralnim i udaljenim oblastima je manja od 0,01 ms^{-1} (srednja vrednost 0,3 ms^{-1}), pri čemu brzina zavisi od prečnika čestica i brzine vetra [48,73]. Odnos suve i vlažne depozicije je kontrolisan količinom precipitacije, a suva depozicija može da varira u odnosu 0,2 do 0,6 ili 0,2 do 0,9 od ukupnog taloga, što bi značilo da je vlažna depozicija važnija nego suva [28,30,51,74,76].

2.2.1.5. Grupe teških metala i njihove reakcije u atmosferi

Hemijski sastav aerosola je proizvod izvora i hemijskih promena u atmosferi, npr. u aerosolima iznad morske površine u najvećoj meri su zastupljene morske soli i značajno veći udeo nekih metala (kadmijum). Rastvorljivost aerosolova olova je oko

50–90 % u vodi dok je za staloženu prašinu manja od 1%. Olovne grupe su relativno rastvorljive u vlažnim uzorcima, ali manje od 10% u suvim uzorcima. Aerosoli kadmijuma su relativno rastvorljivi u vodi i kiselinama tako da će 30–95 % metala biti u rastvoru pri precipitaciji. Kadmijum je više koncentrisan na površini čestica nastalih sagorevanjem. Odnos nivoa, površina- zapremina, kadmijuma u aerosolima je približno 30 i možda je zbog toga rastvorljivost visoka. Poznato je da se čestice kadmijuma bolje rastvaraju nego čestice olova, a obe rastvorljivosti se povećavaju sa smanjivanjem veličine čestica. U donjoj troposferi isparljiva organska jedinjenja kao predhodnici oksidanaša smanjuju oksidacioni potencijal atmosfere, stvaranjem peroksi-radikala i vodonik peroksida, koji u kiseloj sredini povećavaju rastvorljivost nekih teških metala. Identifikacija hemijske forme teških elemenata u aerosolima predstavlja problem, zato što je za većinu dostupnih metoda potrebna relativno visoka koncentracija anjonskih grupa.

2.2.2. TEŠKI METALI U VODI I SEDIMENTIMA

2.2.2.1. Izvori teških metala u vodi i sedimentima

Hidrosfera je najveća oblast zemljine površine i sastavljena je od brojnih, u većini slučajeva homogenih delova. Neki od značajnih godišnjih flukseva između ovih vodenih sistema su: $3,7 \times 10^{19}$ g rečne vode ide u more, kiša dodaje oko $3,47 \times 10^{20}$ g okeanima i $9,9 \times 10^{19}$ g zemljištu, dok je evaporacija vode oko $3,83 \times 10^{20}$ g iz okeana i $6,3 \times 10^{19}$ g sa kopnenih oblasti. Materijal hidrosfere se javlja u tri glavne faze i to kao:

- rastvoreni materijal,
- suspendovane čestice u vodi i
- staloženi sedimenti.

Pored glavnih tipova vode bitne su i druge klase vode koje uključuju pijaću ili pripremljenu vodu, industrijsku i komunalnu otpadnu vodu, koje su značajni izvori zagađenja teškim elementima u hidrosferi.

Sedimenti su u odnosu na svoju masu osnovni prenosioци teških elemenata u hidrosferi [77]. Čestice sedimenta sastavljene su od materijala nastalog od stena, zemljišta, biološkog i antropogenog unosa. One se takođe sastoje od širokog opsega po veličini čestica kao što su šljunak, pesak, mulj i glina. Faktori koji određuju podelu metala između čvrste i rastvorene faze su: a) hemijske osobine, tj. hemijska forma teških metala na koju utiče pH, redoks uslovi i druge prisutne grupe, kao organski ligandi, b) unos biologijom, ingestijom ili adsorpcijom, i verovatno oslobađanjem pri raspadu u kasnijem stadijumu, c) redoks uslovi, npr. u redukcionim uslovima metali povezani sa nerastvorljivim Fe(III) i Mn(IV) oksi-hidroksi grupama biće oslobođeni kad se oksi hidroksi grupe redukuju, d) precipitacija, kod nerastvorljivih grupa, naročito kad su koncentracije teških metala visoke [78].

Teški elementi dospevaju u hidrosferu iz prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni materijali ulaze u hidrosferu iz atmosfere i rečnog toka, a u slučaju jezera i okeana iz izvora i reka. Materijali iz atmosfere uključuju vetrom nošenu silikatnu prašinu, vulkansku emisiju, rasprskavanje mora, sagorevanje i biološku emisiju. Neki od antropogenih izvora teških elemenata u hidrosferi su: industrijski, kao rudnici i topljenje, proizvodnja i upotreba jedinjenja i materijala koji sadrže teške elemente, sagorevanje fosilnih goriva, loženje otpadnih materija, otpadne vode, odbacivanje otpada [28,44,79,80]. Koncentracija teških metala u kišnici povezana je sa



koncentracijom u atmosferskim aerosolima i njihovim hemijskim oblicima. Jesenje i zimske kiše obično imaju viši nivo teških metala nego letnje kiše [81,82], verovatno zbog toga što su u hladnijim mesecima vetrovi često niži i češće su temperaturne inverzije, koje zarobljavaju veće količine teških metala u atmosferi.

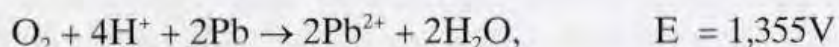
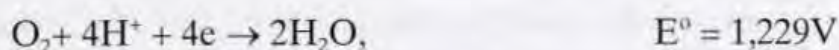
Koncentracija olova u precipitatu varira od $<0,1 \mu\text{g/l}$ u udaljenim oblastima do $>1000 \mu\text{g/l}$ u naseljenim oblastima. Većina vrednosti je u opsegu od 5 do $30 \mu\text{g/l}$. Nivo kadmijuma u kišnici u nekim industrijskim oblastima kreće se od 30 do $500 \mu\text{g/l}$, ali većinom je $<1 \mu\text{g/l}$. U oblastima sa visokom kontaminacijom, tj. blizu industrije i u gradovima, nivo olova u snegu može da dostigne $800\ 000 \mu\text{g/l}$ [44,46,80,81].

Površinski nivoi olova na otvorenim okeanima kreću se do 15 ng/l , sa velikim varijacijama. Ove vrednosti variraju sa dubinom i sa blizinom kopna. Koncentracija opada sa dubinom pa su nivoi u dubokim okeanima blizu praistorijskim ($0,5 \text{ ng/l}$).

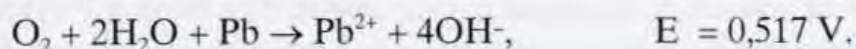
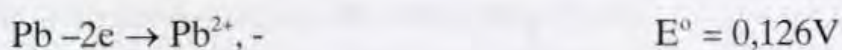
Ispitivanja podzemnih voda su pokazala da se nivo olova kretao od $1-100 \mu\text{g/l}$ [81,83,84], a koncentracije kadmijuma su se kretale u opsegu od $0,2$ do $17 \mu\text{g/l}$ [83]. Koncentracija kadmijuma je najviša u oksidujućim uslovima, dok nivo olova nije pod uticajem redoks uslova, ali je ipak kiselo područje značajnije.

Olovo je element koji je privukao najviše pažnje, zbog upotrebe olovnog materijala za vodoinstalacije i za neke spojeve. Jasno je iz različitih studija na olovnim instalacijama da kisela ili meka voda imaju najviši nivo olova. Faktori koji povećavaju nivo olova u vodi koja prolazi kroz olovne instalacije su: dužina i prečnik cevi, količina olova u cevi, vreme kontakta, starost cevi, brzina proticanja, pH, alkalitet, količina organskog i koloidnog materijala i temperatura [85,86].

Elementarno olovo postaje rastvorljivo u kiselim uslovima zbog oksidacije kiseonikom:

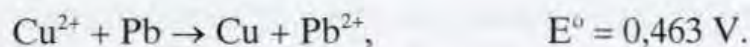
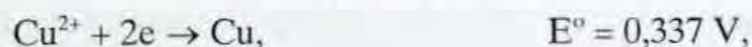


ili:



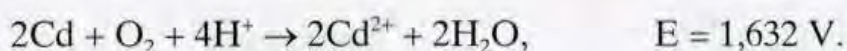
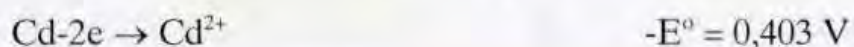
Za prvu reakciju potrebna je kiselina, a za drugu reakciju kiselina pomaže u otklanjanju hidroksilnih jonova. Jedinjenja kao što je $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ i PbCO_3 , koja mogu da oblažu cevi rastvoriće se u kiselim uslovima [86].

Elektrohemijski procesi mogu da se jave kad se olovni spojevi koriste na bakarnim cevima:



Uticaj alkaliteta na smanjenje rastvorljivosti olova, manifestuje se preko stabilizacije osnovnih i normalnih olovno karbonatnih omotača na cevima, verovatno efektom dejstva mase. Olovo u vodi za piće iz olovnih instalacija može se smanjiti podešavanjem alkaliteta vode na pH oko 8,0 do 8,5. Drugi metod je dodavanje agenasa precipitacije kao što je ortofosfat, da bi se formirala nerastvorljiva olovna jedinjenja kao što su $Pb_3(PO_4)_2$ i $Pb_5(PO_4)_3OH$. U krajnjem slučaju olovne instalacije i spojevi treba da se zamene.

Kadmijum prisutan kao nečistoća u cinku u galvanizacionim gvozdanim cevima korodiraće i može da predstavlja značajan izvor metala u vodi za piće [87]. Reakcije su:



Potencijal opada kada pH vrednost raste i na pH = 8 on iznosi $E = 1,16 \text{ V}$ [87]. Statutarna tela obezbeđuju kvalitet vode koji je odgovarajući za konzumiranje od strane ljudi, i dozvoljene granice se kreću od zemlje do zemlje različito [43,74,81,82,86,88-91]. Kod nas su ove granice propisane Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće u Službenom listu SRJ broj 42/98 i one iznose za kadmijum 0,003 mg/l, olovo 0,01 mg/l i cink 3,0 mg/l [92].

2.2.2.2. Hemijske reakcije teških metala u vodama

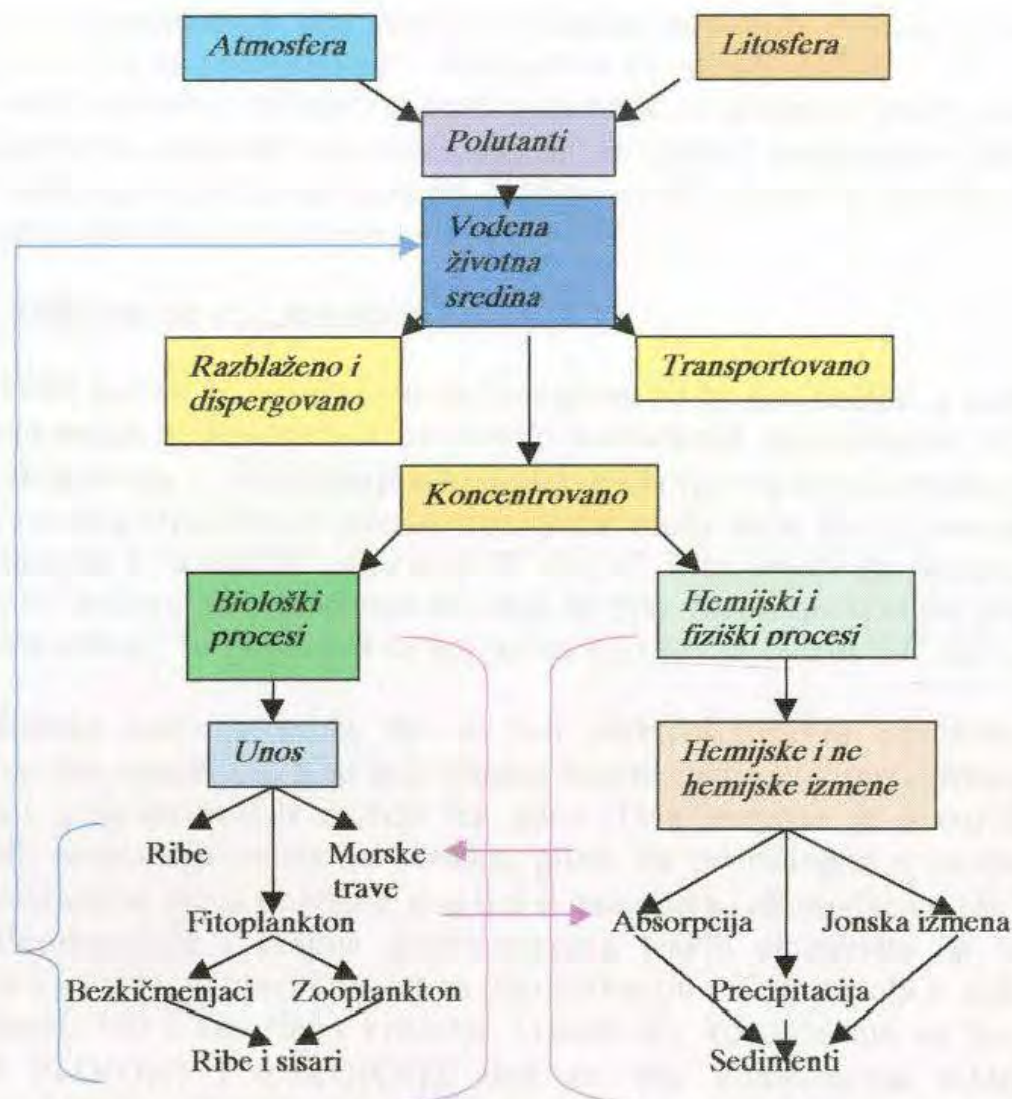
Hemijske osobine teških metala daju informacije o mobilnosti i dostupnosti metala živim bićima i njihovoj potencijalnoj toksičnosti.

Faktori koji utiču na hemijsku formu teških metala u vodi su: rastvorljivost jedinjenja elemenata, oksidaciono stanje elemenata, dostupnost kompleksnih agenasa, oblik kompleksa, oblik jonskih parova, adsorpcija ili desorpcija na čestice materijala, redoks i pH uslovi sredine i biohemijski procesi.

Da bi se odredila relativna važnost ovih faktora treba razmotriti kinetiku, termodinamiku, hemijsku ravnotežu i konstante stabilnosti. Problem izvođenja grupa elemenata u rastvoru je dostupnost pouzdanih podataka za konstantu stabilnosti [93]. Svi ovi faktori su uslovljeni varijacijama sadržaja suspendovanih materija, koloidnih čestica prirodnih i sintetičkih liganada, oksido-redukcionih uslova, stepena mešanja vode, gustine raseljenja živih organizama u vertikalnom profilu.

Transport polutanata dodatih u hidrosferi prolazi kroz procese u vodi i sedimentima. Na slici 3 prikazano je kretanje polutanata u hidrosferi [94]. Prirodni i sintetički organski ligandi i hloridni kompleksi metala slabe sorpciju i povećavaju vreme njihovog taloženja u vodenom sloju. Na hemijske reakcije teških metala u vodi veliki uticaj imaju biološki sistemi. Biljke i životinje iz vode i sedimenta troše hranljive sastojke i izlučuju proizvode metabolizma, a u njihovom tkivu se vrši i biokoncentrisanje mnogih teških metala.

Mikroorganizmi kroz procese razgradnje organske supstance utiču na redoks potencijal vodene sredine, a time i na redoks hemiju gvožđa i mangana, koja je izuzetno značajna za ponašanje teških metala u vodenoj sredini zbog velikog sorpcionog i koprecipitativnog kapaciteta ovih hidroksida.



Slika 3. Kretanje polutanata u biosferi sa osvrtom na hidrosferu [94].

Tabela 4.

Odnos veličina grupa jedinjenja u vodi [95].

Idealni rastvor			Filtracija		Rastvori	
0,0001 μm 1nm			0,01 μm	0,1 μm	0,45 μm	1 μm
Rastvori			Koloidi		Čestice	
Slobodni metalni jon	Jonski-parovi Metalni helati	Organski kompleksi	Metalne grupe povezane za organska jedinjenja velike molekulske mase	Metalne grupe sorbovane na koloidima	Metalne grupe u organskom materijalu	Neorganski rastvori, sorpcija, precipitacija
Grupe						
Pb ²⁺ Cd ²⁺	PbCO ₃ PbHCO ₄ PbNTA PbCl CdCO ₃ CdCl CdCl ₂	Pb,Cd-fulvinsko kiseli kompleksi	Pb,Cd-fulvinsko kiseli kompleksi	Pb,Cd-Fe(OH) ₃ Pb,Cd-MnO ₂	Pb,Cd-amino kiseline Pb,Cd organski kompleksi	Pb,Cd-gline PbCO ₃ (s) CdCO ₃ (s) Pb ₃ [(OH) ₂ (CO ₃) ₂] CdS
Olovo & Kadmium						

U toku mikrobiološke degradacije organskih supstanci nastaju i kompleksirajući agensi koji utiču na pokretljivost teških metala u vodenoj sredini.

U hidrosferi u odnosu na veličinu čestica elementi se javljaju u jednoj od tri kategorije. Varijacije grupa sa veličinom prikazane su za olovo i kadmijum u tabeli 4 [95]. Za grupe <0,45 μm se arbitrarno kaže da su rastvorljive, a preko te veličine su partikularne ili su u suspenziji ili u sedimentima.

2.2.2.3. Teški metali u sedimentima

Teški metali se povezuju sa sedimentima na brojne načine, a najvažniji procesi su: hemisorpcija teških metala na Mn/Fe hidrooksid, precipitacija jedinjenja teških metala, flokulacija, i povezivanje u komplekse sa organskim materijama [31,96,97].

Inkorporacija u strukturu minerala, npr. glinu, može da se javi zamenom jona jednog metala drugim, kao što Pb^{2+} zamenjuje K^+ ili Ca^{2+} . Metal može da postane inkorporiran u strukturu minerala i u ljuskama morskih školjki. Slabo rastvorljiva jedinjenja teških elemenata obično su povezana sa anjonima kao što su hidroksidi, sulfidi, karbonati i fosfati.

Fizička sorpcija može da se javi elektrostatičkom privlačnošću koja po karakteru nije specifična. Kad je u pitanju hemisorpcija ili koprecipitacija značajno je pomenuti sorpciju teških metala na gline. Ova sorpcija je kontrolisana brojem slobodnih sorpcionih mesta na površini gline. Sa povećanjem sposobnosti bubrenja gline povećava se njena površina, a sa tim se povećava i akumulacija teških metala [98].

Hemisorpcija i krajnja koprecipitacija teških elemenata sa hidro-oksida mangana i gvožđa, je glavni proces za inkorporaciju teških metala u sedimente. Hidro oksidi mogu biti i amorfni i kristalni. Glavne Fe komponente su $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 , amorfni $FeO(OH)$ i $\alpha-FeO(OH)$, dok su Mn komponente $\delta-MnO_2$, $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$, $MnO(OH)$ i $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$. Ova dva metala podležu oksidacionim i redukcijonim reakcijama. Oba su mobilna u redukovanom stanju Mn(II) i Fe(II) i formiraju nerastvorljive grupe u oksidovanom stanju, Mn(III), Mn(IV) i Fe(III). Sorpcija teških metala uključuje sorpciju na površini hidro-oksida, pa onda izmenu protona ili drugog metalnog jona.



Ako se veličina čestica povećava metalni joni mogu da postanu inkorporirani u rešetku hidro-oksida. Sorpcija teških metala na hidroksi-oksidi i krajnja sedimentacija materijala može da se nazove i ko-precipitacija.

Organski materijali učestvuju u rastvaranju metalnih grupa tako što obrazuju komplekse sa metalnim jonima, a mogu i da oduzimaju metalne jone iz rastvora i prenose ih u sedimente. Huminske supstance sa velikom molekulskom težinom, u svom molekulu mogu da sadrže organske grupe kao što su polisaharidi, proteini i fenoli, koji lako kordiniraju sa metalnim jonima. Zbog njihove veličine huminske supstance su nerastvorljive. Fulvinske kiseline su slične, ali manje kondenzovane, i ostaju u rastvoru i zato su metalni joni kordinirani sa njima rastvorljivi. Organska jedinjenja koja sadrže metalne jone mogu biti preneti sorpcijom na Fe/Mn okside.

Karbonati i fosfati su značajne neorganske materije u sedimentima. Metalni joni mogu biti ko-precipitirani sa kalcijum-karbonatom. Metalni joni mogu takođe da menjaju strukturu kalcijum – karbonata iz uobičajene kalcit do manje stabilne aragonit

strukture. Sorpcija može da bude prvi korak inkorporacije teških metala na CaCO_3 . Kad se završi sorpcija i kako kristal raste metalni jon postaje zarobljen u čvrstom stanju. Sami teški elementi formiraju nerastvorljive karbonate. Ovo može da stvori utisak da se sedimenti sastoje od dobro definisanih odvojenih faza. Obično, faze su pomešane, npr. jedna faza može da oblaže drugu. Organske obloge javljaju se na Fe/Mn hidroksidima i glinama, a Fe/Mn hidro-oksidge obloge javljaju se na glinama.

2.2.3. TEŠKI METALI U ZEMLJIŠTU

2.2.3.1 Izvori teških metala u zemljištu

Zbog njene heterotrofne prirode zemljinu koru, kao deo litosfere, nije lako opisati kao atmosferu i hidrosferu. Čine je stene i zemljište, koje je preko hrane u direktnom kontaktu sa ljudima. Povećanje populacije nosi sa sobom i povećane zahteve u hrani, a nasuprot tome i degradaciju zemljišta, kao bitnog ekološkog i poljoprivrednog resursa. Do degradacije zemljišta dovode i teški metali, koji mogu da smanje i prinos i kvalitet proizvoda. Teški metali u zemljištu nastaju raspadanjem matičnog supstrata i iz brojnih spoljašnjih izvora kontaminacije. Formiranje zemljišta (pedogeneza) je proces kojim se tanak površinski sloj zemljišta obrazuje na materijalu nastalom raspadanjem stena, postepeno povećavajući debljinu čime se formira zemljišni profil. Iz tih razloga relativni nivo teških metala u zemljištu stoji u vezi sa koncentracijom metala u stenama. Teško je precizno odrediti odnos između teških metala u matičnom supstratu i zemljištu koje od njih potiče, ali visoki nivoi teških metala u matičnom supstratu ukazuju i na visok nivo teških metala u zemljištu.

Procenjuje se da je prosečna koncentracija kadmijuma u zemljinoj kori 0,1 mg/kg [95,99]. Geohemijski kadmijum je u vezi sa Zn, jer su elektronegativni, ali kadmijum od cinka ima veći afinitet prema S. Najznačajniji izvor kadmijuma je mineral sfalerit (ZnS). Zemljišta nastala na vulkanskim stenama sadrže 0,1-0,3 mg/kg, na metamorfnim 0,1-1,0 mg/kg i na sedimentnim stenama 0,3-11 mg/kg kadmijuma [100]. Kadmijum se koncentriše u kaolinu i naslagama škrljaca, dok u visoko alkalnim zemljištima nivo Cd može biti nizak zbog male mobilnosti metalnih jona, na visokim pH vrednostima zemljišta.

Olovo je elemenat koji se nalazi u tragovima (< 0,1 % težinski) u stenama i zemljištu, ali sa jakim afinitetom prema sumporu posebno u mineralu galenit (PbS). Glavni olovni mineral PbS oslobađa olovo pri raspadanju pošto se sulfid oksiduje. Kao i drugi teški metali olovo ima veću koncentraciju u organskom zemljištu nego u mineralnom zemljištu, ustvari najveću u glinovitom zemljištu. Olova ima u većim koncentracijama u kiselim magmatskim i kaolinskim stenama, a manje u krečnjačkim jer stepen njegove mobilnosti u zemljištu se povećava sa povećanjem kiselosti. Olovo ima tendenciju povećanja koncentracije sa povećanjem sadržaja silikata. Sedimentne stene u proseku sadrže 23 mg/kg, a crni škrljci bogati organskom materijom i mineralima sumpora imaju visok sadržaj olova (> 30 mg/kg) [75]. Vrlo je bitno drenažno stanje zemljišta i ono može da modifikuje očekivani nivo koncentracije iz matičnog supstrata.

Antropogeni izvori teških elemenata u zemljištu su ili primarni izvori, tj. teški metali dodati zemljištu kao posledica obrade zemljišta, recimo đubrenjem, ili sekundarni izvori kad se teški elementi dodaju kao posledica bliske aktivnosti, kao što je topljenje ili taloženje aerosola.

Značajni izvori teških elemenata u zemljištu su: atmosferski polutanti iz motornih vozila, mineralna đubriva, pesticidi, organska đubriva, rudnici i topionice obojenih metala, metalurške industrije i otpadni muljevi. Koji izvor je značajan za pojedine elemente, prikazano je u tabeli 5. Iz tabele se vidi da su olovo, kadmijum i arsen glavni zagađivači.

Tabela 5.

Izvori elemenata koji mogu da zagade zemljište [96,101-106].

Izvor	Određeni elementi
Primarni izvori:	
Đubriva (fosfatna)	Cd, Pb, As
Kreč	As, Pb
Pesticidi	Pb, As, Hg
Otpadni mulj	Cd, Pb, As
Navodnjavanje	Cd, Pb, Se
Gnojiva	As, Se
Sekundarni izvori:	
Aerosoli od automobila	Pb
Topionice	Pb, Cd, Sb, As, Se, In, Hg
Spaljivanje otpadaka	Pb, Cd
Rudarske oblasti	Pb, Cd, As, Hg
Istrošene gume	Cd
Boje	Pb, Cd
Mora	Se
Odlaganje otpadaka	Pb, Cd, As,
Aerosoli (široki opseg)	Pb, As, Cd, Se
Sagorevanje uglja	As, Se, Sb, Pb
Hloroalkalne ćelije	Hg

Zbog obezbeđenja zdrave hrane bitan je uticaj teških metala iz primarnih izvora na poljoprivredno zemljište. U tabeli 6 je prikazano koliki je uticaj pojedinih primarnih izvora na koncentraciju olova i kadmijuma u poljoprivrednom zemljištu.

Tabela 6.

Nivoi teških elemenata u primarnim izvorima dodati poljoprivrednom zemljištu ($\mu\text{g/g}$) [96,101-104,107-109].

Element	Fosfatna đubriva	Azotna đubriva	Krečnjak	Otpadni mulj	Gnojivo	Navodnjavanje	Pesticidi
Cd	0,1-190	<0,1-9	<0,05-0,1	2-3000	<0,1-0,8	<0,05	
Pb	4-1000	2-120	20-1250	2-7000	0,4-16	<20	11-26

Iz tabele se vidi da su razlog za brigu tri izvora: pesticidi, fosfatna đubriva, i otpadni mulj. Pesticidi, bakar arsenat i arsenit, bakar acetoarsenat, živa hlorid i živina organo jedinjenja, mogu da doprinesu visokom nivou arsena, olova i žive gde se pesticidi koriste. Fosfatna đubriva su izvor arsena, kadmijuma i olova, a otpadni mulj

je značajan izvor kadmijuma i olova. Doprinos teških elemenata u zemljište iz sekundarnih izvora se teško određuje, pošto zavisi od udaljenosti i intenziteta izvora i atmosferskih uslova.

Ispitivanjima dobijen srednji nivo kadmijuma za 1642 uzorka zemljišta širom sveta kretao se od 0,1 do 1,0 $\mu\text{g/g}$, sa srednjom vrednošću je 0,62 $\mu\text{g/g}$ [108]. Ukupna svetska jednogodišnja emisija kadmijuma u atmosferu procenjuje se na 8100 tona, od čega je 800 tona iz prirodnih izvora i 7300 tona iz antropogenih izvora [105]. Procenjuje se da je ukupno godišnje dospevanje kadmijuma u zemljišta Evrope iz atmosfere između 2,6 do 19 g/ha, a za poljoprivredna zemljišta 3 g/ha kadmijuma [110]. Iz tabele se vidi da se relativno visoke koncentracije kadmijuma nalaze u fosfatnim đubrivima što potiče iz sirovih fosfata od kojih se proizvode đubriva. Pored kadmijuma u fosfornim đubrivima ima i drugih teških metala među kojima je i olovo, ali zbog njihovog težeg usvajanja od strane biljaka oni nisu štetni kao Cd. Značajan antropogeni izvor kadmijuma u zemljištu je i stajnjak, sa najčešćim opsegom koncentracija od 0,3 do 1,8 mg/kg [105].

Otpadni muljevi su značajan izvor kadmijuma u zemljištu. Prema istraživanjima u Zapadnoj Evropi koncentracija kadmijuma se kreće između 1 i 3650 mg/kg u suvoj materiji kanalizacionog mulja [111]. Ako se uzme u obzir srednja vrednost od 23 mg Cd/kg u kanalizacionom mulju, onda bi jednogodišnje unošenje kadmijuma u životnu sredinu, preko zemljišta iznosilo 480 tona godišnje [110]. Maksimalno prihvatljiva koncentracija kadmijuma u kanalizacionim muljevima (u suvoj materiji) za poljoprivredna zemljišta, u Evropi varira od 5 mgCd/kg (Holandija) do 20 mgCd/kg (Nemačka) [112].

Radena su ispitivanja koncentracije olova za 4970 uzoraka zemljišta širom sveta i ustanovljen je opseg od 1 do 888 $\mu\text{g/g}$, sa prosekom od 29,2 $\mu\text{g/g}$ [108]. Nije moguće naći površinsko zemljište da nije zagađeno olovom, a uobičajena koncentracije se kreću od 10 do 20 ppm, dok nivo iznad 100 ppm već ukazuje na zagađenje. Organska zemljišta imaju viši nivo olova nego mineralna zemljišta.

Kontaminacija zemljišta olovom je antropogenog porekla i dolazi iz : rudnika, motornih vozila, industrija koje koriste azo-boje, topionica, i sredstava koja se primenjuju u agrotehničkim merama, tj. pesticidi na bazi olovo-arsenata. Rezultati ispitivanja pokazuju da je saobraćaj jedan od glavnih zagađivača zemljišta olovom [113].

Smatra se da su zemljišta oko rudnika (1-3 km) kontaminirana olovom i neupotrebljiva za gajenje biljaka, jer sadrže oko 1500 mgPb/kg, a to je za više od 15 puta od prirodnog nivoa za olovo u poljoprivrednom zemljištu.

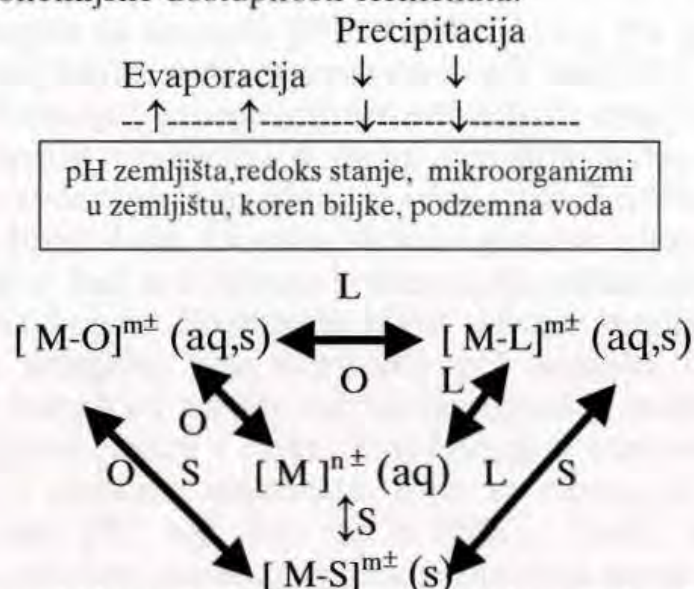
Pošto su otpadni muljevi značajni izvori olova u zemljištu Komisija Evropske zajednice (1982) propisala je direktivu za korišćenje otpadnih muljeva u poljoprivredi. Prema odluci komisije zabranjuje se unošenje otpadnog mulja u poljoprivredno zemljište ukoliko se njime unese više od 10 kg olova/ha/godini. U Nemačkoj prema odluci Ministarstva za poljoprivredu, propisano je da se na zemljišta koja sadrže >100 mg olova /kg ne sme stavljati otpadni mulj, a otpadni mulj za poljoprivredna zemljišta ne sme sadržavati više od 1200 mg olova/kg suve materije [114].

Pošto zaštita životne sredine treba da se sastoji u preventivi, Ministarstvo poljoprivrede šumarstva i vodoprivrede u sporazumu sa Ministarstvom zaštite životne sredine je u Službenom glasniku RS br. 23/94 objavilo Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama

njihovog ispitivanja [115]. U ovom Pravilniku maksimalno dozvoljene koncentracije u zemljištu za kadmijum iznose 3 mg/kg, a u vodi za navodnjavanje 0,01 mg/l, dok vrednosti za olovo u zemljištu iznose 100 mg/kg, a u vodi 0,1 mg/l. Vrednosti za cink u zemljištu su 300 mg/kg, a u vodi 1,0 mg/l.

2.2.3.2. Hemijske reakcije teških metala u zemljištu

Kad je reč o transportu teških metala kroz zemljište potrebno je znati hemijsku formu jedinjenja, njihovu rastvorljivost, sorpcione i desorpcione karakteristike jedinjenja u odnosu na komponente zemljišta kao što je glina i organske materije. Posledice ovog sastava su i promene zemljišne pH vrednosti, elektropotencijala i hemijske i biohemijske dostupnosti elemenata.



M-L – neorganski kompleks; M-O –organski kompleks; M-S-sorbovani metal.

Slika 4. Šematski prikaz reakcije teških metala u zemljištu [116].

Zbog kompleksne prirode zemljišta zbog heterogenosti i varijabilnosti od mesta do mesta, teško je biti vrlo precizan u hemijskim reakcijama teških elemenata u zemljištu. Opšta šema za reakcije teških metala u zemljištu data je na slici 4. Mobilnost teških metala u zemljištu je jedna od osnovnih osobina koja određuje njihovu koncentraciju i mesto u zemljišnom profilu. U tabeli 7 je prikazan pokušaj da se generalizuje relativna mobilnost, s tim što sigurno ima i izuzetaka.

Tabela 7.

Relativna mobilnost teških elemenata u zemljištu [105].

Relativna mobilnost	Stanje			
	Oksidujuće	Kiselo	Neutralno,Alkalno	Redukujuće
Vrlo visoka			Se	
Visoka	Se	Se, Hg		
Srednja	Hg, As, Cd	As, Cd	As, Cd	Ti
Niska	Pb, As, Sb, Ti	Pb, Bi, Sb, Tl	Pb, Bi, Sb, Tl, In	
Vrlo niska	Te	Te	Te, Hg	Te, Se, Hg, As
Imobilna				Cd, Pb, Bi, Tl

2.2.4. TEŠKI METALI U BILJKAMA

2.2.4.1. Usvajanje i raspodela teških metala u biljkama

Teški metali najvećim delom u lanac ishrane ulaze preko biljaka. Mehanizam sakupljanja, raspodela, koncentracije i efekti teških metala u biljkama ne mogu se generalizovati iz razloga što su one pod uticajem teških metala iz vazduha, vode i zemlje. Pored toga što biljke predstavljaju važnu kariku u kruženju elemenata u prirodi one su i pouzdan indikator nedostatka ili viška pojedinih elemenata u životnoj sredini, a mogu se koristiti i za dekontaminaciju sredine.

Inkorporacija teških elemenata u biljke uglavnom se postiže unošenjem iz zemljišta kroz koren. Unošenje može takođe da bude i iz taloga teških elemenata na lišću, od zemljišta ili aerosola [99,105,108,117,118]. Na unošenje utiču mnogi faktori: okolina u kojoj biljka raste (temperatura, pH zemljišta, aeracija zemljišta, električni potencijal i đubrenje), kompeticija između biljnih vrsta, vrsta biljke, veličina, korenov sistem, dostupnost elemenata u talogu zemljišta ili na listovima, tip lišća, vlažnost zemljišta i snabdevanje energijom korena i lišća, zatim udaljenost biljke od izvora elementa, godišnja doba, klimatski uslovi i genetski efekti. Dostupnost u zemljištu je vrlo bitan faktor kad je u pitanju koncentracija teških metala u biljkama, za diktirano unošenje preko korena. Dostupnost zavisi od vrste zemljišta i hemijskih osobina teških elemenata u zemljištu, koje kontrolišu pH zemljišta i provodljivost. Zemljišta sa niskom pH vrednošću i niskim sadržajem organskih materija pogodna su za usvajanje olova, kadmijuma, bakra i cinka. Povećavanjem oksidacionih karakteristika sredine povećava se i unošenje elemenata, osim za olovo, što je verovatno povezano sa nerastvorljivošću Pb^{2+} soli, kao što je $PbSO_4$. Znači, da izuzev olova u vlažnim i redukcionim uslovima unošenje metala je značajno manje nego u suvim i oksidacionim uslovima. Iz poređenja koncentracije olova i kadmijuma u odnosu na pH i elektropotencijal došlo se do zaključka da sa povećanjem elektropotencijala i kiselosti zemljišta dolazi do povećanja unošenja kadmijuma, a smanjenja unošenja olova. Razlika verovatno nastaje zbog manje rastvorljivosti soli Pb u poređenju sa solima Cd.

Koliko je unošenje teških metala iz zemljišta može se proceniti iz koeficijenta biološke absorpcije (BAC):

$$BAC = \frac{(Mp)}{(Ms)}$$

gde je: Mp – koncentracija elemenata u biljci,

Ms – koncentracija elemenata u zemljištu.

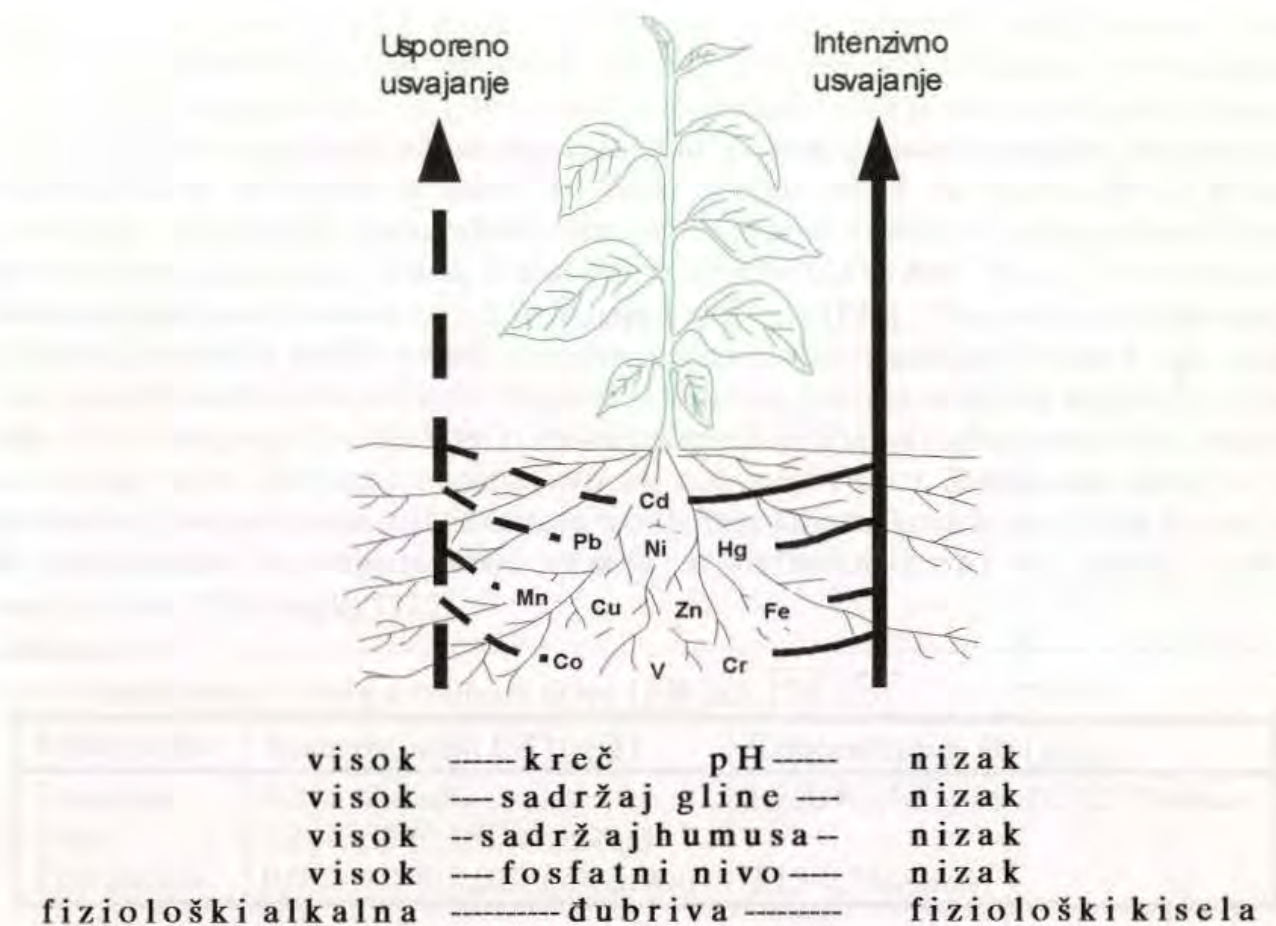
Može da se koristi i relativni absorpcioni koeficijent (RAC).

$$RAC = \frac{(Mp)}{(Mrp)}$$

gde je: Mp – koncentracija elemenata u biljci;

Mrp – koncentracija elemenata u referentnoj biljci [117,119].

Kako sastav i pH zemljišta utiču na usvajanje teških metala u raznim zemljišnim uslovima pokazano je na slici 5.



Slika 5. Usvajanje teških metala od strane biljaka [120].

Koncentracije teških elemenata u biljkama ponekad pokazuju sezonski efekat, npr. nivo olova ima tendenciju povećanja u jesen i zimu. Za ovo postoje brojni razlozi kao što je gubitak vegetativnog materijala tokom zime (starije lišće usvaja olovne aerosole lakše nego novo lišće), smanjena brzina vetra daje više prilike za taloženje aerosola, a i količina padavina varira sezonski. Teški metali mogu da uđu u biljku i preko lišća, npr. unošenje olova preko lišća može biti važnije nego unošenje preko korena. Ispitivanja pokazuju da toksičnost teških elemenata za biljke opada po redu As(III) ~ Hg > Cd > Tl > Se (IV) > Te (IV) > Pb > Bi ~ Sb [29,121].

Tabela 8.

Interakcije kadmijuma i olova sa drugim elementima u biljkama.

Element	Antagonistički sa:	Sinergistički sa:
Cd	Ca, P, K, Zn, Al, Se, Mn	Pb, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Fe, Ni, Mg, Cu
Pb	Ca, P, S, Zn	Cd

Redosled, međutim zavisi od osobina zemljišta, tipa biljke i prisustva drugih elemenata. Kad je u pitanju toksičnost onda je vrlo bitno da li je uzajamno dejstvo prisutnih elemenata sinergističko ili antagonističko. Pod pojmom sinergizma podrazumeva se sadejstvo dva ili više metala, obzirom na stepen zajedničkog dejstva.

Njihov zajednički efekat može biti jednak zbiru njihovih pojedinačnih efekata (sumacija dejstava) ili viši od zbira njihovih pojedinačnih efekata (potencioniranje dejstva). O antagonizmu se govori kad je zajednički efekat dve supstancije manji od zbira njihovih pojedinačnih efekata, tj. kad postoji izvestan gubitak dejstva. Lista interakcija je prikazana u tabeli 8. Teški metali mogu da inhibiraju ili podstiču usvajanje neophodnih mineralnih elemenata, što se ogleda u antagonizmu između kadmijuma i kalcijuma i cinka, i sinergizmu između Cd^{2+} i Mn^{2+} i Cu^{2+} . Iz ovoga se vidi da kadmijum utiče na sadržaj i distribuciju kalcijuma [122]. Zbog svih ovih faktora koji diktiraju unošenje teških metala njihova koncentracija značajno varira, i nije moguće dati njihovu adekvatnu srednju vrednost. Međutim, postoje neki pokušaji koji su dati u tabeli 9. Kod nas je Pravilnikom o maksimalnim količinama štetnih materija i sastojaka u stočnoj hrani, Savezno ministarstvo za poljoprivredu u Službenom listu br. 2/90 normiralo koncentracije teških metala u biljkama koje se koriste za stočnu hranu, tako da maksimalno dozvoljena koncentracija za kadmijum iznosi 0,5 mg/kg, olovo 10 mg/kg i cink 2000 mg/kg [123].

Tabela 9.

Nivoi kadmijuma i olova u biljnom tkivu [101,105,124,125].

Vrsta biljke	Koncentracija Cd ($\mu\text{g/g}$)	Koncentracija Pb ($\mu\text{g/g}$)
Detelina	0,28 (Kanada)	1,3(UK);4,2 (Nemačka);2,7(Poljska)
Seno	0,14-0,33 (0,18) (Nemačka)	
Žito (zrno)	0,012-0,036(0,022)(Australija)	0,13-0,28(Finska)

2.2.4.2. Interakcija biljka-zemljište

Neophodno je obratiti pažnju na biljno tkivo kada se govori o unošenju teških elemenata u biljake. Pošto metali uglavnom ulaze u biljku kroz korenov sistem nije iznenađujuće da su koncentracije teških elemenata često najviše u korenu. Po redosledu: koren>stablo>lišće>plod>seme, njihov nivo se smanjuje kad je izvor teških metala u zemljištu. Unošenjem preko lišća može da se promeni ovaj redosled. Pod uslovom da su drugi faktori konstantni, moguće je porediti unošenje teških elemenata u različite vrste biljaka.

Element iz zemljišta može da dođe do površine korena ili difuzijom pod uslovom da postoji koncentracijski gradijent u zemljištu, ili jonskom izmenom između npr. gline i korena koji su u kontaktu. Ulazak elemenata u koren dešava se ili pasivnom difuzijom kroz ćelijsku membranu, ili što je češće, procesom aktivnog transporta nasuprot koncentracionom gradijentu i elektrohemijomskom potencijalu. Na neki način koren se ponaša kao selektivna membranska elektroda gde je u većini slučajeva koncentracija jona veća unutra nego spolja. Stoga je potrebna energija da bi se olakšalo kretanje elementa kroz ćelijsku membranu.

Transfer elementa iz zemljišta do površine korena može biti ili kontaktna izmena ili proton izmena. Energija za aktivni transport dolazi iz metaboličkog procesa respiracije. Formirani ugljen-dioksid sa vodom proizvodi neophodne protone za proces izmene, iz procesa disocijacije ugljene kiseline. Druga mogućnost je da metalne grupe prolaze kroz membranu u korenov sistem pomoću prenosioca. Prenosilac može da bude kompleksni agens kao organska kiselina ili protein koji vezuje metalne grupe, transportuje ih kroz membranu i onda se disocira oslobađajući grupe koje ulaze u ćelijske vakuole. Korenovi mogu da izlučuju jedinjenja koja pomažu da metalne grupe

budu dostupne biljkama. Materije koje se proizvode su organske kiseline i helatni agensi za rastvaranje metalnih grupa. Helati u ćelijskom zidu ili na površini korena vezuju teške metale i na taj način smanjuju njihovo usvajanje, iz razloga što su metali u helatnom obliku manje pokretljivi nego u jonskom [126]. Simbiotske gljive, nazvane mikorize, takođe su uključene u ovaj proces. Postoje i drugi mehanizmi kao pinocitoza gde se grupe vežu za površinu membrane, postaju inkorporirane u membranu i oslobađaju se na drugom mestu. Unošenje elemenata preko lišća ide ili preko stoma ili kroz lisnu kutikulu, ili i na jedan i na drugi način. Osnovni put je verovatno kroz lisnu kutikulu. Ulaz elemenata u biljke kroz lišće značajniji je za elemente polutante zbog taloga aerosola.

Kad uđu u biljku grupe teških elemenata mogu se transportovati kroz ksilem, ali ovo varira od elementa do elementa, npr. izgleda da je kadmijum prilično mobilan, dok olovo ima tendenciju da ostaje fiksirano u korenu. Elementi mogu da postoje kao slobodni joni ili kao kompleksi, citrati i oksalati koji utiču na mobilnost elemenata. Metalne grupe mogu da se jave i u floemu (kroz koji se prenose ugljeni hidrati kroz biljku), lateralnim transportom iz ksilema i remobilizacijom grupa iz lišća u floem u vreme njihovog opadanja. Kretanje kroz ksilem i floem delom je zavisno od intenziteta transpiracije, tj. kretanja vode kroz biljku.

2.2.4.3. Mehanizmi delovanja teških metala na biljke

Na osnovu intenziteta sakupljanja teških metala biljke se mogu klasifikovati na akumulatore, indikatore i izlučivače elemenata [117,127]. Biljke akumulatori imaju mogućnost uzimanja velike količine određenih metala bez toksičnih efekata za biljku. Indikatorske biljke su one čije je unošenje metala odgovor na koncentraciju u zemljištu. Zato se mogu koristiti kao indikatori izvora i intenziteta. Ove biljke su takođe biljke koje prave razliku prema metalnim jonima i mogu da vrše bioprečišćavanje u odnosu na element. Na osnovu efekata delovanja teški metali se mogu podeliti na: esencijalne i neesencijalne. U zavisnosti od nivoa koncentracije teških metala definisana je toksičnost, što je prikazano je u tabeli 10.

Tabela 10.

Nivo toksičnosti nekih teških metala na biljke [99,105,127].

Element	Rastvor nutrijenta mg/l			Koncentracija u biljci µg/g	
	Deficit	Normalan	Toksičan	Nema efekata	Toksičan
As(III)		<0,02	0,02-7,5	1-1,7	5-20
Bi			27		
Cd		<0,05	0,2-9	0,05-0,2	5-30
Hg					1-3
Pb		<3	3-20	5-10	30-300
Se(IV)	<0,02	<1	1-2	0,01-2	5-30
Sb				7-50	150
Te(IV)		<6	>6		
Tl		<1	1		20-30

Teški metali, posebno oni sa toksičnim dejstvom, utiču na odvijanje brojnih fiziološko-biohemijskih procesa kao što su: mineralna ishrana, fotosinteza, disanje, vodni režim, rastenje, razviće i prinos biljaka. Kojim elementom su izazvani pojedini biohemijski procesi, prikazano je u tabeli 11.

Tabela 11.

Neki od biohemijskih procesa na koje utiču teški metali [101,105,128-130].

Proces	Elementi
Promena permeabilnosti ćelijske membrane	Cd, Hg, Pb
Inhibicija sinteze proteina	Hg
Vezuju se za tiol i SH grupe	Hg, Pb, Cd, Tl, As(III)
Kompeticija za mesto sa esencijalnim metabolitima	As, Sb, Se, Te
Afinitet za fosfatne grupe	većina teških metala
Zamena esencijalnih atoma	Se, Tl
Zauzimanje mesta za esencijalne grupe kao PO_4^{3-} i NO_3^-	As, Se, Te
Inhibicija određenih enzima	Tl, Pb, Cd
Utiču na: respiraciju fotosintezu otvaranje stoma transpiraciju	Cd, Pb Cd, Pb, Hg, Tl, Cd, Tl, Pb Cd, Pb, Hg, Tl, As

Teški metali inhibiraju biosintezu proteina u biljkama i podstiču njihovu hidrolizu. Oni inhibiraju asimilaciju azota preko SH- grupa proteina i enzima nitrat-reduktaze, cisteina, histidina i purina [130]. Teški metali utiču i na vodni režim biljaka preko usvajanja, transporta i odvajanja vode. Preko morfološke, anatomske i životne aktivnosti korena i nadzemnih organa usporavaju vaskularni transport vode u biljci i dovode do propadanja ćelija provodnih sudova [131]. Njihovo dejstvo se odražava i na promenama u anatomske i morfološke građi lista, gustini i veličini stoma i difuznom otporu stominog aparata. Teški metali specifično utiču na proces fotosinteze, i to pre svega na sadržaj i metabolizam pigmenata. Oni inhibiraju biosintezu hlorofila na nivou protohlorofilida delujući na protohlorofilid reduktazu [132,133]. Teški metali prisutni u citoplazmi i mitohondrijama inhibiraju proces disanja. U citoplazmi inhibiraju aktivnost enzima direktne oksidacije glukoze, a u mitohondrijama Krebsov ciklus i transport elektrona u procesu oksidativne fosforilacije [134,135]. Bitno je istaći da teški metali utiču na anatomske i morfološke građu, rastenje i razviće biljaka, smanjujući plastičnost i elastičnost ćelijskog zida i hidratantnost ćelija. U zavisnosti od koncentracije oni često inhibiraju proces deobe ćelija, a mogu da ispolje i mutageno dejstvo [136].

Biljke imaju mehanizam za izbegavanje povišenog unošenja toksičnih metala. U zavisnosti od mesta delovanja ovi mehanizmi se mogu svrstati na spoljašnje i unutrašnje. Spoljašnji se zasnivaju na vezivanju metala u ćelijskom zidu, izlučivanju organskih kiselina i helata preko korena u spoljašnu sredinu, uspostavljanju pH i redoks barijere. Unutrašnji mehanizmi tolerantnosti biljaka prema visokim koncentracijama metala započinju ulaskom metala u ćeliju, tj. njihovim transportom

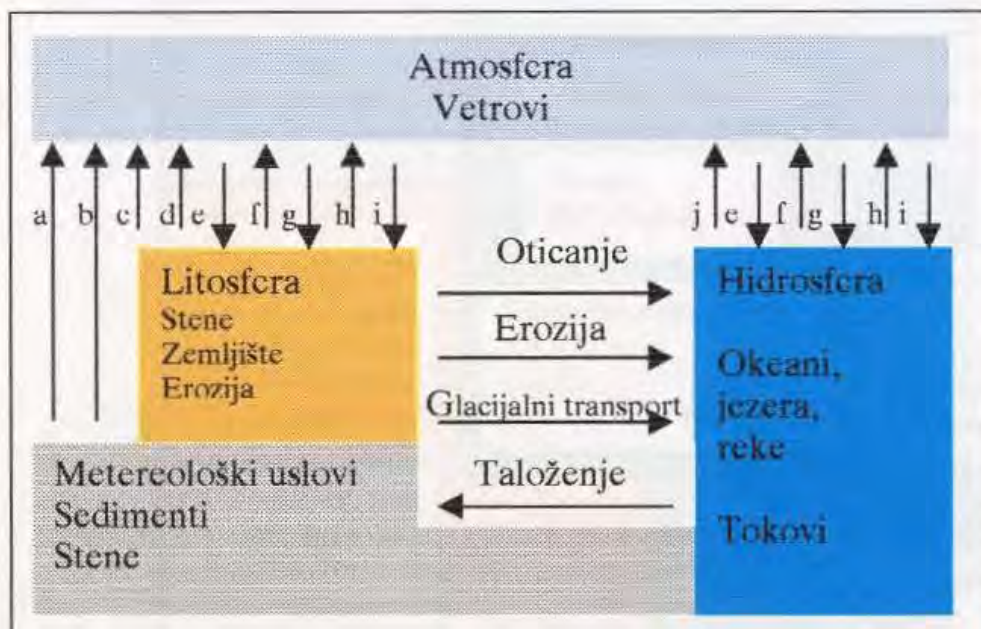
kroz plazmalemu. Ovo se zasniva na stvaranju kompleksa metala sa proteinima i organskim kiselinama i nakupljanju teških metala u vakuolama [137].

Biljne vrste se razlikuju po mogućnosti da apsorbuju i akumuliraju teške metale u svoja tkiva. Poznato je da se kadmijum dosta jako akumulira u zeljastim biljkama i gljivama, izuzev graška gde se slabo akumulira [138,139].

Fotosintetski aparat kukuruza je manje podložan negativnom uticaju teških metala, zato što ova biljka verovatno poseduje efikasan mehanizam detoksikacije, u koji je uključena indukcija sinteze metalotioneina, ali je zato podložan nakupljanju kadmijuma zbog njegovog afiniteta prema metalotioneinu [138,139]. Ispitivanja pokazuju da se sadržaj hlorofila u ječmu smanjio, a u kukuruzu povećao nakon gajenja u prisustvu povećanih koncentracija Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} . Najveći sadržaj hlorofila u kukuruzu izazvalo je dodavanje cinka [140]. U zavisnosti od organa i genotipova pšenice teški metali imaju različit uticaj na usvajanje mikro i makroelemenata, što se najviše odražava na usvajanje magnezijuma [141,142].

2.3. BIOGEOHEMIJSKI CIKLUSI TEŠKIH METALA

Biosfera je po svojoj masi zanemarljiva u odnosu na druge sfere, a suma masa atmosfere, hidrosfere, litosfere i biosfere čini oko 0,4% od ukupne mase zemlje. Sastavi ove četiri sfere su prilično različiti kao i osnovna fizička stanja svake sfere.



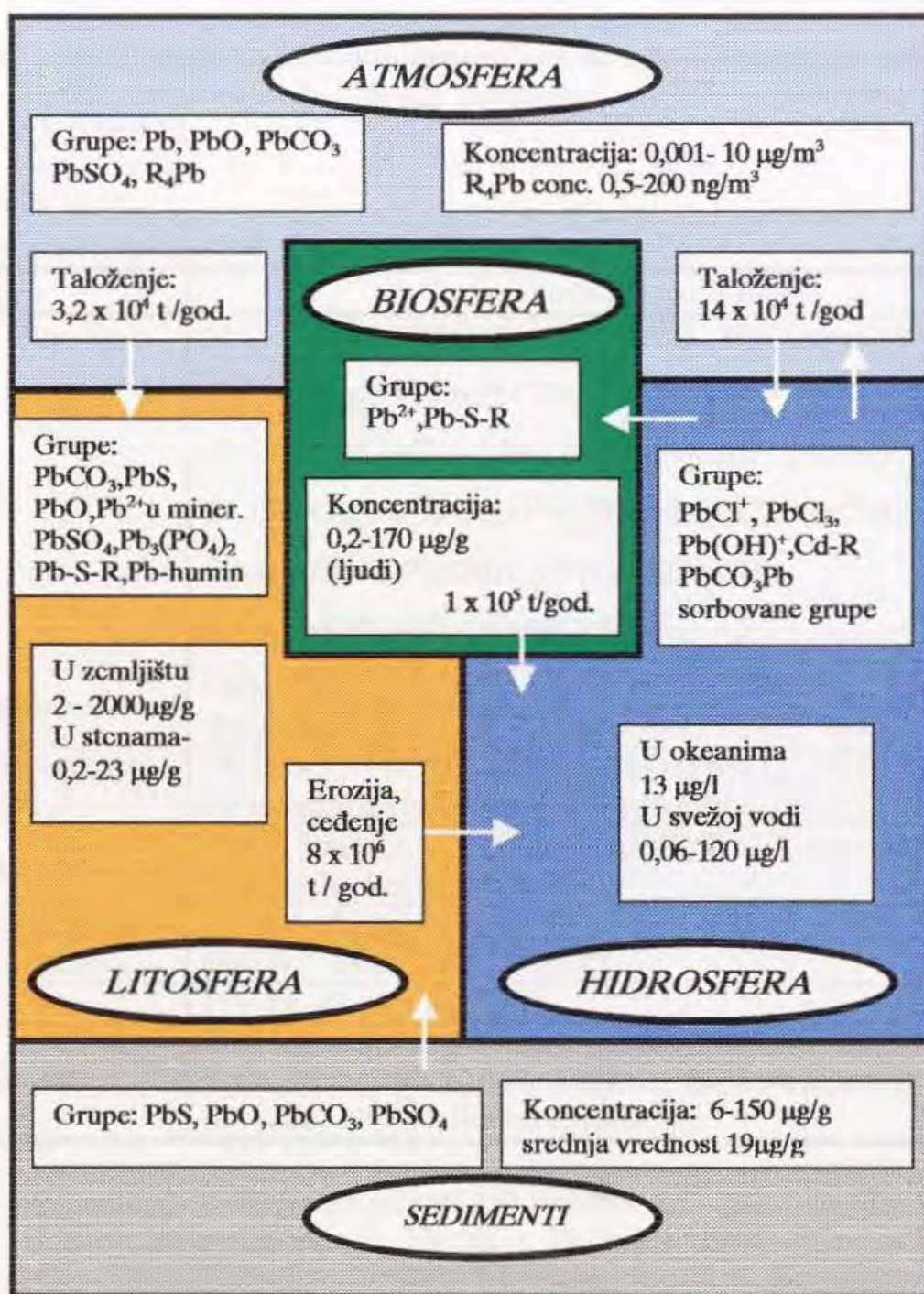
Slika 6. Transport materija unutar fizičkog sveta:

- a) vulkanska aktivnost, b) i c) atmosferski uslovi, d) aerosoli, e) padavine, f) degazacija, g) absorpcija, h) isparavanje, i) precipitacija, j) rasprskavanje [94,143, 144, 145].

Kruženje elemenata unutar i između ovih sfera rezultat je različitih materijalnih i energetskih interakcija. Izvori energije u ovim sferama su zračenje sunca (UV, vidljivo i infra-crveno), mehanička energija (kinetička i potencijalna), hemijska i termalna energija zemlje u koju ulazi i nuklearna energija (npr. raspad ^{40}K). Šema koja prikazuje raznolikost ovih transportnih mehanizama prikazana je na slici 6 [94]. Ova šema ne uključuje biosferu, jer bi se moralo dodati i kruženje elemenata između žive materije i neživih sfera. Postoje mnoge nepoznanice oko tragova metala kad su u pitanju emisije vulkana i odlaganje u morskim sedimentima [136]. Uopšteno, vremena zadržavanja teških metala u atmosferi su reda veličine dana do nedelja, u svežoj vodi od meseca do godine, u okeanima hiljade godina, u morskim sedimentima oko 10^8 godina. Vreme boravka može se odrediti i eksperimentalno, korišćenjem stabilnih izotopa ili radioaktivnih tragača. Zbog svoje toksičnosti teški metali procesima bioprečišćavanja (biopurifikacije) bivaju diskriminirani kad uđu u biološki sistem. Ovaj proces čini niz fizičkih, hemijskih i mikrobioloških pojava [146,147,148].

2.3.1. OLOVO

Biogeochemijski ciklus olova prikazan je na slici 7. Važan put kad se razmatra transport olova je atmosfera, iako je u njoj koncentracija olova niska u odnosu na litosferu.



Slika 7. Biogeohemijski ciklus olova [50,51,139,143,144,145,149].

Antropogene emisije olova u atmosferi su mnogo veće nego prirodne, i one iznose 400-450 x 10⁶ kg/god., a prirodne 2-6 x 10⁶ kg/god. Oko 80% olova u prirodi je proizvedeno hemijskim sredstvima, a oko 20% biometilacijom [150,151].

Biometilovano Pb²⁺ anaerobnim kulturama bakterija prelazi u tetra-metil olovo (Me₄Pb). Količine tetra-metil olova nastale u biogenim i homogenim putem stoje u približnoj ravnoteži [152]. Kao izvori tetra metil-olova u anaerobnim mikrobiološkim sistemima javljaju se trimetil-olovo i neorganski Pb²⁺ katjon.

2.3.1.1. Olovo u atmosferi

Vrsta olovnih jedinjenja u određenom aerosolu zavisiće od drugih sastojaka atmosfere i starosti aerosola. Lista olovnih jedinjenja nađenih u aerosolima iz različitih izvora data je u tabeli 12.

Tabela 12.

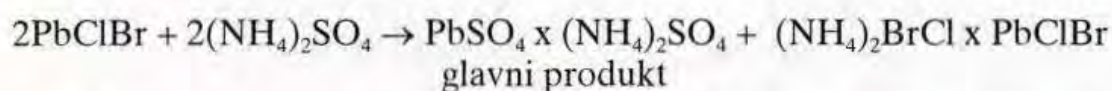
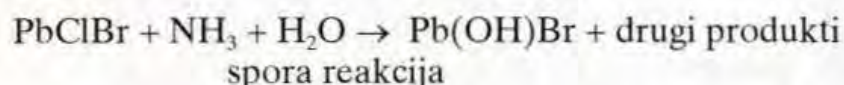
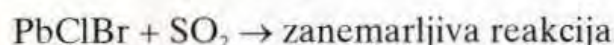
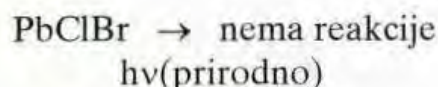
Grupe olova u aerosolima [48,153,154].

Izvor	Grupe olova u aerosolovima
Automobili	PbCl ₂ , PbBr ₂ , PbClBr, Pb(OH)Cl, PbCl ₂ xPbClBr, PbOxPbBr ₂ , PbOxPbClBr, PbOxPbCl ₂ , PbO _x , PbSO ₄ , PbP ₂ O ₇ , Pb ₃ (PO ₄) ₂ , Pb ₃ (PO ₄) ₂ xPbClBr, Pb ₅ (PO ₄) ₃ (Cl,Br), Pb ₄ O(PO ₄) ₂ , 2NH ₄ ClxPbClBr, αNH ₄ Clx2PbClBr, PbCO ₃ , (NH ₄) ₂ ClBrx2PbClBr, βNH ₄ Clx2PbClBr, PbOxPbCO ₃ , (PbO) ₂ xPbCO ₃
Rudarske aktivnosti	PbS, PbCO ₃ , PbSO ₄ , Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl, PbS-Bi ₂ S ₃ , PbO _x , Pb-silikati
Topljenje i rafiniranje baznih metala	Pb, PbO _x , PbCO ₃ , PbSO ₄ , PbOxPbSO ₄ , (PbO) ₂ xPbCO ₃ , Pb u metalnim oksidima, Pb-silikatima, PbS
Elektrane na uglj	PbO _x , Pb(NO ₃) ₂ , PbSO ₄ , PbOxPbSO ₄ , sorbovani materijali, PbCl ₂ , PbS, Pb
Proizvodnja cementa	PbCO ₃ , Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Proizvodnja đubriva	PbCO ₃ , PbO _x , Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Fero legure	Pb, Pb -čestice legura
Olovni proizvodi	Uključujući olovo arsenate, antimonate, hromate, cijanamide, jodide, fluorosilikate, molibdate, nitrate, selenide, silikate, titanate, vanadate

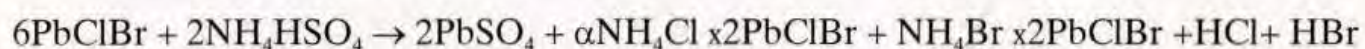
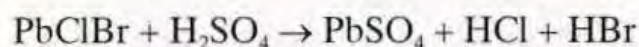
Primarni materijal iz izduvnih gasova automobila čini uglavnom PbClBr (gde se i CH₂Cl₂ i CH₂Br₂ koriste u benzinu). Međutim PbO, Pb(OH)X (X = Cl,Br) i nešto PbSO₄, Pb₃(PO₄)₂, PbO x PbSO₄ i Pb mogu se takođe javiti u većim česticama, dok su u manjim nađeni par α i βNH₄Clx2PbClBr, 2NH₄ClxPbClBr. Kada je u jedinjenjima benzina prisutan fosfor može se formirati Pb₅(PO₄)₂(Cl,Br). Takođe se emituju i neka organska jedinjenja olova, kao R₄Pb i R₃PbCl. Poznato je da se koncentracija jedinjenja koja sadrže halogene smanjuje sa vremenom i odstojanjem od automobila, dok se javlja odgovarajuće povećanje oksidnih jedinjenja. Postoji sličnost između jedinjenja olova u aerosolima sakupljenih direktno iz izduvnog gasa i u blizini puta, a takođe postoji sličnost između starih aerosola i aerosola sakupljenih na nekoj udaljenosti od puta. Osnovne komponente u starim automobilskim aerosolima su olovne oksidne grupe, PbCO₃, (PbO)₂xPbCO₃, PbSO₄x(NH₄)₂SO₄, PbO i PbSO₄ (ukupno oko 80%).

Jedinjenja olova iz topionica slična su starim automobilskim aerosolima. Čestice materija iz topionica sadrže PbS (primarna ruda), PbCO₃ i PbOxPbSO₄ (od sinterovanja rude PbS) u dimnjacima, ambijentalnoj i unutrašnjoj atmosferi. Olovo

oksid potiče od oksidacije olova tokom topljenja i iz redukcije jedinjenja dodatih piljevini. U aerosolovima jedinjenja olova kao što su PbS i PbSO₄, variraju sa veličinom i to: PbSO₄ i PbS čestice veće od 7 μm, čestice PbS i PbSO₄ od 3,3-7 μm i čestice PbSO₄ od 2 do 3,3 μm. Pri proučavanju hemijskih reakcija u kojima učestvuje PbClBr identifikovani su sledeći procesi [153,154,155]:



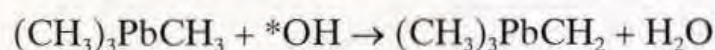
Poslednja reakcija odvija se u vlažnom vazduhu i najvažnija je reakcija zato što je amonijum-sulfat značajna komponenta aerosola. Pored toga reakcije:



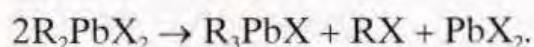
se dešavaju i pri tom se gubi Br iz aerosola [153,155,156].

Za jedinjenja halogena i olova u atmosferi se misli, za razliku od ove napred navedene reakcije, da se fotohemijski razlažu pri čemu oslobađaju slobodni dihlor i dibrom. Olovo halogeni, kao PbClBr reaguju sa kiselim sulfatima i nitratima formirajući takođe dihalogene i HX. Mnoge od ovih reakcija smanjuju odnos Br/Pb u aerosolu. Zagrejano u vazduhu do 250°C jedinjenje PbClBr nije pokazalo nikakve promene, ali na 400°C formirali su se PbO i Pb₃O₄ [156].

Tetraalkilolovna jedinjenja reaguju u atmosferi sa ozonom i radikalima *O i *OH i fotoreaktivna su kao [42,153]:



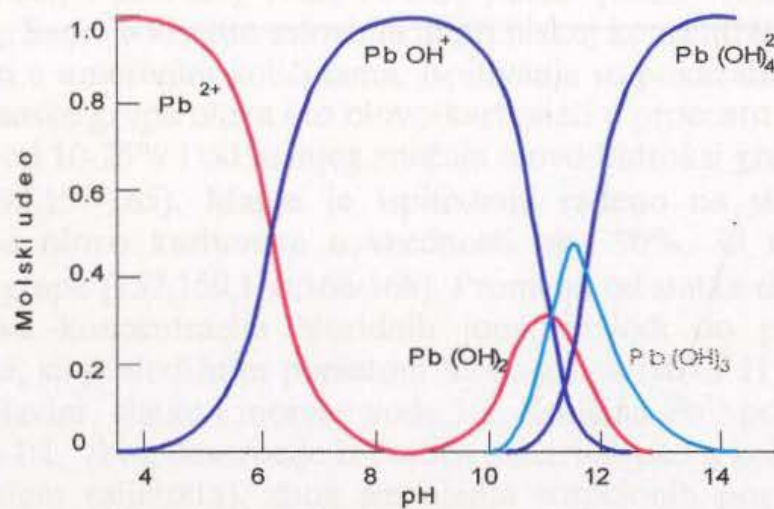
Veza Pb-C može da pukne i proizvodeći druge članove organsko-olovnih grupa, kao i neorgansko olovo.



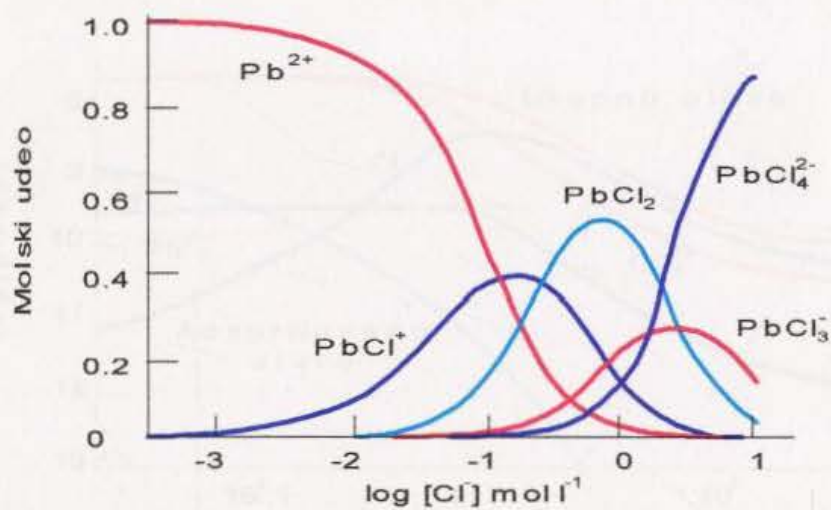
2.3.1.2. Olovo u hidrosferi

Raspodela i migracija olova u prirodnim vodama uslovljena je intenzivnim taloženjem i kompleksiranjem sa organskim i neorganskim ligandima. Hidrolizom fosfata i sulfida olova pri pH>6 obrazuju se Pb(OH)⁺, a pri pH>10 rastvoreni Pb(OH)₂.

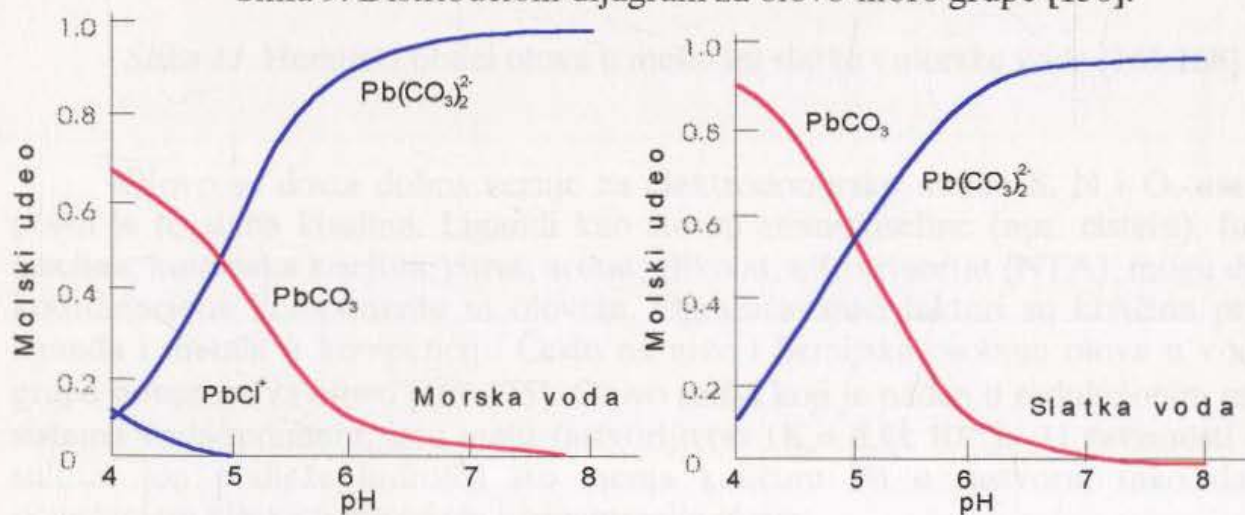
Pb²⁺ i Pb(OH)⁺ pri pH 6 u vodi se nalaze u jednakim koncentracijama, a pri pH 8 dominiraju joni Pb(OH)⁺, koji se po svojim sorpcionim osobinama znatno razlikuju od Pb²⁺ (slika 8).



Slika 8. Distribucioni dijagram za olovo-hidroksi grupe [156].

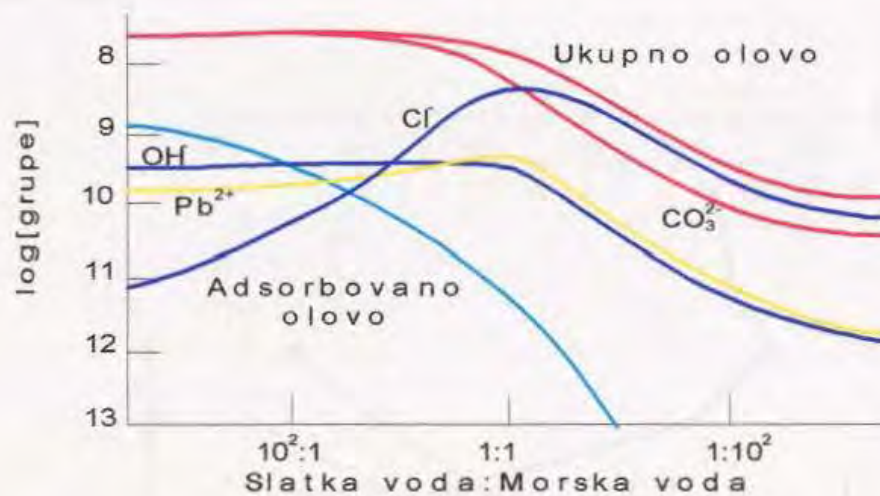


Slika 9. Distribucioni dijagram za olovo-hloro grupe [156].



Slika 10. Distribucioni dijagram za olovo a) u morskoj vodi b) u slatkoj vodi [156].

Distribucija olova u odnosu na pH vrednost i koncentraciju hloridnih jona, data je na slici 9 i 10. Iz ovih dijagrama je jasno da su neke verovatno neorganske grupe olova u slatkoj vodi, i morskoj vodi, $PbCO_3$ jonski par, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $PbCl^+$, $PbCl_2$, $PbOH^+$ i $Pb(OH)_2$. Samo u kiselim uslovima ili pri niskoj koncentraciji hlorida, javlja se verovatno Pb^{2+} jon u umerenim količinama. Ispitivanja su pokazala da u morskoj vodi dominiraju neorganske grupe olova i to olovo-karbonati u procentu od 40-80% , hloro-grupe u procentu od 10-25% i od manjeg značaja olovo-hidroksi grupe, i neki slobodni Pb^{2+} joni [77,94,95,157-165]. Manje je ispitivanja rađeno na slatkoj vodi, ali su dominantne grupe olovo karbonata u vrednosti oko 90%. U termalnim vodama dominiraju hloro-grupe [157,159,160,166-168]. Promena od slatke do morske vode, pri čemu se povećava koncentracija hloridnih jona, dovodi do pada zastupljenosti karbonatnih grupa, sa posledičnim porastom hloro-grupa (slika 11). Glavne promene javljaju se pri mešavini slatke i morske vode 1:1. Količina Pb^{2+} povećava se iz slatke vode do mešavine 1:1, zbog desorpcije iz čestica materija (pad u količini adsorbovanog olova sa povećanjem saliniteta), zbog smanjenja sorpcionih površina, flokulacije i povećanja koncentracije hloridnih jona.



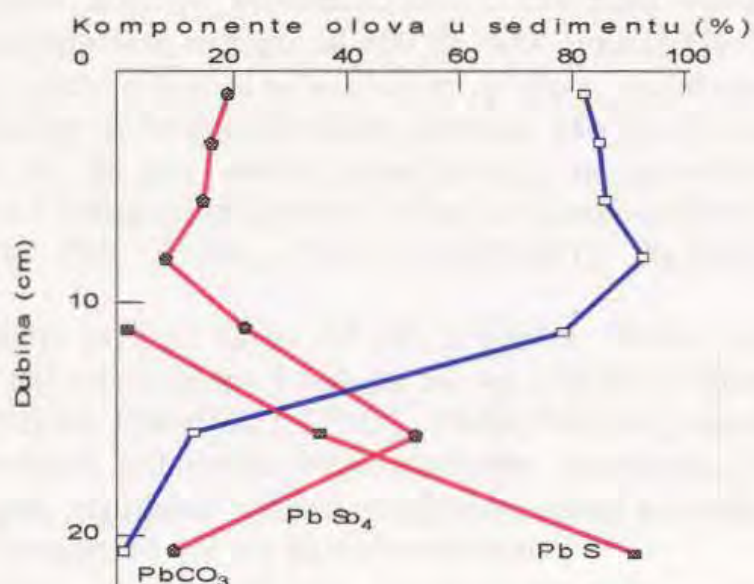
Slika 11. Hemijski oblici olova u mešavini slatke i morske vode [161,168].

Olovo se dosta dobro vezuje za elektrodonorske atome S, N i O, naročito S pošto je to slaba kiselina. Ligandi kao što su aminokiseline (npr. cistein), fulvinska kiselina, huminska kiselina, citrat, acetat, glikolat, nitrotriacetat (NTA), mogu da grade koordinacione komponente sa olovom. Ograničavajući faktori su količina prisutnog liganda i metala u kompeticiji. Često na nivo i hemijske osobine olova u vodi utiču grupe povezane za olovo [169-175]. Olovo sulfid koji je nađen u redukcionim uslovima sistema voda/sediment, ima malu rastvorljivost ($K_s = 8,4 \times 10^{-28}$). U zavisnosti od pH, sulfidni jon podleže hidrolizi što menja količinu Pb u rastvoru, tako da se sa povećanjem kiselosti povećava koncentracija olova.

2.3.1.3. Olovo u sedimentima

Intenzitet sorpcije olova u sedimentima zavisi od karakteristika njihovog granulometrijskog sastava i sadržaja organske materije. U odsustvu rastvorenih kompleksobrazujućih oblika, olovo se u potpunosti sorbuje i taloži pri $\text{pH} > 6$. U kiseljoj sredini hemijske kiseline sorbuju olovo intenzivnije nego glinovite čestice. Obrnuti proces zapaža se pri $\text{pH} \geq 6,5$, kada se obrazuju rastvorni huminski kompleksi olova.

Neka od olovnih jedinjenja nađena u sedimentima su PbCO_3 , PbSO_4 , PbS i $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ koji potiču iz olovnih aerosola automobila [176] i iz primarnih i sekundarnih proizvoda industrije olova [73]. Olovo karbonat nađen u obogaćenim sedimentima podeljen je po veličini čestica, a jedinjenje $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ se formira kao precipitat u olovnim cevima [86]. Čvrsta olovna jedinjenja u sedimentima smenjuju se sa redoks osobinama sedimenta, idući od oksid-jedinjenja do PbS vezano sa smanjenjem kiseonika, što se vidi na slici 12. [163]. Manje rastvorljiv PbCO_3 ($K_{\text{sp}} = 6 \times 10^{-14}$) u poređenju sa PbSO_4 ($K_{\text{sp}} = 1,7 \times 10^{-8}$) javlja se na vrhu sedimentnog profila, a ispod toga u redukcionim uslovima, u dubini sedimentnog profila, javlja se sulfidni jon ($K_{\text{sp}} = 8,4 \times 10^{-28}$) [177].



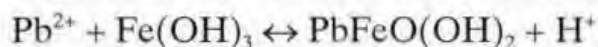
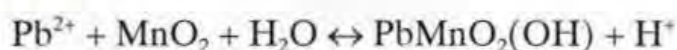
Slika 12. Sadržaj olova posmatran kroz tri olovne komponente u zavisnosti od dubine sedimenta [177].

Olovne grupe podležu sorpciji na Fe/Mn okside, a olovo se najlakše veže za gvožđe kad je mali nivo Mn, a za Mn kad je nivo Fe nizak, što ukazuje na kompeticiju ova dva metala kad je u pitanju olovo [160,178,179].

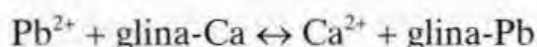
Olovo je u korelaciji sa aglomeratima Fe i može se javiti u $\text{Fe}/\text{PO}_4^{3-}$ grupama kao i sa jedinjenjima kao što je $\text{PbFe}_2\text{O}_4(\text{PbO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$ [180]. Na sorpciju olova na Fe/Mn oksidima ne utiče starost, ali se sorpcija smanjuje sa povećanjem koncentracije Cl^- jona, zbog oblika olovo hlorid kompleksa. Proces sorpcije zavisi od pH kao što je pokazano jednačinom, ali se ne dešava na pH prirodne vode [78]:



gde je M = Al, Si, Mn ili Fe. Kod Mn i Fe hidro-oksidnih jedinjenja moguće su druge reakcije [181]:



Ako je glina zasićena katjonima sorpcija će biti manje zavisna od aciditeta (kiselosti) zbog toga što dolazi do jonske izmene:



Glina montmorilonit vrši sorpciju olova u širokom opsegu pH vrednosti i sorpcija je zavisna od količine prisutnog kalcijuma, zbog kompeticije ova dva metala. Sorpcija olova na blato reke povećava se sa porastom pH vrednosti do 6,5, sa temperaturom i mešanjem [151,182].

2.3.1.4. Olovo u zemljištu

Olovo spada u grupu teških metala koji imaju malu mobilnost, ali je ipak nađen u površinskom zemljištu koje je kontaminirano u četvrtom veku pre nove ere. Poluživot olova u zemljištu je u opsegu od 800 do 6000 godina [105]. Osnovna ruda olova proizvešće olovo sulfat u dodiru sa vazduhom, pošto se sulfid oksidiše do sulfata. Pb^{2+} jon se tada uključuje u brojne hemijske procese kao što je sorpcija na glinu, organske materije i Fe ili Mn okside, precipitacija nerastvorljivih jedinjenja i kordinacija u organske i neorganske ligande. Neka od nerastvorljivih jedinjenja olova su: $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$, PbS , $PbSO_4$, PbO , $PbOxPbSO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3(OH)$.

Koje se grupe jedinjenja javljaju zavisi od pH zemljišta, izvora olova (prirodni ili zagađenje), prisutnih anjonskih grupa i redoks uslova [100,105]. Olovna jedinjenja iz emisije automobila $PbBrCl$, $PbBr(OH)$, $(PbO)_2$, $PbBr_2$ brzo se prevode u zemljištu u neko od napred navedenih jedinjenja. Nerastvorljivost jedinjenja, njihova relativna količina u zemljištu i pH, regulisaće njihovu zemljišno-vodenu koncentraciju [183,184]. U slanim zemljištima stvaraju se i olovo hloro kompleksi.

Hemijske osobine olova određene procedurom sekvencijalne ekstrakcije, ukazuju da je olovo vezano za Fe, Mn i Al okside, gline ili organske materije i u manjem obimu za karbonate ili je izmenljivo [101,105,183]. Međutim proporcije značajno variraju od studije do studije, a takođe i sa udaljenošću zemljišta od izvora olova. Rezultati ispitivanja su pokazali da je koncentracija izmenljivog olova uvek mala, tj. manja od 5% od ukupne koncentracije u većini slučajeva. Zadržavanje olova u površinskim horizontima zagađenog zemljišta javlja se zbog vezivanja metala za organsku materiju. Olovo u zemlji može biti i biometilovano [101], pri čemu nastaje isparljivi i toksični $(CH_3)_4Pb$ i $(CH_3)_{4-n}Pb^{n+}$. Ova reakcija uključuje i oksidaciju metala. Postoje i mišljenja da olovo ograničava enzimsku aktivnost mikrobiota, a kao rezultat ovoga nastaje organski materijal, koji se nepotpuno razložen akumulira u zemljištu [105].

Proučavana je ekstrakcija olova iz sistema zemljišta da bi se procenila njegova dostupnost korenovim sistemima biljaka. Korišćeni su reagensi kao 0,1 M HCl, 1M HNO₃, 1 M NH₄OAc, 0,05 M CaCl₂, 0,05 M BaCl₂, organske kiseline i 0,02 M EDTA. Ekstrahovana količina je funkcija brojnih faktora, uključujući i korišćene ekstraktante, pH zemljišta i hemijskih oblika olova. Olovo se sorbuje na konstituente zemljišta kao što su Fe, Mn i Al oksidi, gline i organski materijal, što odgovara Lengmirovoj i Frojndlihovoj izotermi. U kompeticiji sa Ca²⁺, Pb²⁺ joni se uglavnom jače adsorbuju. Pozitivna korelacija postoji između olova i organske materije i olova i gline. Olovni joni mogu da zamene K⁺ jone i u organskim i glinovitim materijalima. Sorpcija se povećava sa povećanjem pH do tačke gde Pb(OH)₂ precipitira. Takođe se mogu formirati grupe glina-Pb-OH [105]. Interesantno je da uklanjanje organske materije smanjuje sorpciju olova na zemljište, ali dodavanje organske materije u obliku otpadnog mulja izgleda da ne utiče na sorpciju olova. Ovo je verovatno zbog visokog sadržaja i drugih metala u mulju [105,184,185].

2.3.1.5. Olovo u biljkama

Kompletan mehanizam usvajanja olova od strane biljaka još nije u potpunosti razjašnjen. Biljke olovo usvajaju u obliku jona Pb²⁺ i u vidu organskih jedinjenja (olovo-tetra-metil, olovo-tetra-etil), koja su veoma mobilna u biljkama, pa se često nakupljaju čak i u reproduktivnim organima, npr. seme pšenice [186]. Olovo u neorganskom obliku biljke slabo usvajaju, izuzev iz kiselog zemljišta [187].

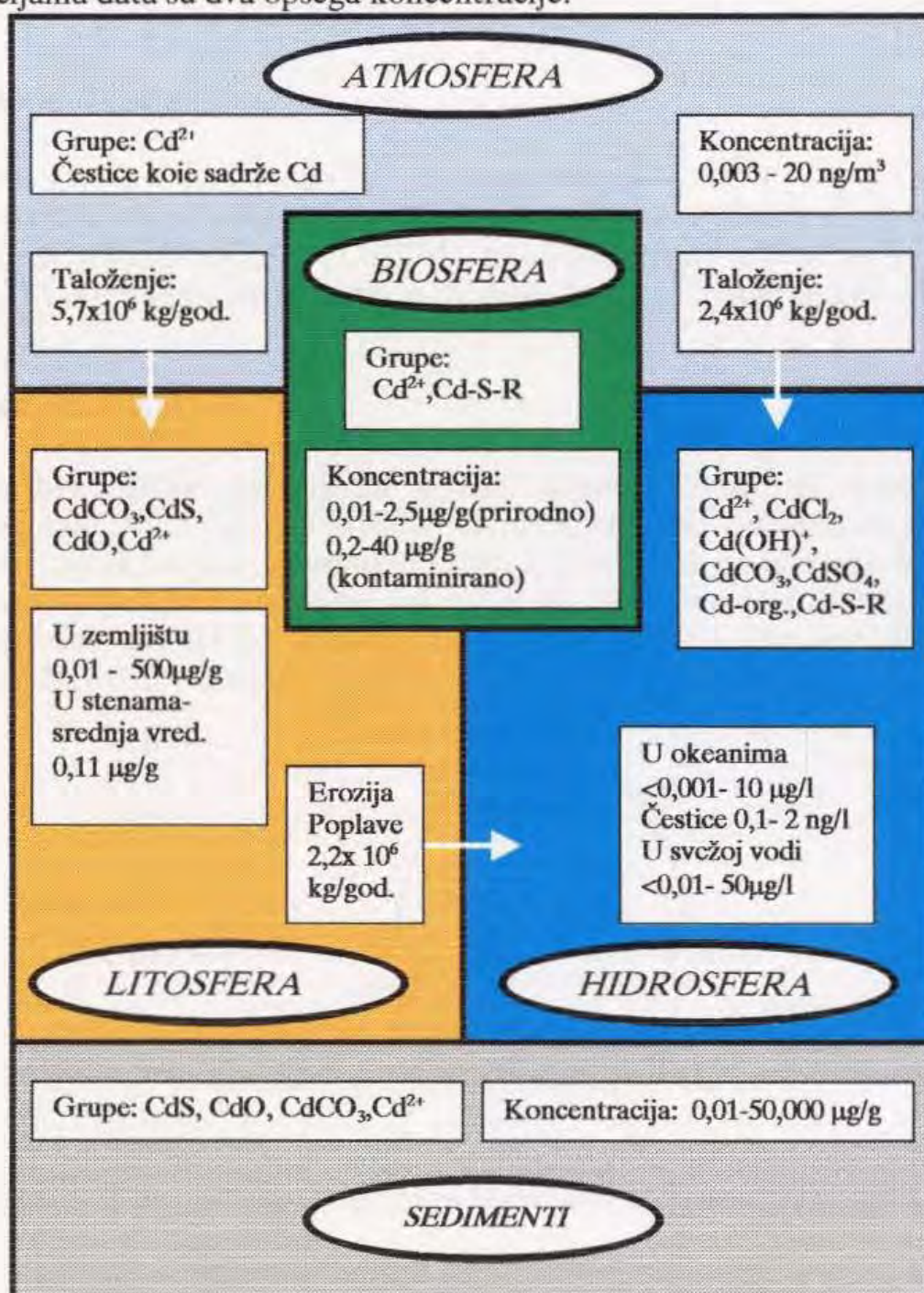
Unos olova preko korena je ograničen i smatra se da ascedentni transport olova ksilemom sličan transportu Ca, i da je manje više pasivan proces [188]. Olovo u toku transporta ksilemom sa supstancama soka ksilema formira organogene komplekse, koji se apsorbuju na zidove ćelija ksilema, što usporava transport olova u biljkama. Postoje i dokazi o taloženju olovnih jedinjenja (olovo-pirofosfat i olovo orto-fosfat) u ćelijskim zidovima [105,189]. U zemljištima koja su bogata sumporom uočava se intenzivnije usvajanje olova [190]. Povećanjem oksidacionih karakteristika sredine smanjuje se unos olova u biljke, što je verovatno povezano sa nerastvorljivošću soli kao što je PbSO₄. Kod većine biljaka akumulacija olova u korenu je zaštita za nadzemni deo biljke [191], pa unošenje olova preko lišća može biti važnije nego unošenje olova preko korena.

Da su motorna vozila najveći zagađivači prirode olovom pokazali su i rezultati ispitivanja u blizini autoputeva. Nivoi kontaminacije olovom u biljkama pored auto puteva stoje u vezi sa udaljenošću biljaka od saobraćajnica, dužine vegetacije i pravca i intenziteta vetra [192]. Osnovni mehanizam toksičnosti olovom je pre svega njegov uticaj na metabolizam Ca, i inhibiranje brojnih enzimskih sistema. Kad su u pitanju biohemijski procesi olovo utiče na permeabilnost ćelijske membrane, vezuje se za tiol i SH grupe, inhibira enzime, respiraciju, fotosintezu, i transpiraciju. U većim koncentracijama inhibira izduživanje korena i rastenje lisne površine. Pored ovoga olovo utiče i na proces deobe ćelija [136], a pri većim koncentracijama ili u obliku trialkil-Pb ispoljava mutageno dejstvo u procesu deobe ćelija [193]. Kad su u pitanju biljke olovo stoji u antagonističkom odnosu sa Cu, P, S i Zn. Međutim mehanizam tolerantnosti prema olovu najčešće se povezuje sa fosforom [186]. Biljke su osetljivije prema olovu ukoliko su manje obezbeđene fosforom. Soja i pšenica imaju relativno visoku tolerantnost prema olovu, međutim prinos kod pšenice se znatno smanjuje tek

kad koncentracija olova u suvoj materiji slame dostigne 45 mg/kg [186]. Spanać je jako osetljiv na prisustvo većih koncentracija olova [194]. Utvrđeno je da olovo utiče na anatomsku građu korena i listova biljaka kukuruza [195,196]. Veće koncentracije olova povećavaju gustinu stoma na listu šećerne repe i suncokreta [197], što je rezultat smanjenja ćelija epidermisa u prisustvu toksičnih koncentracija olova.

2.3.2. KADMIJUM

Biogehemijski ciklus, koncentracije i fluksevi kadmijuma na površini zemlje predstavljeni su na slici 13. Podaci se odnose uglavnom na prirodne sisteme, međutim u nekim situacijama data su dva opsega koncentracije.



Slika 13. Biogehemijski ciklus kadmijuma [156].

Jedan opseg koncentracije je za "prirodne" nivoe, a drugi za "kontaminirane" nivoe [28,40,52,99,107,149,171,172,198,199]. Prirodni izvori kadmijuma su materijali nošeni vctrom $0,001-0,86 \times 10^6$ kg/god, vulkanske emisije $0,3-7,8 \times 10^6$ kg/god, šumski požari $0,001-0,07-1,5 \times 10^6$ kg/god, emisije vegetacije $0,05-0,2-2,7 \times 10^6$ kg/god i rasprskavanje mora $0,001-0,4 \times 10^6$ kg/god [144,145,149]. Prirodne emisije kadmijuma procenjene su na $0,3 \times 10^6$ kg/god, dok su antropogene emisije 18 puta više i iznose $5,5 \times 10^6$ kg/god [74,110,145,151].

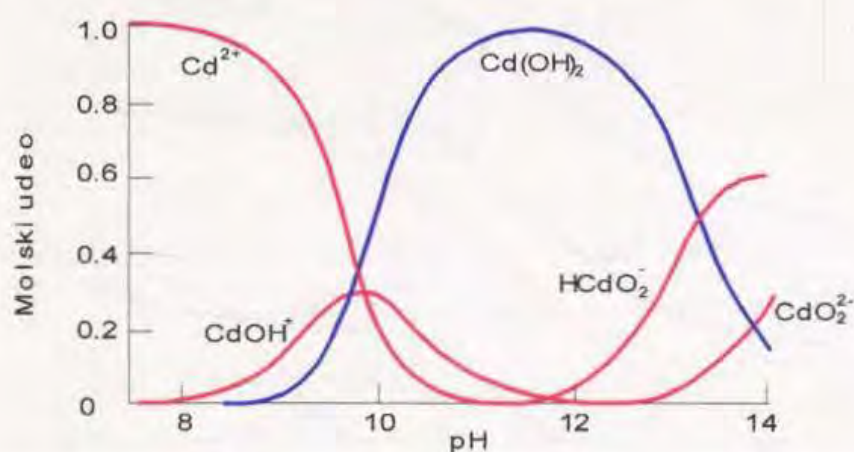
Kadmijum je relativno mobilan elemenat u prirodi i katjon Cd^{2+} je postojan u širokom opsegu pH vrednosti. Kadmijum ima tendenciju da prati cink u geološkom materijalu, gde odnos Cd/Zn iznosi 1/100 do 1/1000 [146,147,148].

2.3.2.1. Kadmijum u atmosferi

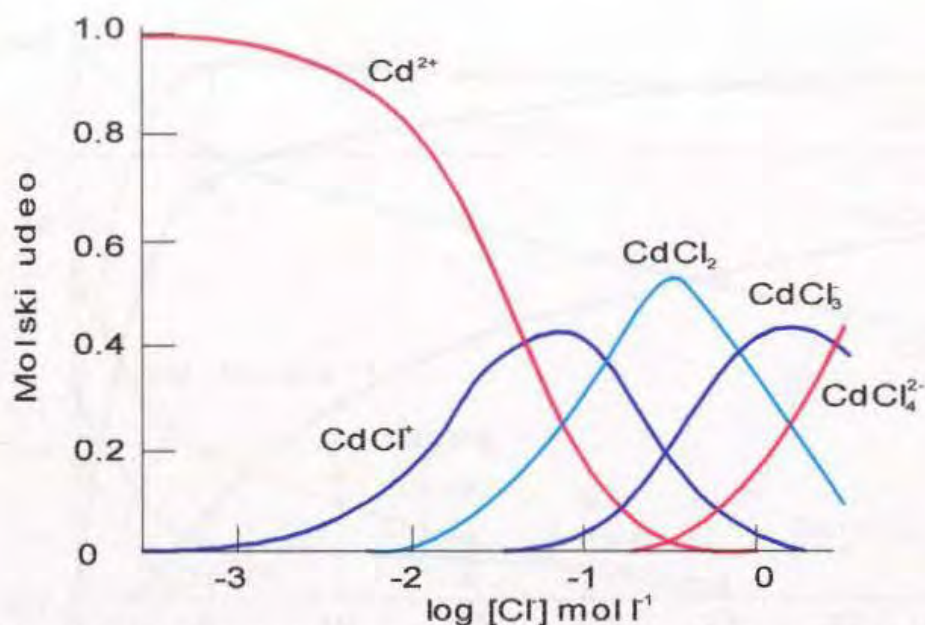
Kadmijumove grupe u aerosolima su verovatno Cd, CdS, CdO, $Cd(OH)_2$ i mešani oksidi sa bakrom i cinkom [48,152,169,200]. Ima dokaza da se oksid kadmijuma javlja u dimnjacima topionica, a CdO, Cd i $Cd(OH)_2$ su identifikovani u unutrašnjoj atmosferi topionica [143,151]. Kadmijum dihlorid može da se formira i tokom spaljivanja otpada.

2.3.2.2. Kadmijum u hidrosferi

Neorganske grupe kadmijuma u vodi imaju sličnosti sa olovom, ali su jednostavnije zato što je Cd^{2+} jon prisutan do pH 8, ali samo u slučaju da se u sredini ne nalaze neki anjoni kao što su fosfati ili sulfidi koji bi doveli do taloženja kadmijuma. Hidroliza kadmijuma uvek započinje pri pH 9, uz obrazovanje $Cd(OH)^+$. Hidroksi grupe postoje samo pri pH 8-9, a ispod toga se javlja Cd^{2+} jon. Ovo se vidi na slici 14 [73,77,90,125,126,185,201-204].



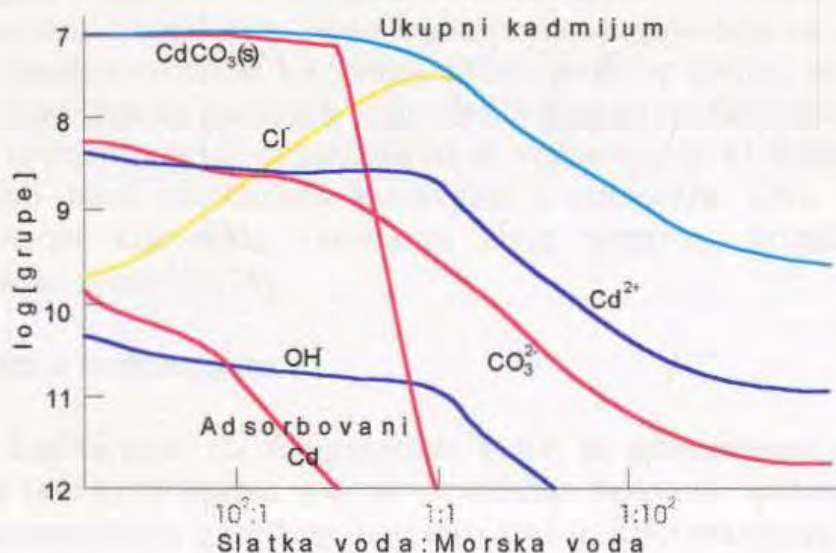
Slika 14. Distribucioni dijagram za kadmijum-hidroksi sistem [156].



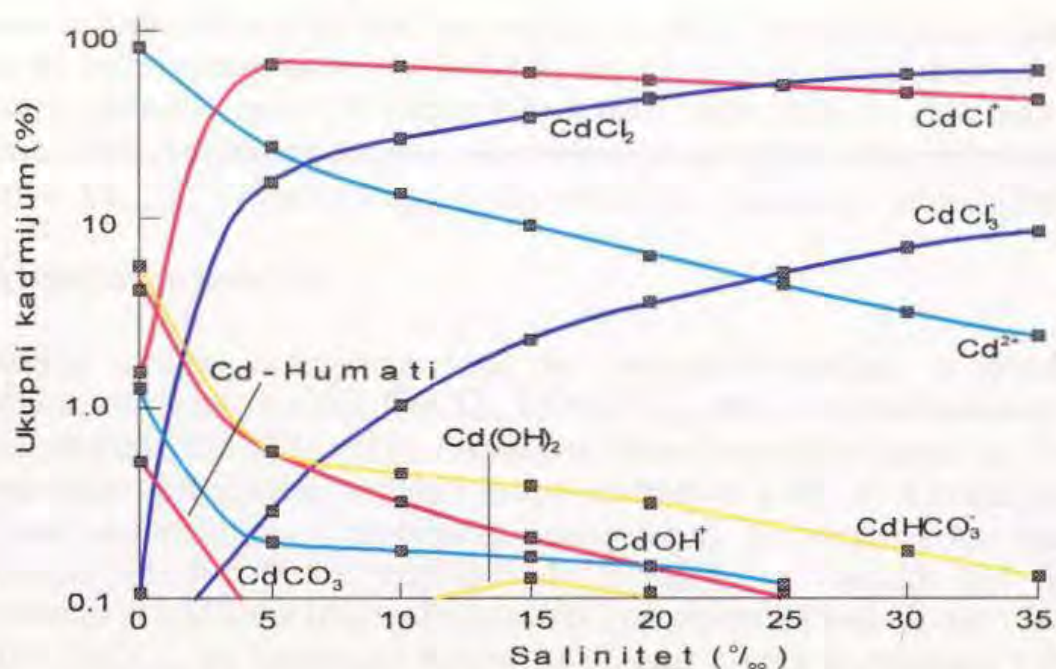
Slika 15. Distribucioni dijagram za kadmijum-hloro grupe [156].

Kadmijum hloro grupe naročito CdCl_2 , CdCl_3^- i CdCl^+ postoje na pH 7-9 (slika 15). U razblaženijim sistemima ($[\text{Cl}^-] \approx 0,01 - 0,03 \text{ mol/l}$), počinje da dominira kadmijum jon. Relativan značaj različitih grupa kadmijuma u odnosu na salinitet, prikazan je na dve različite slike, i to 16 i 17. Kadmijum hloro-sistem je relativno stabilan, a razlog za to je Cd-Cl veza [151].

CdCO_3 jonski par u rastvoru nije značajan, ali njegov udeo od celokupne prisutne količine kadmijuma, u različitim slatkim vodama, se kreće od 4-21% [205]. Količina CdCO_3 zavisice od pH vode i alkaliteta, tako kad je alkalitet veći očekuje se veća količina CdCO_3 [166]. Uticaj pH na karbonat je zanemarljiv na pH=6, ali postaje značajan na pH >8 [163].



Slika 16. Hemijski oblici kadmijuma u mešavini slatke i morske vode [168].



Slika 17. Distribucija kadmijumovih jedinjenja u zavisnosti od saliniteta [161,205].

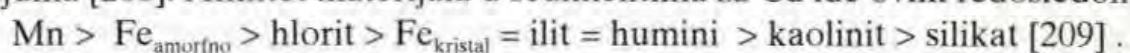
U oksidacionim uslovima kadmijum je mobilan i prisutan kao hidratizovani katjon. U redukcionim uslovima (kad je prisutan sumpor) rastvorljiva grupa kadmijuma je verovatno bisulfidni jon CdHS^- [160,167].

U zagađenim sredinama gde se javljaju drugi materijali, mogu da postoje različite grupe kadmijuma u rastvoru kao CdSO_4 i Cd-organski ligand kompleksi. Pojavljujući se kao slaba kiselina, on se dobro vezuje za atome donore: selen, azot, sumpor (cistein), ali i za aminokiseline i karboksilne kiseline, polisaharide i organske polutante kao što je nitrotriacetat [99,206]. Da li će se organski kompleksi kadmijuma pojaviti ili ne, zavisice od dostupne količine organskog materijala i prisustva drugih katjona. Kadmijum reaguje i sa huminskim materijama iz morske, rečne i jezerske vode, dajući humatne komplekse. Nivo kadmijuma se povećava sa dubinom, sve do nivoa gde je minimalna vrednost kiseonika. Sličan profil se javlja i za PO_4^{3-} i NO_3^- , što ukazuje na zavisnost između metalnih i nutritivnih grupa (koeficijent 0,9). Nije poznato da li kadmijum uzimaju rastući organizmi ili se vrši sorpcija. U dubljoj vodi organski deo i ostaci koji tonu oslobađaju kadmijum i nutrijente. Ovo se podudara sa minimalnim nivoom kiseonika, verovatno zbog njegovog korišćenja u procesu razgradnje organske materije [76].

2.3.2.3. Kadmijum u sedimentima

Sorpcija kadmijuma na sedimentima raste sa povećanjem pH, i pri pH 7 (izopotencijalna tačka) slobodan jon se praktično potpuno sorbuje. Kadmijum se takođe vezuje sa amorfnim gvoždem, naročito kad je nivo mangana nizak [174,204]. On se ne apsorbuje na koloidni materijal, mada su organske materije kao huminske supstance glavni sorpcioni materijal za ovaj metal [74,120,151,160,178,204]. Razdvajanje uzoraka sedimenta po veličini i gustini pokazuje da nivo kadmijuma može da se poveća sa smanjenjem veličine i povećanjem gustine. Sorpcija kadmijuma na sedimentima i na glinama [98,151,207], povećava se sa povećanjem pH. Na oslobađanje

kadmijuma iz sedimenta utiču kiselost, redoks uslovi i kompleksirajući agensi u vodi . Promena na redukcione uslove i pH 5-6,5 čini kadmijum manje dostupnim u formi karbonata, sulfida ili organskoj formi. Više alkalni uslovi takođe smanjuju mobilnost kadmijuma [208]. Afinitet materijala u sedimentima za Cd ide ovim redosledom:



2.3.2.4. Kadmijum u zemljištu

Glavne grupe kadmijuma koje se verovatno javljaju u zemljištu pod oksidacionim uslovima su CdO, CdCO₃, i Cd₃(PO₄)₂, dok je u redukcionim uslovima, glavna grupa CdS [83,148,210,211]. Oksianjon grupe postoji većinom na visokim pH, dok je na nižim pH glavna mobilna grupa kadmijum Cd²⁺. U kiselim zemljištima, rastvorljivost kadmijuma i mobilnost kontrolisani su organskom materijom i hidrooksidima Al, Fe, Mn u zemljištu. U zemljištu sa visokim pH (naročito u karbonatnim ili zemljištima tretiranim krečom) precipitacija kadmijumovih jedinjenja je u obliku CdCO₃, jer karbonati imaju jak afinitet prema kadmijumu [105,128,211-216]. U zemljištu sa dosta hlorida pojavljuju se Cd hloro-grupe koje povećavaju mobilnost metala [101,217]. Sorpcioni rezultati obično odgovaraju ili Lengmirovoj ili Frojndlihovoj izotermi [101,217]. Faktori koji utiču na sorpciju su pH, jonska jačina, ometajući katjoni i konstituenti zemljišta [28,185].

Sorpcija se povećava od pH 4 do 7,7 [213] , a zatim opada sa povećanjem pH, pri čemu je proces reverzibilan. Otklanjanjem organske materije u zemljištu proces sorpcije se smanjuje [218,219]. Sadržaj pristupačnog kadmijuma se smanjuje sa povećanjem pH vrednosti i kapaciteta zamene katjona zemljišta [220]. Važnost gline u odnosu na neke druge neorganske grupe pokazana je odnosom koncentracija kadmijuma za glinu i pesak od 7-9 : 1 [124,221]. Kad je u pitanju dostupnost kadmijuma biljkama značajna je mobilnost kadmijuma u zemljištu. Kadmijum je srednje mobilan element u oksidacionoj, kiseloj i neutralnoj sredini, a imobilan je u redukcionim uslovima [222-226].

Radene su studije da se utvrdi odnos između izdvojenog kadmijuma iz zemljišta i dostupnosti biljkama. Korišćeni su reagensi kao što su: 0,5 M HOAc, 1 M HCl, 1M NH₄OAc, 0,05M EDTA, 1M NH₄NO₃, 0,1 M HNO₃ i 0,1M K₄P₂O₇ x 3H₂O. Količina kadmijuma izdvojena iz zemljišta sa 1M NH₄NO₃ je u korelaciji sa količinom kadmijuma u biljkama [101,128,184,222].

2.3.2.5. Kadmijum u biljkama

Kadmijum u biljkama je uglavnom prisutan kao Cd²⁺ jon. On se najverovatnije zadržava u ćelijskim zidovima preko interakcije Cd-S, jer on ima visok afinitet prema tiolnim grupama, koje se nalaze u brojnim enzimima i proteinima. Povećavanjem oksidacionih karakteristika sredine povećava se i unošenje kadmijuma, a u vlažnim i redukcionim uslovima unošenje metala se smanjuje. Povećavanjem pH vrednosti sredine smanjuje se usvajanje kadmijuma. Joni Ca²⁺ i Zn²⁺ inhibiraju usvajanje kadmijuma, a usvajanje zavisi još i od koncentracije pristupačnog fosfora u zemljištu. Kod većine biljnih vrsta kadmijum povoljno utiče na usvajanje i transport fosfora i sumpora [222-227]. Kadmijum se intenzivnije usvaja i translocira u vegetativne nadzemne organe od olova [228]. Iako se pretpostavlja da je usvajanje kadmijuma

pasivan proces, u većine biljnih vrsta intenzitet transporta kadmijuma u nadzemnim organima je u pozitivnoj korelaciji sa njegovom koncentracijom u hranljivoj podlozi. Kadmijum usvojen iz hranljive podloge uglavnom se zadržava u korenu, a udeo u vegetativnim nadzemnim organima je približno isti. Sadržaj kadmijuma u semenu žitarica, gajenih na jako kontaminiranim zemljištima najčešće ne prelazi 1 mg/kg suve materije. Kadmijum se naročito sakuplja u salati, spanaću i repi. Kod pomenutih vrsta koncentracija kadmijuma može da iznosi i do 160 mg/kg [80,101,125,127,128,229,230].

Veće koncentracije kadmijuma u biljkama potpuno inhibiraju metabolizam gvožđa, izazivaju hlorozu i time smanjuju intenzitet fotosinteze [231]. Kadmijum inhibira sintezu hlorofila, delujući na sintezu 5-amino levulinske kiseline, reagovanjem sa esencijalnim tiogrupama enzima [231]. Visoke koncentracije kadmijuma inhibiraju disanje i transport elektrona u procesu oksidativne fosforilacije. Aktivnost brojnih enzima, na primer nitrat reduktaze, direktno zavisi od stepena kontaminacije biljaka kadmijumom. On stvara komplekse sa amino-kiselinama, peptidima i proteinima i utiče na konformaciju poliriboadenilne kiseline i fizičkih osobina DNK [232]. Kadmijum, takođe, inhibira transpiraciju kao i pokrete ćelija zatvaračica stominog aparata. U prisustvu veće koncentracije kadmijuma dolazi do delimične blokade transporta vode u trahejama, smolastim odnosno gumastim materijama i propadanja ćelija provodnih sudova [195]. Istovremeno se povećava intenzitet transpiracije, što se objašnjava povećanjem propustljivosti kutikule lista za vodu [233]. On inhibira deobe ćelija prokambijuma i kambijuma i smanjuje izduživanje ćelija [234,235]. Tolerantnost biljaka prema višku kadmijuma zasniva se na većem broju mehanizama. Najznačajniji su kompleksiranje i raspodela kadmijuma. U međućelijskim prostorima kadmijum se sakuplja u vidu nerastvorljivih kristala, kadmijum oksalata. On se intenzivno vezuje i u ćelijskom zidu korena. Kadmijum indukuje sintezu metalotioneina, putem iniciranja mRNA. Detoksikacija kadmijuma vrši se pomoću fitohelatina. U ćelijama tolerantnih biljaka kadmijum je kompleksiran fitohelatinima, a u netolerantnih nalazi se u obliku jona. U korenu kukuruza se od 92-94% ukupnog kadmijuma nalazi vezano u vidu kompleksa sa peptidima kojim je bogat cistein [236].

3. UNOŠENJE TEŠKIH ELEMENATA U LJUDSKI ORGANIZAM

Posledice zagađenja i degradacije prirode i biosfere su takvog karaktera da nepovoljno utiču kako na ljudsko zdravlje tako i na njegovu okolinu. Sa stanovišta zdravstvenog rizika problem kontaminacije životne sredine je veoma značajan zbog negativnih zdravstvenih efekata. Praćenje kvaliteta životne sredine preko koncentracije polutanata potrebno je zbog podizanja nivoa opšteg stanja zdravlja stanovništva. Među brojnim polutantima u životnoj sredini, teški metali zauzimaju značajno mesto, zbog svoje široke rasprostranjenosti, sličnosti sa oligoelementima, velikog afiniteta prema biološkim tkivima i dugog biološkog poluvremena eliminacije iz organizma od čega i potiče njihova toksičnost. Za potpuno praćenje njihovih zdravstvenih efekata na organizam čoveka potrebno je poznavanje procesa unošenja, raspodele i ekskrecije. Procesi unošenja teških metala u ljudski organizam mogu se svesti na pet oblasti:

1. *Transfer teških elemenata do ljudi,*
2. *Putevi unošenja teških elemenata,*
3. *Absorpcija teških elemenata u krvni sistem*
4. *Distribucija elemenata u organizmu i*
5. *Eliminacija teških elemenata iz organizma.*

3.1. PUTEVI UNOŠENJA U ORGANIZAM

Unošenje teških elemenata se odvija procesima respiracije, digestije i absorpcije. Ovi procesi se vrše preko: a) inhalacije vazduha u pluća, b) unošenjem hrane i vode u gastrointestinalni trakt i c) transferima kroz kožu.

3.1.1. UNOŠENJE VAZDUHOM PREKO PLUĆA

Absorpcija teških metala kroz respiratorni sistem je kompleksan trostepeni sistem u koji su uključeni brojni procesi. Prvi je udisanje vazduha koji sadrži aerosole teških metala. Udahnuta količina vazduha (volumen ventilacije) zavisiće od disajnog volumena (udahnuta količina vazduha za vreme jednog disajnog ciklusa) i frekvencije disanja (broj udisaja u minuti). Za odrasle osobe prosečan ciklus disanja je oko 5,0-5,3 sec, a frekvencija ventilacije varira sa veličinom naprezanja. Literaturni podaci se kreću u opsegu 15-23 m³/dan [56,175,237-244]. Procenjeno je da odrastao čovek koji radi 8 sati (laka aktivnost) udahne 9,6 m³ vazduha, a za 8 sati odmaranja 3,6 m³, što daje procenu od 23 m³/dan. U proračunima će biti korišćene vrednosti od 22 m³/dan, iako se koriste i vrednosti od 20 i 15 m³/dan. Za decu ove vrednosti se kreću između 4 do 10 m³/dan, a najčešće se u proračunima koristi vrednost od 6,5 m³/dan [55,56, 67,143,239,241-245].

Drugi stepen je taloženje aerosola u plućima. Ovo zavisi od veličine čestica, oblika, načina punjenja (obično ili elektrostatičko). Neke čestice prodiru duboko u plućni sistem, dok se druge talože blizu mesta ulaska. Uopšteno čestice veće od 2 μm, smeštene su u sluzi gornjeg respiratornog sistema i uklanjaju se cilijarnom aktivnošću ili preko usta u stomak. Vrlo male gasovite čestice, manje od 0,01 μm, mogu da prodru duboko, ali takođe se mogu odstraniti iz pluća izdisanjem. Čestice veličine od 1 do 2

μm , mogu da se pomere duboko u bronhijalni i alveolarni sistem, a na kraju se neke absorbuju u krvni sistem [246,247]. Treći stepen je absorpcija inhaliranih i istaloženih materija u krvni sistem, i ova absorpcija je efikasnija (oko 10 puta) nego absorpcioni procesi u gastrointestinalnom traktu. Količina absorbovanog metala preko respiratornog sistema data je jednačinom:

$$A_a = A_i + f_d \times f_a \dots\dots\dots(1)$$

gde je:

- A_a - absorbovana količina,
- A_i - udahnuta količina
- f_d - deo istaložen u plućima
- f_a - deo istaloženog materijala, absorbovan u krv.

Za određeni metal vrednost A_i je funkcija koncentracije elementa u vazduhu i respiratornih karakteristika osobe. Frakcija f_d zavisi od distribucije metala gledano preko opsega veličina čestica, a f_a je u funkciji hemijskih osobina elemenata i rastvorljivosti čestica. Preporučene vrednosti za $f_d \times f_a$ su 0,2 za kadmijum, i 0,4 za olovo [233,240].

3.1.2. UNOŠENJE DIGESTIJOM I GASTROINTESTINALNOM ABSORPCIJOM

Enzimskom hidrolizom hrane u GIT-u (gastrointestinalnom traktu) proizvode se mali molekuli koji su absorbljivi. Teški metali uneseni hranom prelaze u katjonsku ili anjonsku (npr. hlor-kompleks anjoni) formu, jer pH želudačne tečnosti se kreće od 1 do 3 zbog prisustva hlorovodonične kiseline. Svareni materijal ide dalje u duodenum i tanko crevo gde je pH oko 6-7. Najveća absorpcija teških metala se odvija u duodenumu, jejunumu i ileumu. Sa površine gastrointestinalnog trakta absorbuju se u zidove creva pa u krvni sistem. Transport može biti pasivan što uključuje difuziju i osmozu (ovo je prvobitan mehanizam), ili aktivan što uključuje potrošnju energije. Transfer može da ide obrnuto iz krvi u crevo, a to je onda endogena ekskrecija. Tečnosti se kreću brže kroz želudac do creva nego čvrste materije. Brojni faktori utiču na absorpcione procese, a time i na deo metala, koji se absorbuje. Najbitnija hemijska osobina metala u vreme absorpcije je stepen rastvorljivosti metalne grupe. Rastvorljivost je kontrolisana pH vrednošću segmenta creva gde se dešava absorpcija. Vreme potrebno za digestiju i brzina kretanja u crevu utiče na kinetiku konverzije katjona ili anjona na pH vrednosti od 1-3 (u želucu) i druge grupe u crevu na pH 6-7. Količina i tip pojedine hrane takođe mogu uticati na absorpciju metala. Značajni su i uticaji mikroba kao i prisustva organskih helatnih agenasa i drugih materijala koji se bore za absorpciona mesta. Procenat absorpcije kadmijuma i olova iz gastrointestinalnog trakta u krv dat je u tabeli 13.

Tabela 13.

Absorpcioni faktor za olovo i kadmijum iz GIT-a u krv [248-252].

Element	Absorpcioni faktor %	Uobičajene vrednosti
Cd	3-8	6
Pb odrasli	7-10	10
Pb dete	25-53	40

3.1.3. UNOŠENJE ABSORPCIJOM PREKO KOŽE

Koža je takođe put kojim teški metali mogu da uđu u telo. Koža efikasno sprečava prolazak vode, čestica jonskih neorganskih grupa i materijala velike molekulske mase, ali ne odbija supstance koje su rastvorljive u mastima. Koža je osetljiva na absorpciju organo-metalnih jedinjenja i jedinjenja rastvorljivih u nekim organskim rastvaračima. Materije rastvorljive u mastima se absorbuju, ali je situacija manje jasna za jonske oblike teških elemenata, jer se kroz lediranu kožu kadmijum absorbuje kad se nalazi u obliku Cd^{2+} , a olovo u obliku organo-jedinjenja i Pb^{2+} .

3.2. UNOŠENJE I ABSORPCIJA OLOVA

Olovo je prisutno u svim organima i tkivima, iako ne spada u elemente neophodne organizmu. Absorbovano olovo se u organizmu distribuira u tri medijuma: krv, meka tkiva i mineralna tkiva (kosti, zubi) [99,253-255].

Transfer olova iz čestica aerosola u krvni sistem odvija se trostepenim procesom: inhalacijom, taloženjem i absorpcijom. Deponovanje i resorpcija olova u respiratornim putevima varira u zavisnosti od veličine čestica, tako da se čestice od 0,01 do 0,1 μm gotovo potpuno resorbuju a one od oko 1 μm zadržavaju se skoro u količini od 40 % u gornjim disajnim putevima, nakon čega većim delom bivaju progutane. Olovo u gasovitom stanju se potpuno resorbuje.

Koristeći podatak da odrastao čovek udahne 22 m^3 /dan, a deca 6,5 m^3 /dan vazduha, pri čemu su koncentracije olovnih aerosola vazduha različite. U tabeli 14 prikazano je unošenje olovnih aerosola u pluća kod odraslih i dece [256,238]. Procenat staloženih olovnih aerosola u plućima iznosi od 30-85%. Cifra od 50% se čini razumnom, međutim često se koristi vrednost od 40% što je i navedeno u tabeli. Procenat nataloženih olovnih aerosola koji se apsorbuju u krv iznosi od 40-100%. Proporcija zavisi od veličine čestica, ali predpostavlja se da je za male olovne čestice, absorpcija skoro 100%.

Tabela 14.

Unošenje olova iz vazduha kod odraslih i dece [256,238].

Olovni aerosoli $\mu g/m^3$	Unos vazduha m^3/dan	Unos olova $\mu g/dan$	Faktor taloženja	Unos depozita $\mu g/dan$	Absorpci oni faktor	Absorbovano olovo $\mu g/dan$
Odrasli						
1*	22	22	0,4	8,8	1	8,8
0,5**	22	11	0,4	4,4	1	4,4
0,1***	22	2,2	0,4	0,9	1	0,9
0,00004#	22	0,00088	0,4	0,0004	1	0,0004
Deca						
1*	6,5	6,5	0,4	2,6	1	2,6
0,5**	6,5	3,3	0,4	1,3	1	1,3
0,1***	6,5	0,65	0,4	0,26	1	0,26
0,00004#	6,5	0,00026	0,4	0,0001	1	0,0001

*visoko urbane sredine **urbane ***ruralne # prirodne

Mnogi istraživači ne razlikuju ova dva stanja i daju totalnu absorpciju iz vazduha u krv oko 0,4%. Skoro isti red veličina se koristi i za tetraalkilna jedinjenja olova. Iz prikazane tabele se vidi da je absorbovana količina olova za odrasle od 0,9-8,8 µg/dan, zavisno od koncentracije olova u vazduhu, a za decu od 0,26-2,6 µg/dan. Za prirodni nivo olova u vazduhu (0,00004 µg/m³) [45,39], absorpcija olova u organizam je mnogo manja, oko 0,0004 µg/dan za odrasle i 0,0001 µg/dan za decu.

Dodatni aerosolni izvor olova od pušenja 30 cigareta dnevno može da doda organizmu količinu olova od 0,5 do 0,8 µg po cigareti. Ako uzmemo nižu vrednost unos olova na dan biće 15µg [56,240,256]. Znači da se absorbuje dodatna količina olova od oko 6 µg/dan, što odgovara koncentraciji aerosola od 0,5 do 1 µg/m³ [247,257].

Na osnovu objavljenih studija nije moguće napraviti pouzdanu kvantitativnu procenu povezanosti između olova u vazduhu i olova u krvi kod dece, ali generalno je prihvaćeno da je nivo olova u krvi najbolji indikator aktuelne izloženosti i približno dobar indikator opterećenosti organizma olovom [258, 259,260].

Oko 10 % olova unešenog preko gastrointestinalnog trakta se absorbuje (ovaj procenat kod dece može biti i veći). Pri proceni unosa olova koriste se vrednosti od 0,05-0,2 µg/g za hranu, a 10-20 µg/l za vodu. Konzumacija hrane od strane odraslih je 1,5-2,0 kg/dan i vode 1,0-2,0 l/dan, dok su za decu količine 0,8-1,0 kg/dan i 1,0-1,4 l/dan (tabela 15).

Tabela 15.

Unos i absorpcija olova iz hrane i vode kod odraslih i dece [40,247,257,261-263].

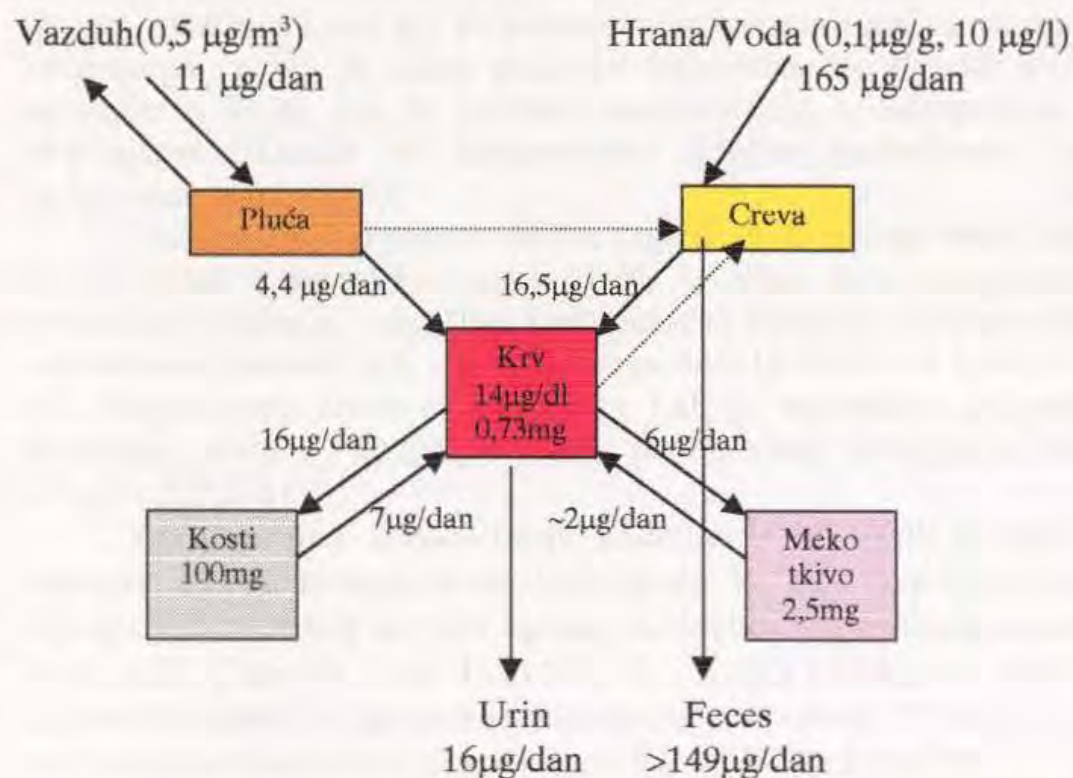
Izvor	Unos	Unos olova µg/dan	Absorpci- oni faktor	Usvajanje olova µg/dan	% od ukupnog	
					Ne pušači	Pušači
Odrasli						
Vazduh	22m ³	11	0,4	4,4	21,1	16,4
Hrana	1,5kg	150	0,1	15,0	71,8	55,8
Voda	1,5l	15	0,1	1,5	7,2	5,6
Pušenje	30 cig.	15	0,4	6,0		22,3
Ukupno (sa pušačima)		191		26,9		
Ukupno (bez pušača)		176		20,9		
Deca					Bez prašine	Sa prašinom
Vazduh	6,5m ³	3,3	0,4	1,3	2,3	1,6
Hrana	1,0kg	100	0,5	50	88,8	61,5
Voda	1,0 l	10	0,5	5	8,9	6,2
Prašina	50 cig.	50	0,5	25		30,8
Ukupno (sa prašinom)		163,3		81,3		
Ukupno (bez prašine)		113,3		56,3		

Stoga procene prosečnog dnevnog unosa olova za odrasle pokrivaju širok opseg od 120-150 µg/dan, a za decu od 40-60 µg/dan. Za odojčad je izračunat unos od 2-4 µg/dan [261-263]. Sve je više dokaza da unos olova iz hrane opada. Smanjena je i količina olova u benzinu i njegov udeo u prašini. Dnevni unos olova iz hrane i vode

koji se toleriše po FAO/WHO je 430 $\mu\text{g}/\text{dan}$, a nivo dozvoljen za decu je 300 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Ova poslednja cifra međutim predpostavlja absorpcioni faktor od 0,1 za decu, a ne uobičajenu vrednost od 0,4-0,5, što znači da bi unošenje za decu pre trebalo da bude 60-75 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Za osobu od 70 kg ova cifra po FAO/WHO iznosi 6,1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dan}$, pa bi ukupni dnevni unos za dete od 20 kg bio oko 120 $\mu\text{g}/\text{dan}$.

Absorpcioni faktor 0,1 uzet je za olovo iz gastrointestinalnog trakta u krvni sistem bilo da je u pitanju hrana ili voda. Nađene vrednosti su od 0,05 do 0,17, i do izvesnog stepena zavise od starosti osobe. Ishrana bogata kalcijumom i gvožđem smanjuje absorpciju olova, a kad su ovi elementi u manjku povećava se absorpcija olova, zbog toga radnici u nekim industrijama moraju da piju određenu količinu mleka. Nađen je širok opseg faktora absorpcije za decu 0,05-0,99, sa većinom vrednosti oko 0,4-0,5. Pod predpostavkom da su vrednosti za odrasle 0,1 i decu 0,5, prikazane su absorpcije unošenja olova u tabeli 15 iz koje može da se vidi relativni značaj svakog unošenja. Olovo iz hrane je najznačajniji izvor za odrasle i decu, a aerosolno olovo je važnije za odrasle nego za decu. Visok faktor absorpcije od 0,5 za hranu kod dece je zato što deca absorbuju više olova u svom telu nego odrasli i ako je njihov unos manji.

Prašina može da bude značajan izvor olova naročito za decu, pošto se lako skuplja po rukama. Absorpcija olova iz prašine preko gastrointestinalnog trakta može biti veća nego za olovo iz hrane, pošto je ekstrakcija olova iz prašine u hlorovodoničnoj kiselini na pH želudačne tečnosti, oko 80-95%. Olovo na štampanom papiru se uglavnom ekstrahuje na pH vrednosti od 1 do 2. Alkil-olovna jedinjenja se absorbuju kroz kožu, a verovatno je da se absorbuju i neorganska jedinjenja, ali je nejasno da li neorgansko olovo dospeva u krv ili se izlučuje kroz znoj i pljuvačku. Kakva je distribucija olova u telu prikazano je na slici 18.



Slika 18. Distribucija olova u ljudskom telu [8,238,264-269].

Količina u različitim delovima i brzina transfera između delova će varirati zavisno od nivoa unošenja pretpostavljenog na osnovu podataka prikazanih u tabeli 14 i 15. Kad se analizira opterećenost olovom, kod odraslih osoba je oko 95% olova locirano u kostima, a kod dece taj procenat iznosi oko 70%. Oko 3/4 od olova u kostima se nalazi u gustom korteksu kao neizmenljiva frakcija, čije biološko poluvreme eliminacije iznosi 20 godina, a ostatak u koštanoj srži kao izmenljiva frakcija sa biološkim poluvremenom života od 20 dana.

Od ukupne količine olova unetog u organizam otprilike oko 2% se nalazi u krvi. Oko 95% olova u krvotoku se vezuje za eritrocite, a ostatak je u plazmi. Vezujući se na tiolske i fosfatne ligande na membrani, olovni joni utiču na permeabilnost membrane, pa olovo povećava fragilnost eritrocita i eritroblasta. Biološko poluvreme olova u krvi može biti tako kratko i ono iznosi od 20-40 dana, a zavisi i od opterećenosti organizma olovom.

3.3. UNOŠENJE I ABSORPCIJA KADMIJUMA

Glavni putevi unošenja kadmijuma u organizam vode preko respiratornog i digestivnog trakta. Kadmijum je kumulativni otrov. Od ukupne količine kadmijuma unetog preko digestivnog trakta 5-6% se absorbuje, a ostali deo eliminiše fecesom. Oko 90% resorbovanog kadmijuma veže se za određene proteine (metalotionein) i deponuje u jetri, bubrezima, kostima i slezini [8]. Ekskrecija kadmijuma je veoma spora i iznosi 0,01% telesnog depoa dnevno, a njegovo biološko poluvreme eliminacije je 10-30 godina.

Kadmijum unesen inhalacijom se absorbuje u organizmu u procentu od 20-40 %, zbog čega su vrlo bitne njegove koncentracije u vazduhu. Ova apsorpcija zavisi od faktora toksičnosti kao što su pušenje, alkoholizam i načini ishrane. Atomski prečnik kadmijuma veoma je sličan prečniku kalcijuma, što dovodi do njegove zamene i ugradnje u kosti, čiji je rezultat osteomalacija i osteoporoza. Eksperimenti na životinjama ukazuju na kancerogeno dejstvo kadmijuma i njegov uticaj na metabolizam cinka [270].

Unošenje kadmijuma u ljudski organizam je mnogo manje nego unošenje olova, ali po težinskoj osnovi kadmijum je više toksičan, zato je u gradskoj sredini moguće previsoko unošenje, naročito kod pušača. Procene ukupnog dela absorbovanog kadmijuma (formula 1) $f_d \times f_a$ su u opsegu od 0,16 do 0,5, za f_d oko 0,1 do 0,5 i f_a 0,25 do 0,6. Preporučena vrednost od 0,4 za $f_d \times f_a$ je verovatno prihvatljiva, ali zavisi od hemijskih osobina i rastvorljivosti deponovanih jedinjenja kadmijuma i metala [251,271,272-275].

Za aerosolnu koncentraciju kadmijuma od 0,001 do 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, i za unos vazduha od 22 m^3/dan , unos kadmijuma bi bio oko 0,022 do 0,22 $\mu\text{g}/\text{dan}$, sa absorpcijom od 0,009 do 0,09 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Absorbovana količina se znatno povećava ako osoba puši. Cigarete mogu da sadrže do 1-2 $\mu\text{g}/\text{g}$ kadmijuma u duvanu. Zbog toga se udahne dodatnih 2-4 μg kadmijuma na dan od pušenja 20 cigareta, što znači da je 0,8 do 1,6 $\mu\text{g}/\text{dan}$ kadmijuma absorbovano u krvi [52,96,275-279].

Rađena su ispitivanja procene dnevnog oralnog unošenja kadmijuma za različite zemlje i vrednosti su se kretale u opsegu od 10 do 120 $\mu\text{g}/\text{dan}$ [52,96,99,101,240,280]. FAO/WHO toleriše nedeljni unos od 400-500 μg , što odgovara 57-71 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Rezultati ispitivanja su pokazali da je mnogo ljudi blizu ili ispod ove granice [279]. Procenjeno je

da se absorpcija kadmijuma iz creva kreće od 4,7 do 7%, a kad su u pitanju odrasle osobe najčešće se koristi vrednost od 6%. Ovaj procenat absorpcije se povećava do 10% kod osoba koje pate od deficijencije kalcijuma i proteina. U tabeli 16 su procenjena unošenja i absorpcije za odrasle, za različite koncentracije kadmijuma u vazduhu, hrani i vodi. Prašina koja sadrži kadmijum takođe može biti važan izvor za decu. Za unos prašine od 50-100 µg/dan pri koncentraciji kadmijuma od 5 µg/g, unošenje bi bilo 0,25 do 0,3 µg/dan, i absorpcija 0,015 do 0,03 µg/dan. Ove cifre su male u poređenju sa dozvoljenim unošenjem kroz hranu od oko 15 µg/dan (0,9 µg/dan) za decu [281,282]. Međutim, u oblastima sa velikim zagađenjem, prašina može da postane značajan izvor unosa [271].

Tabela 16.

Unos i absorpcija kadmijuma iz vazduha, hrane i vode kod odraslih [52,96,275-280].

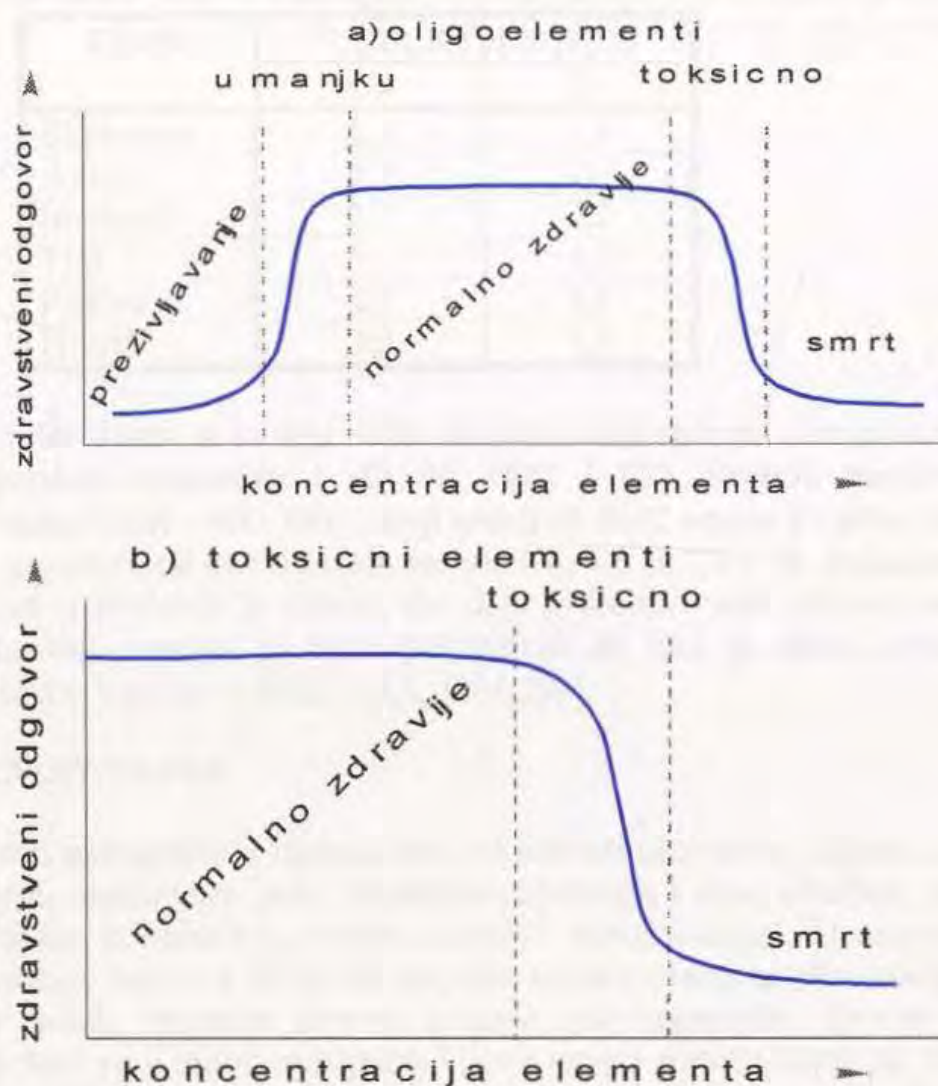
Koncentracija u vazduhu µg/m ³	Unošenje udisanjem m ³ /dan	Unesena količina kadmijuma µg/dan	Absorpcioni faktor	Usvojena količina kadmijuma µg/dan
0,001	22	0,022	0,4	0,009
0,01	22	0,22	0,4	0,09
20 cig.	-	2-4	0,4	0,8-1,6
Koncentracija u hrani µg/g	Unošenje hranom kg	Unesena količina kadmijuma µg/dan	Absorpcioni faktor	Usvojena količina kadmijuma µg/dan
0,04	1,5	60	0,06	3,6
0,01	1,5	15	0,06	0,9
Koncentracija u vodi µg/l	Unošenje vodom l	Unesena količina kadmijuma µg/dan	Absorpcioni faktor	Usvojena količina kadmijuma µg/dan
2	1,5	3	0,06	0,2
10	1,5	15	0,06	0,9

3.4. TEŠKI METALI U LJUDSKOM ORGANIZMU – ZDRAVSTVENI ASPEKTI

Mnogi hemijski elementi bitni ili bar korisni za ljudsko zdravlje, mogu da postanu toksični kada se uzmu u višku. Dve krive koje prikazuju odnos između količine i efekta ili odgovora date su na slici 19. Ovom krivom se ne sugerise da su niske koncentracije toksičnih elemenata esencijalne, nego da ne izgleda da imaju jasan štetan efekat. Vode se diskusije o tome na kom nivou se efekat može smatrati štetnim. U nekim slučajevima elementi mogu imati i antagonistički i sinergistički efekat na biološke osobine drugih elemenata. Toksični element može biti i koristan u smanjenju toksičnih efekata drugih, ili može uvećati njegov toksični efekat [234,243,270].

Toksični efekti elemenata mere se njegovim doza-odgovor odnosom, gde je odgovor znak štetnog efekta. Doze su ili akutne ili hronične. Akutna doza je velika količina toksičnog materijala koja prouzrokuje brz početak delovanja, često intenzivan i može rezultirati smrću. Hronična doza je obično manja količina ali traje tokom dužeg vremenskog perioda. Zato toksični materijal ima šansu da se ugradi u organizam i

njegovi štetni efekti se vide kao postepena pojava simptoma. Ponekad su simptomi akutne i hronične izloženosti različiti kao i njihovi efekti takođe [283].



Slika 19. Odnos između zdravstvenih odgovora i koncentracija elementa, a) oligo elementi, b) toksični elementi [156].

Druga karakteristika koja utiče na efekat toksičnosti teških metala je različita osetljivost ljudi. Deca su najviše u riziku od oštećenja centralnog nervnog sistema usled dejstva olova, a starije žene su u riziku od štetnih efekata kadmijuma na kosti.

Za teške metale kritični organi koji su pogođeni zavise od metala do metala, npr. kritični organ za jone Cd^{2+} su bubrezi, za olovo hematološki sistem i mozak. Ovo ne znači da drugi organi i tkiva takođe nisu ugroženi. Mnogi teški elementi su toksični zbog interakcije sa biohemijskim supstancama koje sadrže sumpor, kao što su enzimi i proteini. Neki od metala su slabe kiseline i jako reaguju sa slabim bazama čiji je primer sumpor. Koliko su slabi zavisi od veličine atoma. Veći atomi koji imaju mnogo elektrona su polarizovani i zbog toga su u stanju da formiraju jake veze sa drugim polarizovanim atomima. Još jedan faktor za razmatranje je kinetika toksičnih reakcija. Neki faktori koji utiču na kinetiku su rastvorljivost metalne grupe, energija veze, dostupnost metala nukleofilima. Koristan vodič za biološki uticaj metala su konstante stabilnosti za metalne organske sisteme. Tačne i približne konstante stabilnosti na pH 7 za olovo i kadmijum, vezane za različite grupe, date su u tabeli 17.

Tabela 17.

Konstante stabilnosti olova i kadmijuma sa različitim biohemijskim grupama [273].

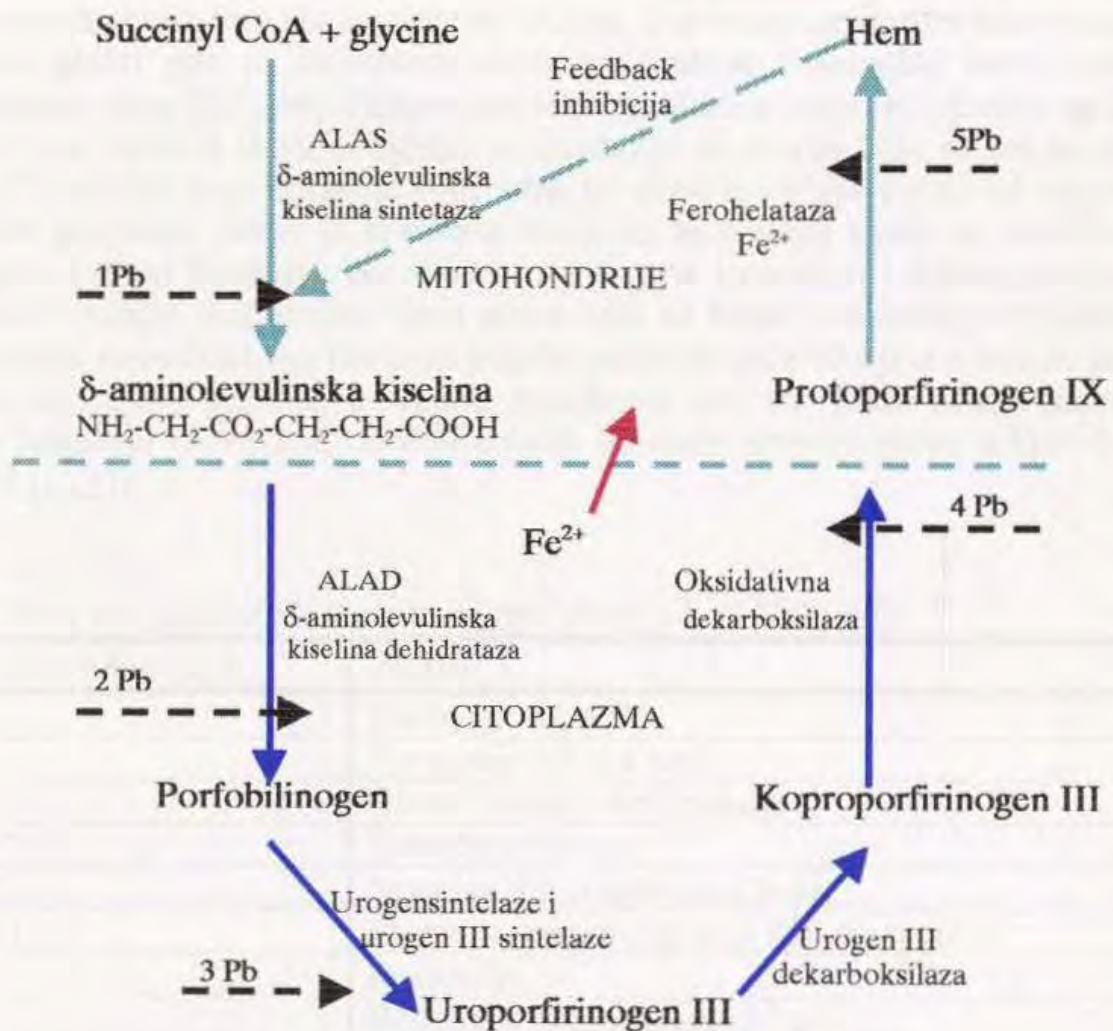
Grupe	log K (pH=7)	
	Cd	Pb
Karboksil	1,8	1,9
Amino	0,3	-0,5
Imidazol	2,7	2,2
Tiol	5,6	4,9
Fosfati	2,7	3,1
Hlorid	2,0	1,6

Ovi podaci jasno pokazuju veliki afinitet metala prema sumporu u poređenju sa drugim donorskim sistemima (-O, N, PO_4^{3-} i Cl). Protein metalotionein male molekulske mase (MM ~ 600-7000) koji sadrži 61 ili 62 amino kiseline, produkuje se u jetri i važna je zaštita od nekih teških metala kao što su Cd i Pb. Jedna trećina rezidua amino kiselina u proteinu je cistein, što daje proteinu visok atomski sadržaj donora sumpora. Rezidui cisteina su tako postavljeni da kad je metal kordiniran stvara strukturu rešetke, kao što je M_3S_3 i M_4S_6 [284-289].

3.4.1. TOKSIČNOST OLOVA

Osnovni patogenetski mehanizam toksičnosti olovom se ogleda u tome što ono poseduje veliki afinitet, za neka hemijska jedinjenja i time oštećuje mnoge ćelijske enzime i ćelijske strukture (posebno osetljive mitohondrije). U osnovi olovo bitno remeti biosintezu hema, a pošto je on deo respiratornog citohromnog sistema koji svaka ćelija sadrži, trovanje olovom pogađa ceo organizam. Proces sinteze hema počinje i završava se u mitohondrijama. Olovo ometa sintezu hema na više načina. Put biosinteze hemijske grupe, od glicina i sukcinil CoA, dat je na slici 20 i označena su mesta gde utiče olovo. Postoji pet mesta gde je moguće mešanje, a dva od njih 2. i 5. su dobro definisana mesta gde olovo inhibira biosintezu [2,10,56,143,151,242,256,290-294]. Enzim dehidrataza δ -aminolevulinske kiseline (ALAD) je vrlo osetljiv na inhibiciju olovom. Rezultat je pojava δ -aminolevulinske kiseline (ALA) u urinu i serumu osoba, dok se ALAD akumulira u serumu. Količina δ -aminolevulinske kiseline (ALA) u urinu međutim, nije pravi pokazatelj toksičnosti olova, pošto može da se detektuje na relativno visokom nivou metala u krvi, oko 300-400 $\mu\text{g/l}$. S druge strane povećana aktivnost ALAD-a u krvi je dobar pokazatelj jer se detektuje u krvi na oko 90 $\mu\text{g/l}$, pa i na niskom nivou od 40-60 $\mu\text{g/l}$. Iako je efekat prepoznat u opštoj populaciji, tvrdilo se da prvi znaci povećane ALAD aktivnosti ne predstavljaju rizik za zdravlje, dok drugi tvrde da to predstavlja mešanje olova u prirodne procese i stoga nastaju zdravstveni problemi. Povećani rizik od povećanja ALA je što ona može da bude uključena u neuro-toksične efekte i može da dospe do mozga. Drugi dobro definisan uticaj olova na organizam čoveka je inhibicija ferochelataza enzima koji omogućava da se joni Fe^{2+} inkorporiraju u protoporfirin IX. Efekat ovoga je da se protoforfirin IX akumulira u eritrocitima, sa različitim imenima kao npr. slobodni eritrocitarni protoporfirin (FEP), eritrocitarni porfirin (EF) i cink protoporfirin (ZnPP). Prvo ime nije odgovarajuće jer

protoporfirin nije slobodan, pošto cink zauzima mesto gvožđa kad ono nije dostupno. Povećanje eritrocitarnog protoporfirina u krvi vidi se na nivou olova u krvi oko 120-150 µg/l. Njegova analitička detekcija pomognuta je jakom fluorescencijom ZnPP. Pošto gvožđe ne ide u protoporfirin, akumulira se u krvi (feritin) i u tkivima koja deponuju gvožđe. Za pojavu eritrocitarnog protoporfirina u krvi je rečeno da je prvi znak štetnog efekta olova i takođe ukazuje na neka oštećenja određenih funkcija mitohondrija gde se dešavaju procesi. Druga mesta u biosintezi hem grupe gde se meša olovo označena su sa 1, 3 i 4. U ovim slučajevima inhibicija nije tako dobro okarakterisana, npr. hem u krvi vrši takođe povratnu inhibiciju za aktivnost sinteze- δ -aminolevulinske kiseline (ALASA). Efekti inhibicije na mestima 3 i 4 povećaju količine porfobilinogena, uroporfirina i koproporfirinogena III (CP) u urinu, naročito u slučajevima trovanja olovom [143,256,295-301]. Najosetljivije su ćelije eritropoetskog sistema, perifernog i centralnog nervnog sistema, bubrega i glatke muskulature GIT-a.



Slika 20. Biosinteza hema i mesta gde olovo inhibira proces [2,10,56,143,151,242,256,290-294].

Trovanja olovom mogu biti akutna (ređe masivna ingestija otrova) i hronična. Kod akutnog trovanja pacijent oseća u ustima bljutav sladunjav ukus, paljenje u

jednjaku praćeno gađenjem i povraćanjem, epigastrićne i abdominalne bolove. Opšte stanje se brzo pogoršava, mokri ređe, javljaju se konvulzije, pada u komu. Smrt može nastupiti posle dva do tri dana. Simptome hroniönog trovanja delimo na klinićeke i laboratorijske. Klinićeke simptome su nespecićni i to su slabost, malaksalost, nesvestica, glavobolja, umor, slab apetit, razdražljivost, nesanica, labilan krvni pritisak, bolovi u mišićima i zglobovima. Specifićni simptome su: olovno bledilo i olovni rub koji je patognomonićan klinićeke znak trovanja olovom. Olovne kolike su takođe jedan od najkarakteristićnijih simptoma trovanja olovom. Toksićni efekat olova se ogleđa i na neuromuskularnom sistemu u vidu pareza i paraliza i obićeño su posledica duge ekspozicije olovom. Ponekad prvi znak trovanja olovom može biti olovna encefalopatija. Trovanje olovom ometa sintezu hema i hemoglobina, te funkciju i preživljavanje eritrocita, ali se anemija javlja relativno kasno.

Drugi patološki efekti u renalnom sistemu se ogledaju u disfunkciji proksimalnog tubula što rezultuje smanjenom resorpcijom glukoze i aminokiselina i pojavom tih materija u urinu [143,238,242,251,256,295-301]. Ovi efekti se javljaju kod osoba koje su izlozene na poslu ili kod ljudi koji u dužem periodu unose olovo iz neoćekivanih izvora kao što su tećnosti drzane u olovom izglaćanim sudovima. Drugi patološki efekti gde je ukljućeno olovo su sindrom iznenadne smrti odojćeta i mrtvorodena deca [297,298]. Eksperimentalni rezultati u ovim slućajevima ukazuju na povišen nivo olova u tkivu odojćeta, u poređanju sa decom koja su umrla iz drugih razloga. Za trudne žene povišene koncentracije olova povećavaju rizik od hipertenzije i defektnih porođaja. Jasno je iz efekta olova na biosintezu hema da metal utiće na aktivnost enzima. Funkcije dva endokrina organa tireoideje i adrenalne žlezde su smanjene u nekim slućajevima zbog olova koje se meša u biosintezu triptofana. Na neke ljudske reproduktivne funkcije takođe može da utiće olovo, a u nekim zemljama ženama nije dozvoljen rad u sredini zagađenoj olovom. Lista nekih zdravstvenih efekata izlaganja olovu kod dece i odraslih merenih nivoom olova u krvi data je u tabeli 18 [16,23].

Tabela 18.

Efekti olova pri različitim koncentracijama olova u krvi [242,256].

Nivo olova u krvi µg/l	Efekat
40-60	Inhibicija ALAD
150	Povećanje EP-a u krvi
200-250	Hromozomske deformacije
300	Toksićnost fetusa
300-400	Smanjenja fertilitnost kod žena
300-400	Promena spermatograma kod muškaraca
400	Redukcija
400	Redukcija hemoglobin sinteze
400-600	Psihološke promene osetljivosti i ponašanja
500	Smanjena funkcija bubrega
>500	Anemija
500-600	Periferna neuropatija
1000-1200	Encefalopatija

Tabela 19.

Interakcija između olova i drugih elemenata u biološkim sistemima [251,302,303].

Element	Efekat olova
Fe	Pb u kompeticiji sa Fe u crevima, inhibira inkorporaciju Fe u protoporfirin IX, daje efekat nedostatka Fe i anemiju.
Ca	Olovo povećava nedostatak Ca, s druge strane Ca može ublažiti toksičnost Pb, pa je to razlog što se od radnika koji rade sa olovom traži da piju mleko.
Zn	Olovo se meša sa Zn enzimima i dodati Zn može da umanja efekte Pb.
Cu	Olovo povećava nedostatak Cu

Nema dostupnih dokaza da olovo ima kancerogene ili teratogene efekte na ljudska bića [242,256]. Olovo se deponuje u kostima, i kad nema zdravstvene efekte koji se mogu povezati sa olovom u kostima, olovo može da se remobilizuje pod stresnim okolnostima isto kao i kalcijum. Stoga je olovo u kostima potencijalni izvor za unos u druga tkiva. Kako drugi metali utiču na unos olova prikazano je u tabeli 19. Opšti zaključak je da je olovo u kompeticiji sa drugim elementima u telu i zato produkuje prividan nedostatak esencijalnih elemenata [251,302,303]. Posle pregleda niza toksičnih efekata izazvanih olovom, u literaturi akcent je stavljen na povišenje eritroporfirina. Granična vrednost olova u krvi od 0,2 µg/ml se može smatrati graničnom linijom koja deli nivo bez nepovoljnih efekata od najnižeg nivoa nepovoljnih efekata. Pri malo većim koncentracijama, ceo lanac efekata može postati očevidan, uključujući pad hemoglobina (samo kod dece), sitne neurološke promene i pometnje u nivoima vitamina D.

Prva grupa povećanog rizika izlaganja olovu kao i njegovi nepovoljni efekti na zdravlje izraženi su kod dece do šest godina. Razlozi za ovo su navike u ponašanju dece, zatim unošenje hrane po jedinici telesne težine je više nego kod odraslih, te absorpcija olova iz gastrointestinalnog trakta je bitno viša kod dece (oko 50% u poređenju sa oko 10% kod odraslih). Kod dece postoji veća rasprostranjenost nutricionih deficijencija (npr. gvožđe i vitamin D) što povećava absorpciju olova iz gastrointestinalnog trakta, a kod male dece ni krvno moždana barijera još nije potpuno razvijena. Hematološki i neurološki efekti od olova se događaju na nižim početnim tačkama nego kod odraslih.

Pošto placenta nije efektivna biološka barijera trudne žene predstavljaju drugu grupu povećanog rizika zbog izloženosti fetusa olovu. Olovo se brzo transformiše od majke do fetusa za vreme trudnoće i akumulira se u kostima dok traje gestacija. Nivo koncentracije olova u krvi pupčanika novorođenčadi iznosi 85-90% od nivoa koncentracije olova u krvi majke. Transplacentarni transport olova zavisi i od pušenja [258-260].

Eliminacija olova se odvija preko mokraće, stolice, ali i preko kože, sluzokože usta, kožnih i mlečnih žlezda [304,305]. Od posebnog je značaja eliminacija urinom.

3.4.2. TOKSIČNOST KADMIJUMA

Kadmijum je veoma toksičan metal, i odgovoran je za brojne smrtne slučajeve. Glavni efekti trovanja kadmijumom vide se na plućima bubrezima i kostima. Akutni efekti inhalacije su bronhitis i pneumonitis i toksemija u jetri [250,251,277]. Efekti mogu biti fatalni ako se doza, kao što je $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dima CdO udiše 5 sati. Akutni efekti oralnog unošenja kadmijuma su prekomerno lučenje pljuvačke, mučnina, povraćanje, abdominalni bolovi, diarea, vrtoglavica i za veće doze gubitak svesti. Letalna doza iznosi 350-500 mg kadmijuma u organizmu [298]. Hronična inhalacija jedinjenja kadmijuma kao dima ili prašine prouzrokuje plućni emfizem, gde male vazdušne vezikule pluća postaju proširene i na kraju uništene što smanjuje kapacitet pluća [52,198,250,251,277,298]. Kadmijumom izazvan emfizem prvo je otkriven 1948 god. i ređe se javlja od kasnih sedamdesetih, verovatno zbog poboljšanih uslova rada. I hronična inhalacija i oralni unos kadmijuma utiču na bubrege pojavom početne proteinurije, koja je slična proksimalno tubularnoj proteinuriji. Oštećenje bubrega koje se prvo vidi pojavom proteina male molekulske mase (MM12000-30000) u urinu, prouzrokovano je poremećajem reabsorpcione funkcije proksimalnih tubula. Tubuli su deo filtracionog sistema koji razdvaja nepotrebne materije, kao što su urea, kreatinin i sulfati od neophodnih materija koji se reabsorbuju natrag u krvni sistem. Proteini male molekulske mase koji se izlučuju su α_2 -, β_2 -, i χ - globulini, kao i β_2 - mikroglobulini (MM 11 800) retinol vezujući proteini (MM 21000), lizozomalni i χ -globulin-L-lanci [4,277,279, 304-310]. Ovaj tip proteinurije nije specifičan za kadmijum, i potrebno je pažljivo proučavati studije populacije da bi se to adekvatno kontrolisalo [279]. Mera efekta štetnosti na bubrege je količina β_2 - mikroglobulina u urinu, a i samo njegovo prisustvo u urinu je štetno po zdravlje. Retinol vezujući protein se takođe može koristiti kao mera toksičnosti. Efekti koji se javljaju kasnije možda i nezavisno, su pojava proteina velike molekulske mase, kao što su albumin i transferin zbog glomerularnog poremećaja bubrega [266,268,285,301]. Kasniji efekti daljeg oštećenja bubrega su aminoacidurija, fosfaturija, glukozurija i Ca u urinu. Pojava Ca^{2+} i PO_4^{3-} ukazuje da zbog oštećenja dolazi do poremećaja metabolizma ova dva jona. Kod ljudi izloženih visokim dozama kadmijuma dolazi do češće pojave kamena u bubregu [184,266,303]. Kritični nivo kadmijuma u bubrezima je 100-300 $\mu\text{g}/\text{g}$ (vlažne težine), sa srednjom vrednošću od 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ [277,298,308]. Dramatičan toksičan efekat kadmijuma je razvoj Itai-Itai bolesti, a posledica je osteomalacija, gde je mekšanje kostiju prouzrokovano nedostatkom vitamina D. Rani znaci problema su bol u zglobovima, lumbago bolovi i pseudo-fraktura kostiju [52,198,277,298,307]. To je teška bolest koja dovodi do deformiteta kostiju. U Jincu, oblasti u Japanu ova bolest je prvo otkrivena pedesetih i šezdesetih godina, kod starijih žena koje su imale slabu ishranu i nedostatak vitamina D. Unos kadmijuma u organizam suprotno utiče na metabolizam Ca^{2+} i PO_4^{3-} u telu. Drugi uticaji koje bi kadmijum mogao imati na ljudsko zdravlje manifestuju se preko enzima jer zamenjuju esencijalne elemente, kao što je Zn i tako čine enzime biološki neaktivnim. Ovo se dešava zbog kompeticije za mesto vezivanja u enzimu između kadmijuma i cinka, a kad oni sadrže sumpor kadmijum ima hemijsku prednost pošto je slabija kiselina nego cink. Slučajevi visokog krvnog pritiska ili hipertenzije pripisani su kadmijumu. Dokazi su jači za životinje nego za ljude a epidemiološke studije su nejasne. Kod nekih ljudi sa hipertenzijom nađen je povišen kadmijum u bubrezima i zidovima arterija i povišen koncentracioni odnos kadmijum/cink. Laka

anemija povezana je sa toksičnošću kadmijuma. Ovo može da se desi zbog kompeticije između kadmijuma i gvožđa u telu, što deluje kao manjak gvožđa [198,251,273,302]. Kancerogeni efekat kadmijuma ustanovljen je kod životinja. Situacija je manje jasna za ljudska bića, ali nađena je veza između izlaganja kadmijumu u industriji i pojave raka prostate. Kadmijum sulfid može da ima mutagene efekte. Kod životinja je primećena pojava testikularne destrukcije, ali nema dokaza da se ovo dešava kod ljudi. Nivo kadmijuma u kostima mrtvorodne dece viši je nego kod odraslih ljudi, ali da li je to samo zbog kadmijuma nije u potpunosti jasno. Kadmijum-sulfid može imati neke mutagene efekte[277]. Izmena materija između majke i fetusa se obavlja preko placente, krvi pupčanika i plodove vode. Majčina krv dolazi iz spiralnih arterija u intervilozni prostor u kojem slobodno lepršaju terminalne resice koje su završetci krvnih sudova pupčane vrpce, a vraća se uz placentne septume kotiledona i drenira natrag u majčin krvotok kroz venske otvore. Ova cirkulacija se obavlja kroz placentnu hemokorijalnu membranu na račun razlike pritisaka. Razmenom materija na ovaj način placenta predstavlja aktivnu barijeru za prolazak kadmijuma u fetus. Kadmijum se akumulira u placenti što dovodi do specifičnih oštećenja same placente i njene funkcije [311-313]. Pošto je plodova voda jednim delom produkt transudata majčine plazme, a kadmijum ima jako izražene sposobnosti da se veže na SH-grupe albumina kojih ima u plazmi i cirkulišućeg metalotioneina pa on može lako da se prenese i do plodove vode. Toksični efekti kadmijuma mogu nastati i kao posledica blokiranja aktivnosti oligoelemenata, kao npr. blokiranje ulaska cinka u fetus [151,198,250,277,298,314,315]. Ispitivanja su pokazala da postoji metabolički antagonizam između kadmijuma i cinka na nivou tkiva, i da cink ima antitoksični efekat u odnosu na kadmijum [316,317]. Biološka interakcija kadmijuma sa drugim elementima sumirana je u tabeli 20. Osnovni efekat je kompeticija između kadmijuma i drugih elemenata što dovodi do nedostatka tog drugog elementa [52,151,251,302,310].

Tabela 20.

Biohemijska interakcija kadmijuma i drugih elemenata [52,151,251,302,310].

Element	Efekat kadmijuma ili drugog elementa
Cink	Kadmijum utiče na metabolizam, zamenjuje ga u eritrocitima
Bakar	Kadmijum utiče na metabolizam, prouzrokuje nedostatak
Gvožđe	Kadmijum utiče na metabolizam, prouzrokuje nedostatak
Kalcijum	Kadmijum utiče na metabolizam, prouzrokuje nedostatak
Selen	Selen je zaštita od kadmijuma
Magnezijum	Magnezijum može da zaštiti od visokog nivoa kadmijuma

Glavni protein za koji se kadmijum vezuje je metalotionein koji ima stehiometriju sedam kadmijumovih atoma po molekulu proteina. Kadmijum kao i neki drugi metali indukuje sintezu metalotioneina u jetri. Verovatno da se onda kompleks metalotionein-kadmijum transportuje do bubrega gde ga absorbuju ćelije proksimalnih tubula. Akutni efekti kadmijuma na zdravlje mogu da nastanu ako metal nije vezan za metalotionein, a hronični efekti, kad kapacitet metalotioneina za vezivanje Cd postane povećan. Na ovom stupnju kadmijum je lako konstatovati u urinu [309]. Sumirana osnovna mesta na kojima kadmijum pokazuje svoj toksični efekat kod ljudi i rezultirajući zdravstveni efekti dati su u tabeli 21.

Tabela 21.

Zdravstveni efekti kadmijuma na ljudska bića [156]

Ekspozicija	Organ	Zdravstveni efekti	Komentar	
Akutno	Pluća	Bronhitis, pneumonija (može biti fatalno)		
	Gastrointestinalni trakt	Mučnina, povraćanje, abdominalni bolovi, gastritis, dijareja, vrtoglavica (može da bude fatalno)		
Hronično	Jetra	Toksemija		
	Pluća	Emfizem		
	Bubrezi	Proteinurija, aminocidurija, fosfaturija, glukozurija Cd ²⁺ u urinu, kamen u bubregu	Zbog disfunkcije proksimalnih tubula i glomerula	
	Kosti	Jaki bolovi, lumbalni bolovi, frakture, osteomalacija	Možda je uzrok nedostatak vitamina D i nedovoljna ishrana	
	Enzimi	Inaktivacija enzima	Cink zamenjen Cd	
	Krvni sistem		Hipertenzija	Kod životinja
			Anemija	Cink u kompeticiji sa Fe
Prostata	Kancer	Potrebna potvrda		

Terapija kod trovanja kadmijumom nije još poznata. Npr. odstranjivanje kadmijuma kompleksnim agensima sprovodi metal krvlju u bubrege, što može da uveća renalne efekte ovog elementa [317].

4. METOD RADA

4.1. SADRŽAJ ISPITIVANJA

Za realizaciju postavljenih ciljeva, istraživanja su vršena u periodu 1996 – 1998 god. na području grada Kikinde. Ovo područje je odabrano iz razloga što su rezultati kontinuiranog praćenja kvaliteta vazduha ukazivali na povećan sadržaj kadmijuma i olova u uzorcima aerosedimentata. Praćene su promene sadržaja teških metala u aerosedimentima prikupljenim u sedimentatorima po Berger-hoffu, u vodi za piće uzorkovanoj iz gradske mreže vodovoda Kikinde, vodi za navodnjavanje iz kanalske mreže sistema Dunav-Tisa-Dunav i zemljištu na kojem su gajene ispitivane žitarice i biljke. Ispitivana je količina akumuliranih teških metala u žitaricama kao najzastupljenijoj kulturi na ovom području, senaži i silaži koje se upotrebljavaju kao stočna hrana na govedarskoj farmi sa koje se mlekara snabdeva mlekom. Povoljna je bila okolnost što se grad snabdeva svežim mlekom iz kikindske mlekare pa je i analiza teških metala u mleku vrlo bitan faktor u lancu biljka-životinja-čovjek.

Kakav je uticaj životne sredine (vazduh, voda i zemlja) i važnih prehrambenih proizvoda (žitarica i mleka) na čoveka istraživano je analizom sadržaja teških metala u humanom materijalu (placenta, krvi pupčane vrpce i plodovoj vodi). Uzorci su sakupljeni na Ginekološko-akušerskom odeljenju u Kikindi, od porodilja koje su pre i u toku trudnoće boravile na području Kikinde. Pri uzorkovanju je vršena selekcija uzoraka na porodilje pušače i nepušače. Kao kontrolna grupa korišćeni su uzorci sakupljeni na Ginekološko-akušerskoj klinici u Novom Sadu.

Od teških metala analizirani su kadmijum i olovo kao toksični metali i cink iz razloga što postoji metabolički antagonizam kadmijuma i cinka na nivou tkiva, a cink ima i antitoksični efekat u odnosu na kadmijum.

4.2. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Određivanje koncentracije sadržaja teških metala vršeno je na atomsko-apsorpcinim spektrofotometru proizvođača "PERKIN-ELMER"-Model 5000, HGA-400 [318-320].

Kadmijum je analiziran u grafitnoj kivetici na talasnoj dužini od 228,3 nm, dok su koncentracije olova ispod 0,01 mg/l analizirane u grafitnoj kivetici na talasnoj dužini 283,3 nm, a koncentracije iznad 0,01 mg/l su analizirane u plamenu na talasnoj dužini od 217,0 nm u struji vazduh-argon u razmeri 25/20.

Cink je analiziran u plamenu na talasnoj dužini od 213,9 nm, u struji vazduh-acetilen u razmeri 25/20. Sva određivanja su vršena prema uputstvima proizvođača aparata [318-320].

4.2.1. Ispitivanje sadržaja teških metala u aerosedimentima

Uzorci aerosedimentata su kontinuirano prikupljeni na području Kikinde i Novog Sada, na različitim broju lokaliteta, u periodu od 1995-1997. godine. U ovom periodu je prikupljeno 177 uzoraka na području Kikinde i 507 uzorka na području Novog Sada. Vremenski period prikupljanja svakog uzorka iznosio je 30 dana, a uzorkovanje je vršeno standardnom metodom sedimentatora po Berger-hoffu [68]. Uzorci su zakišeljivani do pH<2.

Koncentracije kadmijuma, olova i cinka su određivane atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS) u grafitnoj kiveti i izražavane kao prosečne vrednosti u $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dan}$ [318-321].

4.2.2. Ispitivanje sadržaja teških metala u vodi za piće

U periodu od dve godine prikupljeno je 116 uzoraka vode za piće na području Kikinde. Voda je uzorkovana iz različitih delova gradske mreže vodovoda Kikinde. Uzorci su odmah na mestu uzorkovanja zakišeljavani na $\text{pH} < 2$, sa azotnom kiselinom. Koncentracije kadmijuma, olova i cinka su određivane atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS) u grafitnoj kiveti i u plamenu po proceduri proizvođača opreme i izražavane u $\mu\text{g}/\text{l}$ odnosno mg/l . [318-322].

4.2.3. Ispitivanje sadržaja teških metala u vodi za navodnjavanje

Uzorkovanje vode za navodnjavanje je vršeno na 16 lokaliteta iz kanala osnovne kanalske mreže Dunav-Tisa-Dunav, u okolini Kikinde. Uzorkovanje je vršeno u toku perioda navodnjavanja. Uzorci su na mestu uzorkovanja zakišeljavani na $\text{pH} < 2$. U toku dva perioda navodnjavanja prikupljeno je 128 uzoraka.

Koncentracije kadmijuma, olova i cinka su određivane atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS) u plamenu i u grafitnoj kiveti po proceduri proizvođača opreme i izražavane u mg/l odnosno $\mu\text{g}/\text{l}$ [318-322].

4.2.4. Ispitivanje sadržaja teških metala u zemljištu

U periodu od dve godine uzorkovano je 510 uzorka zemljišta sakupljenih po dijagonali sa poljoprivrednih površina na kojima su se gajile kulture biljaka za stočnu hranu i žita u okolini Kikinde, na parcelama koje se navodnjavaju. Zemljište je uzorkovano sondom iz oraničnog sloja (0-30 cm) i mešanjem pet uzoraka pravljen prosečni uzorak, od koga su odmeravane količine za analizu. Analizirano je 102 uzorka u toku dve godine. Priprema uzorka za očitavanje teških metala vršena je po navedenoj proceduri [318-320, 323-325].

4.2.5. Ispitivanje sadržaja teških metala u stočnoj hrani

Uzorkovano je dve vrste stočne hrane i to: senaža i silaža, koje su gajene u okolini Kikinde na zemljištu koje je vlasništvo mlekare iz Kikinde. Senaža je uzorkovana iz bala sena na njivi i to tako što je mešanjem šest uzoraka pravljen prosečni uzorak od koga je odmeravana količina za analizu. Svake godine je analizirano po devet uzoraka senaže.

Silaža se pravi seckanjem cele stabljike kukuruza sa plodom. Uzorkovano je tako što je od pet uzoraka pravljen mešanjem prosečni uzorak od koga su odmeravane količine za analizu. U ovom periodu analizirano je 36 uzoraka. Priprema uzorka za očitavanje teških metala vršena je po navedenoj proceduri [318-320, 326-329].

4.2.6. Ispitivanje sadržaja teških metala u žitu

Sa navodnjavanog zemljišta u okolini Kikinde uzimani su uzorci žita posle žetve i mešanjem šest uzoraka pravljen je prosečan uzorak od koga je odmeravana količina za analizu. U toku dve žetve izanalizirano je 108 uzoraka [318-320, 326-329].

4.2.7. Ispitivanje sadržaja teških metala u mleku

Mleko je uzorkovano iz cisterna, odmah posle muže na farmi u mlekari iz koje se Kikinda snabdeva mlekom. Uzorkovano je po osam puta mesečno, tako da je prikupljeno 192 uzorka u periodu od dve godine [318-320,328-330].

4.2.8. Ispitivanje sadržaja teških metala u placenti, krvi pupčane vrpce i plodovoj vodi

Uzorci placentarnog tkiva, plodove vode i krvi pupčane vrpce novorođenčadi su prikupljeni na Ginekološko-akušerskom odeljenju u Kikindi i na Ginekološko-akušerskoj klinici u Novom Sadu, u vremenskom periodu od 1996 do 1997. godine. Sudovi su predhodno potapani 24^h u 1:3 rastvor azotne kiseline i ispirani dejonizovanom predestilisanom vodom. Pri uzorkovanju u krv je dodavana kap heparina, zato što se teški metali rade iz pune krvi. Uzorci heparinizirane krvi, plodove vode i placentarnog tkiva su razarani mokrim putem sa azotnom kiselinom, uz ekstrahovanje masti sa dietiletom, po navedenoj analitičkoj proceduri [318-320,329 - 335].

4.3. PRIMENJENE ANALITICKE METODE

4.3.1. Priprema uzoraka zemlje za analizu teških metala

U balon za destilaciju odmeri se 1 g predhodno isitnjene i na 105⁰C osušene zemlje i prelije sa 10 ml conc. HNO₃. Zagreva se pola sata i doda još 10 ml HNO₃ i kuva uz reflux. Kad ostatak bude svetle boje doda se još 10 ml 6N HCl i ponovo zagreva. Doda se oko 20 ml vode procedi u merni sud od 50 ml i dopuni [318-320,328,329].

4.3.2. Priprema uzoraka stočne hrane za analizu teških metala

Odmeri se 1g predhodno na 105⁰C osušene i samlevene biljke, stavi u čašu sa 10 ml conc. HNO₃ i ostavi da stoji oko 10 sati. Posle toga uz grejanje na rešou se isteruju NO₂ pare, dok ne nestanu crvene pare. Kad se uzorak ohladi doda se 2-4 ml 70% HClO₄. Greje se opet do male zapremine i prebaci dejonizovanom vodom u sud zapremine 50 ml [318-320,326-329].

4.3.3. Priprema uzorka žita za analizu teških metala

Odmeri se 5g žita i žari na rešou dok ne sagori, pa onda u peći za žarenje na 450⁰C u toku 12^h. Ako pepeo nije beo dodaje se 0,5 ml conc. HNO₃ i upari do suva i vrati u peć za žarenje oko 1^h. Kad je gotov postupak mineralizacije dodaje se 1 ml 10% HCl, zatim se prenese preko plave trake i dopuni sa 1% HCl u merni sud od 5 ml [318-320,326-329].

4.3.4. Priprema uzorka placente, krvi pupčane vrpce i plodove vode za analizu teških metala

U epruvetu za mineralizaciju od 100 ml izmeriti 5 ml heparinizirane krvi, ili 5 ml plodove vode ili 10 grama placente (ukoliko postoji veća količina uzoraka može i više pa se proporcionalno tome dodaju i hemikalije). Onda se doda 10 ml koncentrovane HNO₃ i 5 ml H₂O₂ i razara do vlažnog ostatka, zatim se na hladno dodaje 5 ml 6M HCl promeša i doda 10 ml dietil-etra (posle dodavanja dietil-etra emulzija treba da se

rastvori) promućka i razdvoji u slojeve (etarski sloj odbaciti). Donji vodeno-kiseli sloj se upari skoro do suva. Ostatak se rastvori u malo redestilovane vode uz dodatak 1-2 kapi conc. HNO_3 i kvantitativno prenese u odmerni sud ili graduisanu kivetu od 2,5 ml dopuni sa redestilovanom vodom u koju je dodato nekoliko kapi HNO_3 [318-320,328-335].

4.4. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Prikupljeni podaci su uneti u posebno kreiranu bazu podataka na personalnom računaru. Statistička obrada je vršena statističkim programom SPSS ver. 8.0.

U statističkoj obradi su korišćene metode centralne tendencije (aritmeticka sredina \bar{x} i standardna devijacija-SD) i određivanje nivoa statističke značajnosti (Studentov t-test), odnosno distribucija frekvencija i χ^2 test. Za prikazivanje distribucija vrednosti parametara korišćeni su percentili/centili (decili).

Analiza povezanosti varijabli je vršena linearnom regresijom i proračunom koeficijenta korelacije (r). Rezultati su prikazani tabelarno i grafički uz tekstualni komentar. Na osnovu koeficijenta korelacije određivana je povezanost varijabli, tako da za:

$r < 0$ – povezanost je inverzna (korelacija negativna)

$r > 0$ – povezanost je direktna (korelacija pozitivna)

$r = 0$ – nema korelacije.

Za određene vrednosti r koriste se sledeći izrazi:

$0 < r < 0,2$ – niska pozitivna korelacija

$0,2 < r < 0,5$ – neznatna pozitivna korelacija

$0,5 < r < 0,7$ – znatna pozitivna korelacija

$0,7 < r < 0,9$ – visoka pozitivna korelacija

$0,9 < r \leq 1$ – vrlo visoka pozitivna korelacija.

Za određene stepene slobode (broj parova vrednosti promenljivih veličina umanjen za dva) i verovatnoću rizika $p = 0,05$ i $p = 0,01$ (verovatnoća sigurnosti 0,95% i 0,99%) postoje tabelarne granične vrednosti koeficijenta linearne korelacije, tako da se iz tabele očitava da li postoji korelacija ili ne [336,337].

5. REZULTATI RADA SA DISKUSIJOM

5.1. SADRŽAJ TEŠKIH METALA U RAZLIČITIM MEDIJUMIMA

5.1.1. SADRŽAJ TEŠKIH METALA U AEROSSEDIMENTIMA

U periodu od 1995 god. do 1997 god. izanalizirano je 177 uzoraka aerosedimentata sa područje Kikinde i 507 uzoraka aerosedimentata sa područja Novog Sada. Kakva je bila frekvencija uzorkovanja po godinama prikazano je u tabeli 22. U ovoj tabeli su prikazane minimalne, maksimalne i srednje vrednosti, standardna devijacija (SD) vrednosti kadmijuma, olova i cinka tokom ove tri godine.

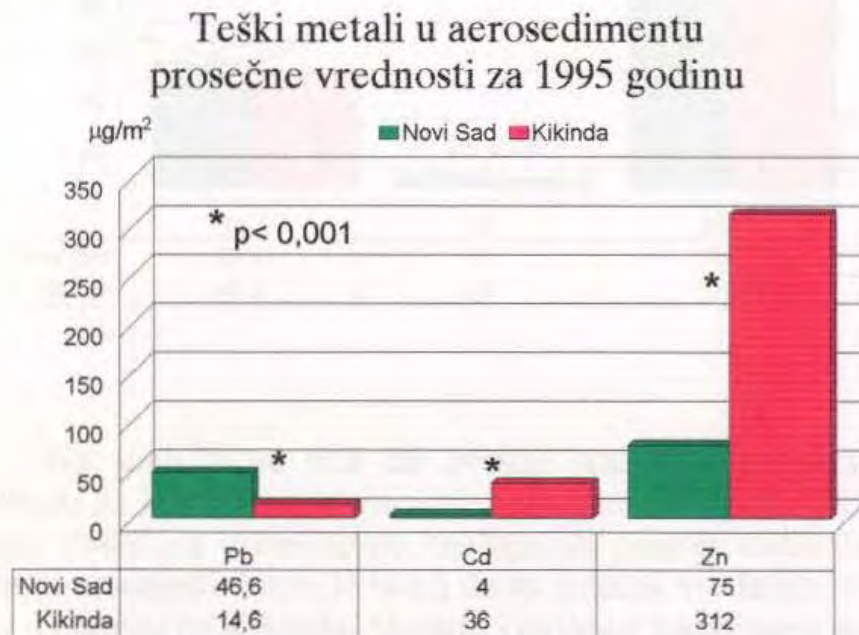
Tabela 22

Analiza sadržaja teških metala u aerosedimentima.

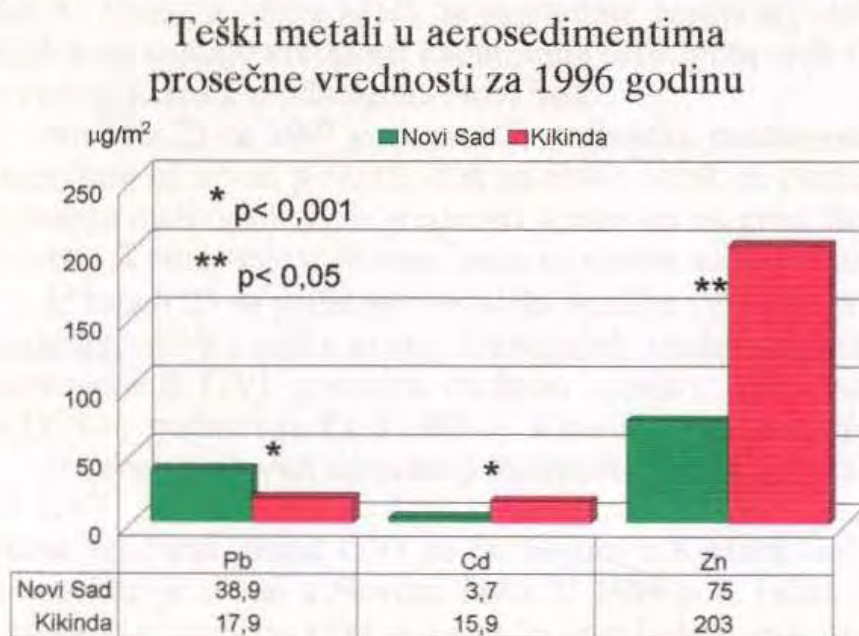
God i	metal	grad	broj uzoraka	Min	Max	srednja vrednost	standardna devijacija (SD)	p
95	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	163	5,0	90	46.6	9.8	t= 13,6
		Kikinda	114	0,1	190,7	14.6	27.6	p< 0,001
	Cd ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	163	4,0	6,0	4.0	0.2	t= 3,0
		Kikinda	114	0.1	1010,2	36.0	136.0	p<0,01
	Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	163	9,0	1360	75.0	144.2	t= 5,64
		Kikinda	114	2.5	3738	312.5	508.1	p<0,001
96	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	152	1,0	230	38.9	30.9	t= 4,0
		Kikinda	39	0.9	90,5	17.9	21.2	p<0,001
	Cd ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	152	0,1	13,2	3.7	2.0	t= 5,0
		Kikinda	39	0,1	133,7	15.9	29.8	p<0,001
	Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	152	7,0	2310	75.3	197.6	t= 2,19
		Kikinda	39	2,1	3860,9	203.4	607.7	p<0,05
97	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	194	22	80	49.9	5.0	t= 1,03
		Kikinda	24	5,0	227.2	45.8	54.7	p=0,31
	Cd ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	192	4,0	11	4.1	0.7	t= 5,02
		Kikinda	24	0,1	15.3	2.6	3.7	p< 0,001
	Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	178	9,0	5259	119.9	559.9	t= 0,075
		Kikinda	24	2.8	1004.3	111.3	194.0	p=0,94

Bitno je istaći da je jako izražen trend rasta prosečne godišnje koncentracije olova na području Kikinde. Visoka standardna devijacija kod kadmijuma ukazuje na diskontinuitet u emisiji ovog teškog metala. U periodu 1996 i 1997 godine došlo do pada prosečne godišnje koncentracije cinka na području Kikinde. Komparacija vrednosti za kadmijum, olovo i cink u odnosu na grad (Novi Sad : Kikinda) analizirana je t-testom a dobijeni nivoi statističke značajnosti razlika srednjih vrednosti za svaku godinu prikazani su posebno u tabeli 22.

Slika 21.

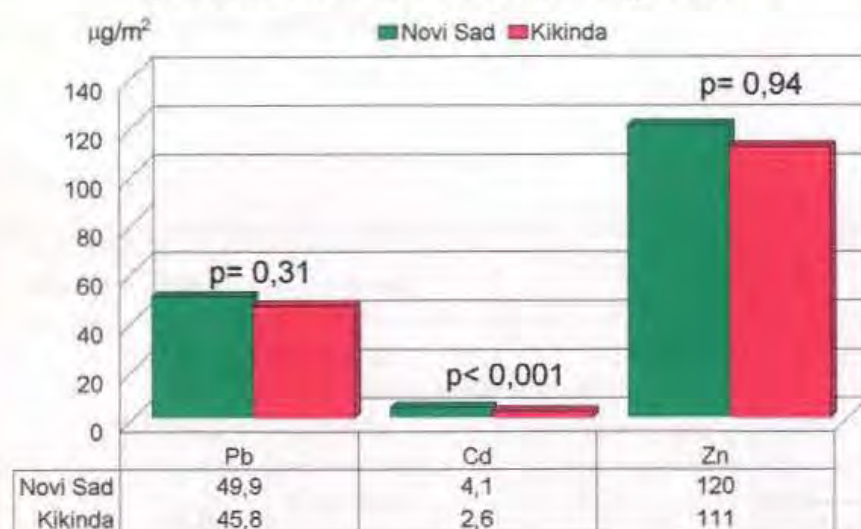


Slika 22.



Slika 23.

Teški metali u aerosedimentima
prosečne vrednosti za 1997 godinu



Na slici 21 se vidi da postoji statistički značajna razlika između srednjih vrednosti za kadmijum, olovo i cink u odnosu na grad (Novi Sad : Kikinda) u 1995-oj godini. Pošto na istom nivou značajnosti postoji statistički značajna razlika između srednjih vrednosti, bitno je istaći da su srednje vrednosti olova tri puta veće u Novom Sadu u odnosu na Kikindu. Srednje vrednosti kadmijuma su devet puta veće u Kikindi, dok su srednje vrednosti cinka četiri puta veće u Kikindi. U 1996-oj godini postoji statistički značajna razlika srednjih vrednosti u odnosu na grad, za olovo u korist Novog Sada i kadmijum u korist Kikinde na nivou $p < 0,001$, dok za cink postoji statistička značajnost u korist Kikinde na nivou $p < 0,05$ (slika 22). Iako su razlike statistički značajne treba istaći da su srednje vrednosti olova dva puta veće u Novom Sadu, dok su srednje vrednosti kadmijuma četiri puta veće u Kikindi, a cinka preko dva puta veće u Kikindi u odnosu na Novi Sad.

Na slici 23 za 1997 god. postoji statistička značajnost između srednjih vrednosti za kadmijum na nivou $p < 0,001$, dok za olovo i cink ne postoji statistička značajnost kad je u pitanju razlika srednjih vrednosti u odnosu na grad. Srednje vrednosti kadmijuma su za oko 1,5 puta veće u Novom Sadu u odnosu na Kikindu.

U tabeli 23 su prikazani rezultati analize (χ^2 -test) sa aspekta procenta vrednosti kadmijuma, olova i cinka preko dozvoljenih vrednosti (MDK-maksimalno dozvoljene koncentracije ili GVI- granična vrednost imisije). Jedino se vrednosti koncentracije za Pb u 1995-oj godini i za Zn u 1997-oj statistički značajno ne razlikuju.

Na slici 24 se vidi da postoji statistička značajnost sa aspekta procenta vrednosti iznad GVI u 1995-oj god. za kadmijum i cink, a da ne postoji za olovo. Čak je procenat vrednosti iznad GVI za kadmijum u Kikindi veći za 11,6 puta, a za cink 9,6 puta nego što je slučaj u Novom Sadu. U 1996 god. (slika 25) ni jedan uzorak olova u oba grada nije prelazio GVI, a za kadmijum i olovo postoje statistički značajne razlike u korist Kikinde na nivou $p < 0,001$. Procenat vrednosti iznad MDK za kadmijum je u Kikindi za 6,2 puta veći nego u Novom Sadu, a za cink za 15,7 puta takođe veći u Kikindi.

U 1997 god. (slika 26) postoji statistički značajna razlika na nivou $p < 0,001$ za olovo i kadmijum, dok za cink ne postoji statistički značajna razlika određena sa aspekta procenta vrednosti preko GVI. Bitno je istaći da je procenat vrednosti iznad GVI veći u Kikindi za sva tri metala i to za olovo 12,5 procenata, za kadmijum čak je veći za 41 put, a za cink 2,4 puta.

Tabela 23.

Komparacija procenata vrednosti preko dozvoljenih vrednosti (MDK ili GVI).

godina	metal	grad	broj uzoraka	% preko GVI	p
95	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	163	0.0	$\chi^2 = 0,04$
		Kikinda	114	0.9	$p = 0,84$
	Cd ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	163	4.3	$\chi^2 = 76,1$
		Kikinda	114	50.0	$p < 0,001$
	Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	163	3.1	$\chi^2 = 37,3$
		Kikinda	114	29.8	$p < 0,001$
96	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	152	0.0	-
		Kikinda	39	0.0	
	Cd ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	152	6.6	$\chi^2 = 28,3$
		Kikinda	39	41.0	$p < 0,001$
	Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	152	1.3	$\chi^2 = 19,4$
		Kikinda	39	20.5	$p < 0,001$
97	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	194	0.0	$\chi^2 = 16,2$
		Kikinda	24	12.5	$p < 0,001$
	Cd ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	192	1.0	$\chi^2 = 60,2$
		Kikinda	24	41.7	$p < 0,001$
	Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Novi Sad	178	3.4	$\chi^2 = 0,36$
		Kikinda	24	8.3	$p = 0,55$

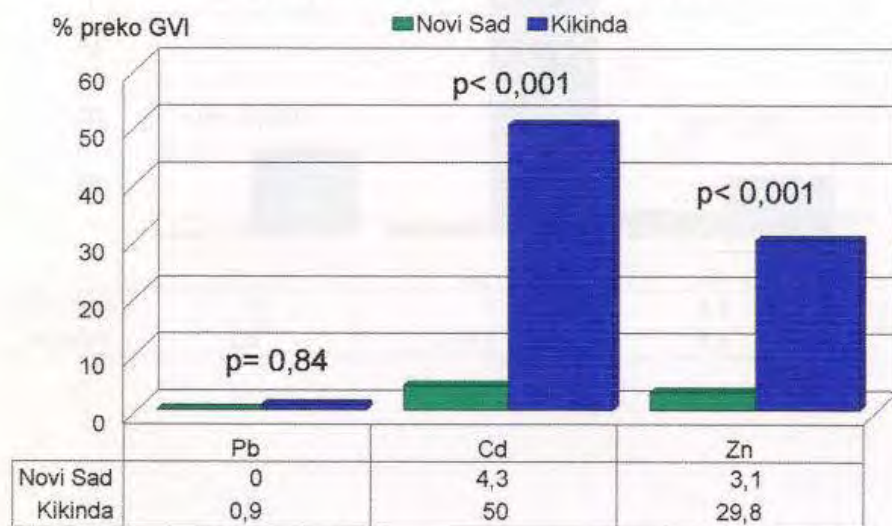
Kakav je trend rasta, odnosno pada prosečnih godišnjih vrednosti u oba grada vidi se na slikama od 27-29. U ovom periodu u Kikindi olovo ima izražen trend rasta prosečnih godišnjih vrednosti, dok u Novom Sadu ima blagi trend pada u 1996.

god. Prosečne vrednosti kadmijuma u ovom periodu na području Novog Sada imaju uzak opseg oscilovanja, dok su u Kikindi u trendu opadanja od 1995-1997. god.

Koncentracije cinka na području Novog Sada su u porastu u 1997-oj god. dok su na području Kikinde u trendu opadanja u periodu od 1995-1997.god.

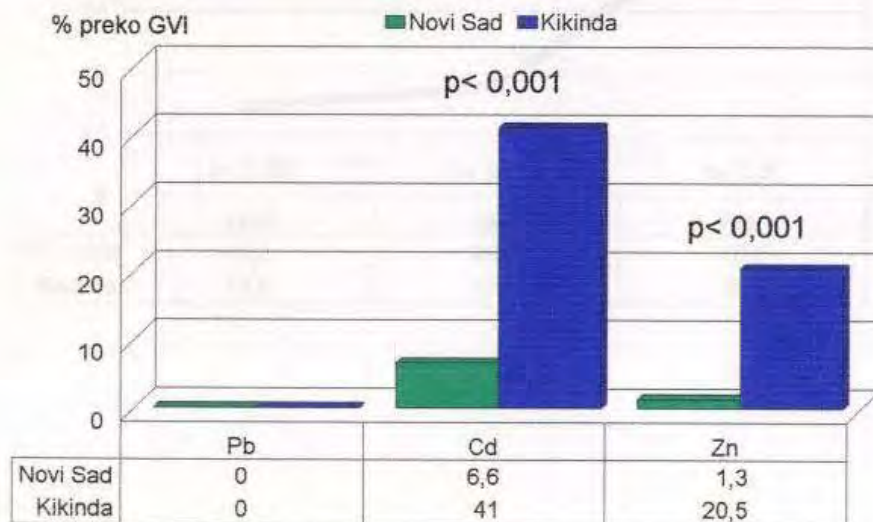
Slika 24.

Teški metali u aerosedimentima % preko GVI za 1995 godinu



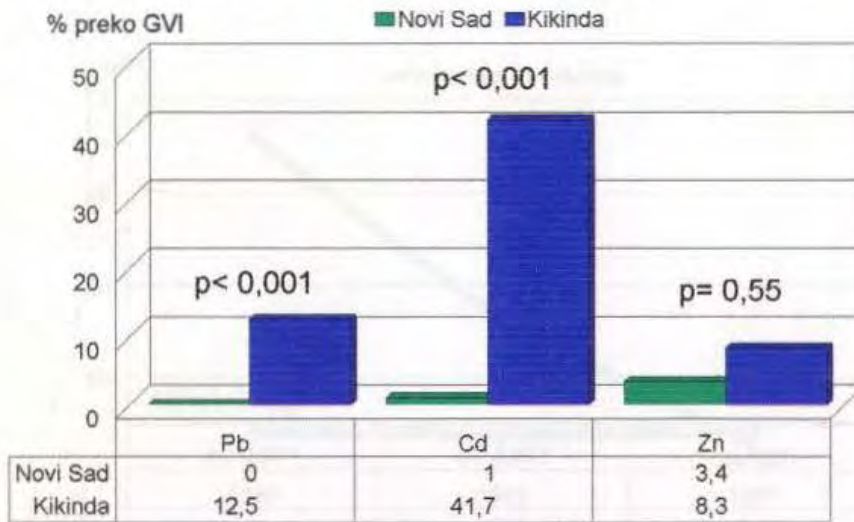
Slika 25.

Teški metali u aerosedimentima % preko GVI za 1996 godinu



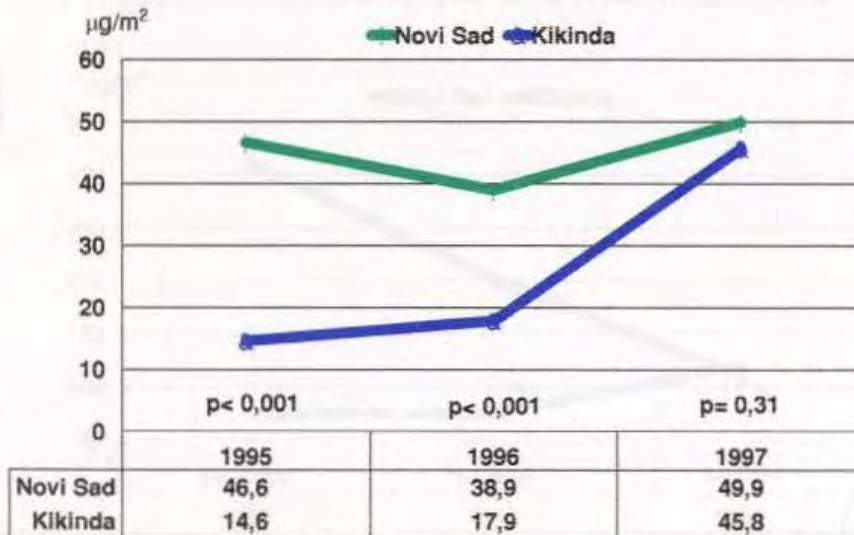
Slika 26.

Teški metali u aerosedimentima
% preko GVI za 1997 godinu



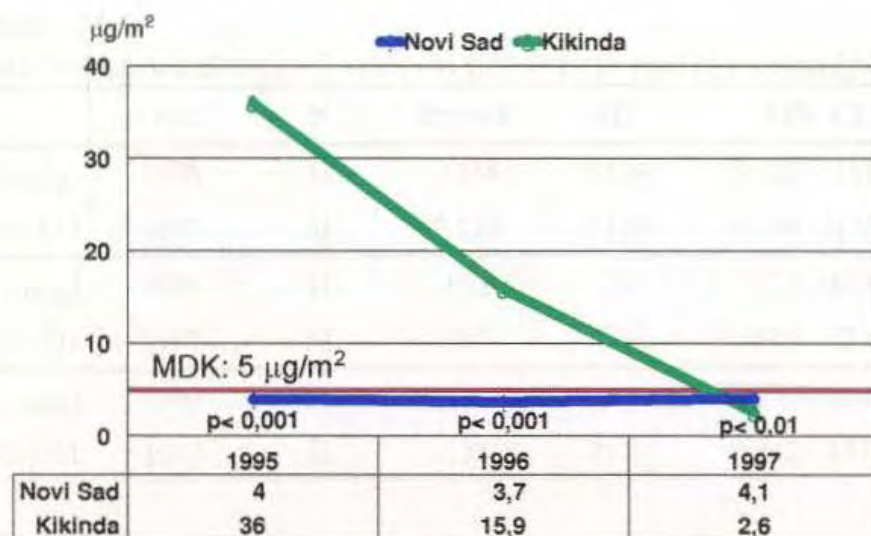
Slika 27.

Prosečne vrednosti olova u aerosedimentima



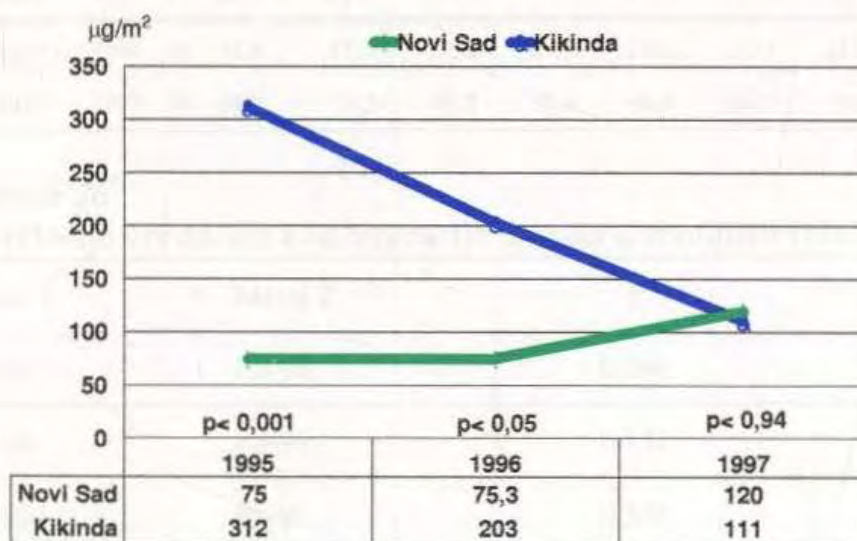
Slika 28.

Prosečne vrednosti kadmijuma u aerosedimentima



Slika 29.

Prosečne vrednosti cinka u aerosedimentima



5.1.2. Sadržaj teških metala u zemljištu

Analizirano je ukupno 102 uzorka zemljišta, i to 51 uzorak u 1996-oj i isti broj u 1997-oj godini. U tabeli 24 su predstavljene prosečne vrednosti, standardna devijacija (SD), nivo statističke značajnosti (p) i interval poverenja (95% CI) dobijenih vrednosti za kadmijum, olovo i cink u navedenom periodu.

Tabela 24.

Prosečna koncentracija i interval poverenja metala u zemljištu po godinama.

	God.	N	Prosek	SD	95% CI
Cd ($\mu\text{g/g}$) p= 0.133	1996	51	0.158	0.124	0.122 - 0.197
	1997	51	0.120	0.129	0.084 - 0.156
Pb ($\mu\text{g/g}$) p<0.001	1996	51	40.2	7.9	37.9 - 42.4
	1997	51	49.9	8.9	47.3 - 52.4
Zn ($\mu\text{g/g}$) p<0.001	1996	51	182	115	149 - 214
	1997	51	135	79.4	112 - 157

Tabela 25.

Distribucija izmerenih koncentracija metala u zemljištu po godinama.

	God	N	Min	PERCENTIL(C)									Max
				10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Cd($\mu\text{g/g}$) p= 0.133	1996	51	0.072	0,083	0,099	0,119	0,123	0,133	0,150	0,174	0,177	0,192	0.910
	1997	51	0.031	0,052	0,064	0,073	0,085	0,094	0,111	0,132	0,149	0,172	0.976
Pb($\mu\text{g/g}$) p<0.001	1996	51	22.5	26,66	33,00	36,22	39,65	41,61	42,87	44,43	47,72	48,68	55.8
	1997	51	29.8	39,05	40,94	44,12	47,13	48,96	51,96	53,41	58,02	63,88	66.6
Zn($\mu\text{g/g}$) p<0.001	1996	51	91.4	97,56	99,25	104,4	110,6	113,4	151,7	172,3	308,1	398,1	488
	1997	51	48.7	71,3	81,2	93,4	98,8	102,7	106,6	138,0	189,2	285,8	390

Tabela 26.

Korelacije vrednosti koncentracije metala u zemljištu (N=51)

Metal 1	Metal 2	r	p
Cd-96	Zn-96	0.060	0.675
Cd-96	Pb-96	0.132	0.356
Zn-96	Pb-96	0.322	0.021
Cd-97	Zn-97	0.002	0.989
Cd-97	Pb-97	-0.031	0.831
Zn-97	Pb-97	0.571	<0.001

Iz tabele 24 se vidi da razlika prosečnih vrednosti za kadmijum u odnosu na godinu analize nije statistički značajna. S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se srednja vrednost za kadmijum kretala u intervalu od 0,122 do 0,197 $\mu\text{g/g}$ u 96-oj godini, i u intervalu od 0,084 do 0,156 $\mu\text{g/g}$ u 97-oj godini. Može se konstatovati da su prosečne vrednosti za kadmijum u 97-oj godini u padu u odnosu na 96-u godinu, sa neznatno većom standardnom devijacijom.

Kod olova i cinka postoje statistički značajne razlike u odnosu na godinu analize i to na nivou $p < 0,001$. S verovatnoćom sigurnosti od 95% srednja vrednost za olovo se kretala u intervalu od 37,9 do 42,4 $\mu\text{g/g}$ u 96-oj godini, a od 47,3 do 52,4 $\mu\text{g/g}$ u 97-oj godini. Najveće oscilacije pokazuju koncentracije cinka jer se interval poverenja kreće od 149 do 214 $\mu\text{g/g}$ u 96-oj godini, i od 112 do 157 u 97-oj godini. Bitno je istaći da su prosečne vrednosti kod olova u porastu u 97-oj godini u odnosu na 96-u godinu, a kod cinka u padu, ali su i standardne devijacije visoke što ukazuje na diskontinuiranu kontaminaciju zemljišta ovim metalom.

U tabeli 25 je prikazana distribucija izmerenih koncentracija (percentili) sa graničnim vrednostima koncentracija za sva tri metala. Jedino je vrednost C50 kod olova u 96-oj viša od prosečnih vrednosti. Kod cinka u 96-oj godini je oko 79% vrednosti ispod maksimalno dozvoljene vrednosti.

U kakvoj su međusobnoj korelaciji, u odnosu na godinu analize, kadmijum, olovo i cink u ovom periodu prikazano je u tabeli 26. Postoji neznatna pozitivna korelacija između cinka i olova u 96-oj i znatna pozitivna korelacija u 97-oj.

5.1.3. Sadržaj teških metala u vodi za navodnjavanje

U dve sezone navodnjavanja u periodu 1996-1997. god. izanalizirano je 128 uzoraka vode. Uzorci su sakupljeni iz kanala iz kojih se vrši navodnjavanje i to tri puta u toku perioda navodnjavanja. Prosečne vrednosti, vrednosti standardne devijacije, nivoi statističke značajnosti i interval poverenja za olovo, kadmijum i cink prikazani su u tabeli 27. Može se konstatovati da postoje statistički značajne razlike u vrednostima kadmijuma i olova u odnosu na godinu analize, i to na nivou $p < 0,05$, i da je visoka standardna devijacija za olovo.

Tabela 27.

Prosečna koncentracija i interval poverenja metala u vodi za navodnjavanje po godinama.

	God.	N	Prosek	SD	95% CI
Cd ($\mu\text{g/g}$)	1996	64	0,312	0,280	0,242 – 0,382
	p = 0,021	1997	64	0,771	1,493
Pb ($\mu\text{g/g}$)	1996	64	64,6	71,4	46,8 – 82,4
	p = 0,032	1997	64	46,5	62,9
Zn ($\mu\text{g/g}$)	1996	64	29,8	15,6	25,9 – 33,7
	p = 0,494	1997	64	28,1	22,9

Tabela 28.

Distribucija izmerenih koncentracija metala u vodi za navodnjavanje po godinama.

	God	N	Min	PERCENTIL(C)									Max
				10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Cd($\mu\text{g/l}$)	1996	64	0,009	0,067	0,099	0,113	0,132	0,213	0,293	0,334	0,580	0,829	0,983
p = 0,021	1997	64	0,005	0,057	0,114	0,163	0,240	0,316	0,395	0,667	1,054	1,999	10,8
Pb($\mu\text{g/l}$)	1996	64	1,00	8,5	12,0	19,0	32,0	39,0	43,0	72,0	111,0	149,0	310
p = 0,032	1997	64	1,00	1,0	1,0	2,5	8,0	21,5	38,0	60,5	83,0	125,5	286
Zn($\mu\text{g/l}$)	1996	64	5,00	12,0	19,0	21,0	25,0	28,0	30,0	32,0	39,0	60,0	73,0
p = 0,494	1997	64	1,00	5,5	9,0	11,0	20,0	23,0	28,0	36,5	51,0	59,0	120,0

Tabela 29.

Korelacije vrednosti metala u vodi za navodnjavanje (N=64)

Metal 1	Metal 2	r	p
Cd-96	Zn-96	0.169	0.182
Cd-96	Pb-96	-0.194	0.125
Zn-96	Pb-96	0.160	0.205
Cd-97	Zn-97	-0.061	0.630
Cd-97	Pb-97	0.323	0.009
Zn-97	Pb-97	0.005	0.970

S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se srednja vrednost za kadmijum kretala u intervalu od 0,242 do 0,382 $\mu\text{g/l}$ u 96-oj godini, a od 0,398 do 1,144 $\mu\text{g/l}$ u 97-oj godini. Najveću neujednačenost su pokazali rezultati koncentracije olova, jer su standardne devijacije najveće, a interval poverenja se kretao od 46,8 do 82,4 $\mu\text{g/l}$ u 96-oj i od 30,8 do 62,2 $\mu\text{g/l}$ u 97-oj godini. Ovo ukazuje na neku periodičnu kontaminaciju olovom, ali se uočava pad prosečnih vrednosti u 97-oj godini u odnosu na 96-u godinu. Utvrđeno je da su se prosečne vrednosti za cink kretale u opsegu od 25,9 do 33,7 $\mu\text{g/l}$ u 96-oj godini i 22,4 do 33,9 $\mu\text{g/l}$ u 97-oj godini.

U tabeli 28 prikazani su percentili, minimalne i maksimalne vrednosti za kadmijum, olovo i cink u vodi za navodnjavanje. Uočava se da C50 ima znatno niže vrednosti u odnosu na prosečne vrednosti, za sva tri metala u toku obe godine analize. Distribucija izmerenih vrednosti pokazuje da 60-70% uzoraka ima vrednost ispod prosečne vrednosti. Oko 80% uzoraka u 96-oj, a oko 85% u 97-oj je imalo olovo ispod maksimalno dozvoljene koncentracije.

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 29 može se zaključiti da kadmijum i olovo u 97-oj stoje u neznatnoj pozitivnoj korelaciji.

5.1.4. Sadržaj teških metala u stočnoj hrani

Izanalizirano je ukupno 54 uzoraka stočne hrane, i to 27 uzorka u 96-oj i isti broj u 97-oj godini. U odnosu na vrstu hrane u tabeli 30-32 su predstavljene prosečne vrednosti, standardna devijacija, nivo statističke značajnosti i interval poverenja za kadmijum, olovo i cink u navedenom periodu. Analizom prosečnih vrednosti metala primećuje se da su više prosečne vrednosti u senaži, što je i statistički značajno kod cinka u obe godine ispitivanja, a i kod olova u 96-oj godini.

Tabela 30.

Prosečna koncentracija kadmijuma u odnosu na vrstu stočne hrane i godinu

		N	Prosek	SD	95% CI
Cd-96($\mu\text{g/g}$)	Silaža	18	6.40E-02	3.07E-02	0,049 - 0,079
	Seno	9	6.47E-02	1.14E-02	0,056 - 0,074
p = 0,95	Total	27	6.43E-02	2.56E-02	0,054 - 0,074
Cd-97($\mu\text{g/g}$)	Silaža	18	5.23E-02	2.02E-02	0,042 - 0,062
	Seno	9	5.64E-02	1.36E-02	0,046 - 0,067
p = 0,59	Total	27	5.37E-02	1.81E-02	0,046 - 0,061

Tabela 31.

Prosečna koncentracija olova u odnosu na vrstu stočne hrane i godinu

		N	Prosek	SD	95% CI
Pb-96($\mu\text{g/g}$)	Silaža	18	1.70	1.01	1,20 - 2,21
	Seno	9	2.70	0.43	2,37 - 3,04
p = 0,010	Total	27	2.04	0.98	1,65 - 2,42
Pb-97($\mu\text{g/g}$)	Silaža	18	2.18	0.62	1,87 - 2,49
	Seno	9	1.98	0.83	1,34 - 2,62
p = 0,48	Total	27	2.11	0.69	1,84 - 2,39

Tabela 32.

Prosečna koncentracija cinka u odnosu na vrstu stočne hrane i godinu

		N	Prosek	SD	95% CI
Zn-96($\mu\text{g/g}$)	Silaža	18	34.24	19.60	24,5 - 44,0
	Seno	9	89.08	102.41	10,4 - 167,8
p = 0,035	Total	27	52.52	64.59	27,0 - 78,1
Zn-97($\mu\text{g/g}$)	Silaža	18	29.82	16.90	21,4 - 38,2
	Seno	9	72.95	49.16	35,2 - 110,7
p = 0,002	Total	27	44.19	36.87	29,6 - 58,8

Tabela 33.

Distribucija izmerenih koncentracija metala u stočnoj hrani po godinama.

	God	N	Min	PERCENTILI (C)									Max
				10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Cd($\mu\text{g/g}$)	1996	27	0,032	0,034	0,039	0,047	0,050	0,059	0,068	0,077	0,090	0,099	0,131
	1997	27	0,022	0,030	0,032	0,039	0,045	0,059	0,061	0,067	0,071	0,076	0,081
Pb($\mu\text{g/g}$)	1996	27	0,480	0,889	1,105	1,316	1,565	2,014	2,313	2,582	3,097	3,453	4,342
	1997	27	0,767	1,010	1,619	1,752	1,965	2,030	2,345	2,427	2,755	3,118	3,450
Zn($\mu\text{g/g}$)	1996	27	12,72	14,47	16,35	22,24	25,61	27,67	32,70	41,37	71,48	182,4	279,9
	1997	27	10,74	12,98	19,07	20,99	23,51	25,98	31,59	62,00	70,62	109,5	145,8

U tabeli 33 su prikazani percentili, minimalne i maksimalne vrednosti za sva tri metala u stočnoj hrani. Interesantno je istaći da je vrednost C50 za kadmijum ista i u jednoj i u drugoj godini, a i kod olova je zanemarljiva razlika. I kod kadmijuma i kod olova C50 ima vrednost približnu prosečnoj vrednosti, dok kod cinka C50 ima znatno nižu vrednost u odnosu na prosečnu vrednost.

U tabeli 34 su prikazane vrednosti korelacije između metala u stočnoj hrani po godini analize i njihovi nivoi statističke značajnosti. U 96-oj i u 97-oj vrednosti kadmijuma su u korelaciji sa vrednostima olova, pri čemu su u 96-oj u znatnoj pozitivnoj korelaciji, a u 97-oj u neznatnoj pozitivnoj korelaciji.

Tabela 34.

Korelacije vrednosti metala u stočnoj hrani (N=27)

Metal 1	Metal 2	r	p
Cd-96	Zn-96	-0.083	0.681
Cd-96	Pb-96	0.633	<0.001
Zn-96	Pb-96	0.217	0.277
Cd-97	Zn-97	0.027	0.896
Cd-97	Pb-97	0.479	0.012
Zn-97	Pb-97	-0.364	0.062

5.1.5. Sadržaj teških metala u mleku

Analizirano je ukupno 192 uzorka mleka, i to 96 uzoraka u 96-oj i isti broj u 97-oj godini. Poređenjem vrednosti (tabela 35) u odnosu na godinu analize, razlike u vrednostima kadmijuma nemaju statističku značajnost, dok razlika vrednosti u odnosu na godinu analize za cink i olovo ima statističku značajnost. S verovatnoćom sigurnosti od 95 % može se reći da se srednja vrednost za kadmijum kreće u intervalu od 0,0070 do 0,0084 $\mu\text{g/l}$ u 96-oj godini, a od 0,0065 do 0,0078 u 97-oj godini. S istom verovatnoćom može se reći da se srednja vrednost za olovo kreće u intervalu od 0,069

do 0,087 µg/l u 96-oj godini, i od 0,079 do 0,098 µg/l u 97-oj godini, a za cink od 1,77 do 1,98 µg/l u 96-oj godini i 1,56 do 1,74 µg/l u 97-oj godini. Standardne devijacije za sva tri metala u odnosu na godinu analize se značajno ne razlikuju.

Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 36 vidi se da C50 kod sva tri metala ima vrednost približnu prosečnoj vrednosti, što ukazuje da su vrednosti između minimuma i maksimuma ravnomerno raspoređene.

U kakvoj su korelaciji kadmijum, olovo i cink u mleku u međusobnom odnosu i u odnosu na godinu analize u ovom periodu prikazano je u tabeli 37. Postoji neznatna pozitivna korelacija između cinka i olova u 96-oj, i niska pozitivna korelacija između kadmijuma i cinka u 97-oj.

Tabela 35.

Prosečna koncentracija i interval poverenja teških metala u mleku po godinama

	God.	N	Prosek	SD	95% CI
Cd (µg/l) p=0.243	1996	96	0.0077	0.0036	0,0070 – 0,0084
	1997	96	0.0071	0.0032	0,0065 – 0,0078
Pb (µg/l) p=0.032	1996	96	0.078	0.042	0,069 – 0,087
	1997	96	0.089	0.046	0,079 – 0,098
Zn (µg/l) p<0.001	1996	96	1.88	0.49	1,77 – 1,98
	1997	96	1.64	0.42	1,56 – 1,74

Tabela 36.

Distribucija izmerenih koncentracija metala u mleku po godinama

	God	N	Min	PERCENTIL(C)									Max
				10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Cd(µg/l)	1996	96	0,001	0,0027	0,0038	0,0053	0,0066	0,0083	0,0091	0,0103	0,0111	0,0118	0,016
	1997	96	0,001	0,0027	0,0035	0,0050	0,0062	0,0075	0,0083	0,0094	0,0104	0,0112	0,013
Pb(µg/l)	1996	96	0,002	0,025	0,039	0,053	0,064	0,077	0,087	0,094	0,108	0,139	0,189
	1997	96	0,003	0,032	0,050	0,063	0,076	0,083	0,099	0,110	0,125	0,158	0,223
Zn(µg/l)	1996	96	0,705	1,431	1,617	1,718	1,786	1,829	1,901	1,954	2,069	2,310	3,903
	1997	96	0,543	1,135	1,309	1,435	1,534	1,643	1,733	1,849	1,989	2,206	2,86

Tabela 37.

Korelacije vrednosti metala u mleku (N=96)

Metal 1	Metal 2	r	p
Cd-96	Zn-96	-0.036	0.725
Cd-96	Pb-96	0.085	0.411
Zn-96	Pb-96	0.203	0.047
Cd-97	Zn-97	0.107	0.298
Cd-97	Pb-97	-0.039	0.704
Zn-97	Pb-97	-0.134	0.193

5.1.6. Sadržaj teških metala u žitaricama

Izanalizirano je ukupno 108 uzorka žita, i to 54 uzoraka u 1996-oj i isti broj u 1997-oj godini. U tabeli 38 su predstavljene prosečne vrednosti, standardna devijacija, nivo statističke značajnosti i inerval poverenja za kadmijum, olovo i cink u žitu u navedenom periodu. Razlika prosečnih vrednosti u odnosu na godinu analize kod sva tri metala nema statističku značajnost.

Tabela 38.

Prosečna koncentracija i interval poverenja teških metala u žitu po godinama

	God.	N	Prosek	SD	95% CI
Cd (µg/g) p=0,706	1996	54	0.037	0.058	0,021 – 0,053
	1997	54	0.033	0.054	0,018 – 0,048
Pb (µg/g) p=0,765	1996	54	1.29	1.87	0,78 – 1,81
	1997	54	1.38	1.03	1,10 – 1,67
Zn (µg/g) p=0,238	1996	54	15.9	5.41	14,4 – 17,4
	1997	54	14.8	3.23	13,9 – 15,7

S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se srednja vrednost koncentracije kadmijuma kretala u intervalu od 0,021 do 0,053 µg/g u 96-oj godini i od 0,018 do 0,048 µg/g u 97-oj godini. Visoke standardne devijacije u celom periodu analize ukazuju na neujednačenost rezultata. S istom verovatnoćom može se reći da se srednja vrednost koncentracije olova kretala od 0,78 do 1,81 µg/g u 96-oj godini, a od 1,10 do 1,67 µg/g u 97-oj godini. Kod vrednosti koncentracija za cink interval poverenja se kretao od 14,4 do 17,4 µg/g u 96-oj godini i od 13,9 do 15,7 µg/g u 97-oj godini.

Primećuju se visoke standardne devijacije rezultata kod sva tri metala, što je verovatno i posledica specifičnosti adsorpcije teških metala iz zemljišta u biljke. Analizom podataka u tabeli 39 dolazi se do zaključka da je C50 kod kadmijuma po

vrednosti znatno ispod prosečne vrednosti i da su prosečne vrednosti iznad C80, što znači da je preko 80% uzoraka ispod prosečne vrednosti. Ova neujednačenost u vrednostima ima upravo za posledicu visoku standardnu devijaciju. Kod vrednosti za olovo preko 70% uzoraka je imalo vrednost nižu od prosečne vrednosti, a kod cinka su vrednost C50 i prosečna vrednost približno iste po vrednosti, što pokazuje na ravnomernu raspodelu vrednosti između minimuma i maksimuma.

Na osnovu podataka u tabeli 40 bitno je istaći da kadmijum i olovo u žitaricama stoje u pozitivnoj korelaciji, i to u visokoj u 96-oj godini i neznatnoj u 97-oj godini, a kadmijum i cink u niskoj negativnoj korelaciji i u 96-oj i u 97-oj godini.

Tabela 39.

Distribucija izmerenih koncentracija metala u žitu po godinama

	God	N	Min	PERCENTIL (C)									Max
				10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Cd($\mu\text{g/g}$)	1996	54	0,010	0,015	0,019	0,020	0,023	0,024	0,027	0,030	0,033	0,040	0,388
	1997	54	0,10	0,011	0,013	0,015	0,017	0,019	0,023	0,030	0,039	0,052	0,401
Pb($\mu\text{g/g}$)	1996	54	0,311	0,407	0,535	0,617	0,769	0,877	0,974	1,146	1,355	1,974	13,4
	1997	54	0,324	0,461	0,594	0,702	0,865	0,968	1,033	1,456	2,675	3,028	4,03
Zn($\mu\text{g/g}$)	1996	54	6,48	9,245	11,69	13,27	14,57	16,01	16,89	17,84	18,64	21,36	34,0
	1997	54	9,77	10,79	11,75	12,67	13,25	14,20	15,43	16,84	18,66	19,44	21,9

Tabela 40.

Korelacije vrednosti metala u žitu (N=54)

Metal 1	Metal 2	r	p
Cd-96	Zn-96	-0.180	0.192
Cd-96	Pb-96	0.748	<0.001
Zn-96	Pb-96	-0.250	0.068
Cd-97	Zn-97	-0.137	0.323
Cd-97	Pb-97	0.395	0.003
Zn-97	Pb-97	0.148	0.287

5.1.7. Sadržaj teških metala u vodi za piće

U tabeli 41 su predstavljene prosečne vrednosti, standardna devijacija, nivo statističke značajnosti i interval poverenja za vrednosti koncentracija kadmijuma, olova i cinka u vodi za piće u analiziranom periodu. Razlike u prosečnim vrednostima u odnosu na godinu analize kod sva tri metala nemaju statističku značajnost. S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se konstatovati da se prosečna vrednost za kadmijum kretala u intervalu od 0,124 do 0,180 $\mu\text{g/l}$ u 96-oj godini i od 0,104 do 0,172 $\mu\text{g/l}$ u 97-oj godini. S istom verovatnoćom sigurnosti može se konstatovati da su se

prosečne vrednosti za olovo kretale u opsegu 35,0 do 51,6 $\mu\text{g/l}$ u 96-oj godini, a od 36,8 do 60,4 $\mu\text{g/l}$ u 97-oj godini, dok su se prosečne vrednosti za cink kretale u opsegu od 70,3 do 130,1 $\mu\text{g/l}$ u 96-oj i 65,8 do 116,1 $\mu\text{g/l}$ u 97-oj. Bitno je istaći da su visoke standardne devijacije za sva tri metala. Pošto se radi o medijumu koji ima stabilne parametre kvaliteta na izvoristu, može se konstatovati da su u pitanju spoljni uticaji neujednačenog intenziteta, u ovom slučaju to bi bio uticaj od cevi u toku transporta.

U tabeli 42 su predstavljeni percentili, minimumi i maksimumi za vrednosti koncentracije sva tri metala. Preko 60% uzoraka je imalo nižu koncentraciju od prosečne vrednosti za kadmijum, a za olovo je prosečna vrednost bliska vrednosti C50. Kod cinka je preko 70% uzoraka imalo vrednost ispod prosečne vrednosti. Ovo je još jedan podatak koji govori da je kontaminacija olovom ravnomerno raspoređena, jer su u pitanju olovne cevi. Kontaminacija cinkom i kadmijumom je manje zastupljena pa je mali broj uzoraka sa ekstremnim vrednostima, jer su odlučujući faktori vrsta cevovoda i stanje u njima koje zavisi od taloga i potrošnje vode.

Tabela 41.

Prosečna koncentracija i interval poverenja metala u vodi za piće po godinama

	God.	N	Prosek	SD	95% CI
Cd ($\mu\text{g/g}$)	1996	58	0.152	0.105	0,124 – 0,180
	p= 0.561	1997	58	0.138	0.129
Pb ($\mu\text{g/g}$)	1996	58	43.3	31.0	35,0 – 51,6
	p= 0.418	1997	58	48.6	44.7
Zn ($\mu\text{g/g}$)	1996	58	100.2	113.8	70,3 – 130,1
	p= 0.519	1997	58	90.9	95.7

U kakvoj su međusobnoj korelaciji kadmijum, olovo i cink u vodi za piće, u odnosu na godinu analize prikazano je u tabeli 43. Vrednosti kadmijuma su u neznačajnoj korelaciji sa vrednostima olova u 97-oj godini.

Tabela 42.

Distribucija izmerenih koncentracija metala u vodi za navodnjavanje po godinama

	God	N	Min	PERCENTIL(C)									Max
				10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Cd($\mu\text{g/g}$)	1996	58	0,004	0,0228	0,0604	0,0830	0,1034	0,1260	0,1512	0,2061	0,2650	0,3023	0,451
	1997	58	0,010	0,0634	0,0732	0,0814	0,0958	0,1075	0,1200	0,1578	0,1851	0,2151	0,990
Pb($\mu\text{g/g}$)	1996	56	1,00	1,000	9,40	24,20	37,00	43,00	52,00	56,90	65,20	91,99	120,0
	1997	58	0,01	1,000	3,64	11,58	25,60	39,00	61,20	76,23	86,00	104,86	187,0
Zn($\mu\text{g/g}$)	1996	58	1,00	9,400	16,66	22,70	39,00	64,50	77,00	110,9	177,0	296,80	452,0
	1997	58	10,0	14,80	27,80	36,35	49,00	57,00	73,32	89,42	144,60	221,20	481,0

Tabela 43.

Korelacije vrednosti metala u vodi za piće (N= 58)

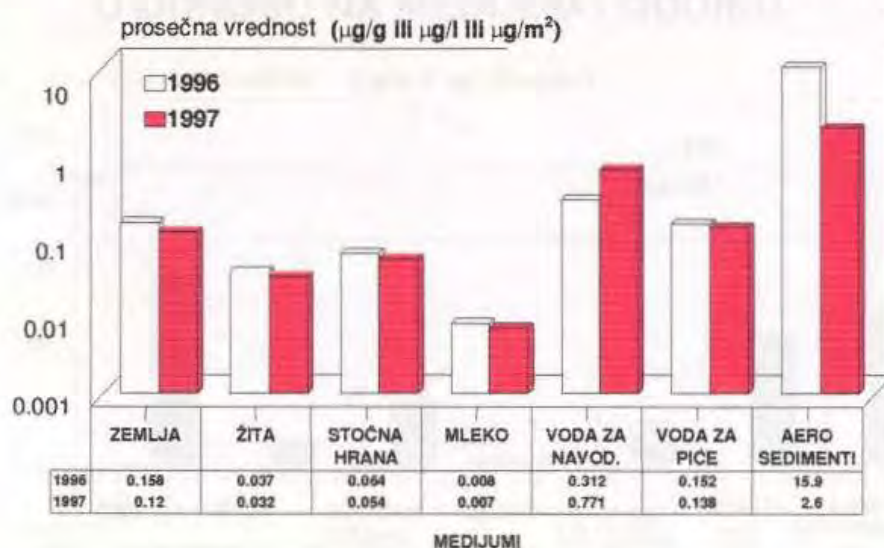
Metal 1	Metal 2	r	p
Cd-96	Zn-96	0.011	0.936
Cd-96	Pb-96	0.074	0.589
Zn-96	Pb-96	-0.123	0.366
Cd-97	Zn-97	-0.074	0.583
Cd-97	Pb-97	0.205	0.122
Zn-97	Pb-97	-0.166	0.214

5.2. ANALIZA REZULTATA POREĐENJEM PROSEČNIH VREDNOSTI METALA U ODNOSU NA MEDIJUM I GODINU ANALIZE

Poređenje prosečnih godišnjih koncentracija teških metala u analiziranim medijumima, bitno je zbog sagledavanja njihovog transporta u životnoj sredini. Po visini prosečnih vrednosti koncentracija kadmijuma ističu se aerosedimenti, zatim voda za navodnjavanje, a onda slede voda za piće, zemljište, stočna hrana, žito i mleko (slika 30). Kod aerosedimenata razlika prosečnih koncentracija kadmijuma u odnosu na godinu analize je jako izražena.

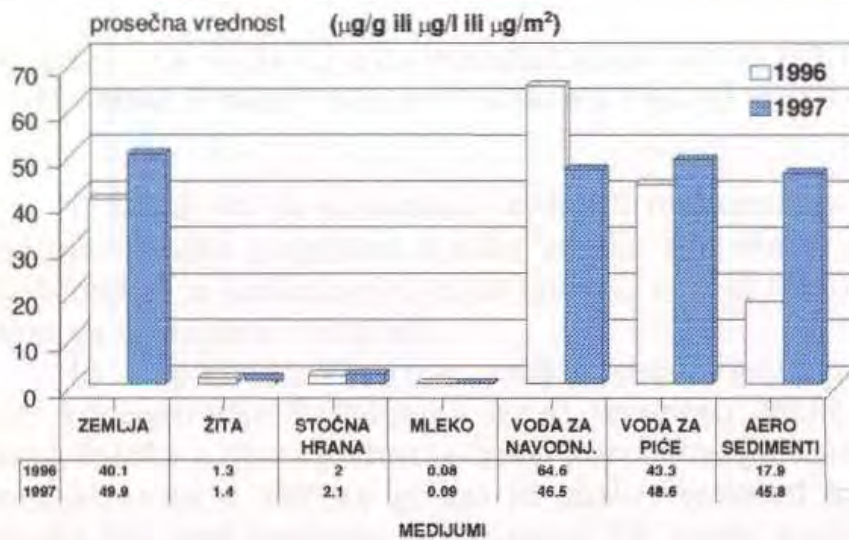
Slika 30.

PROSEČNA VREDNOST KADMIJUMA U ODNOSU NA MEDIJUM I GODINU ANALIZE



Slika 31.

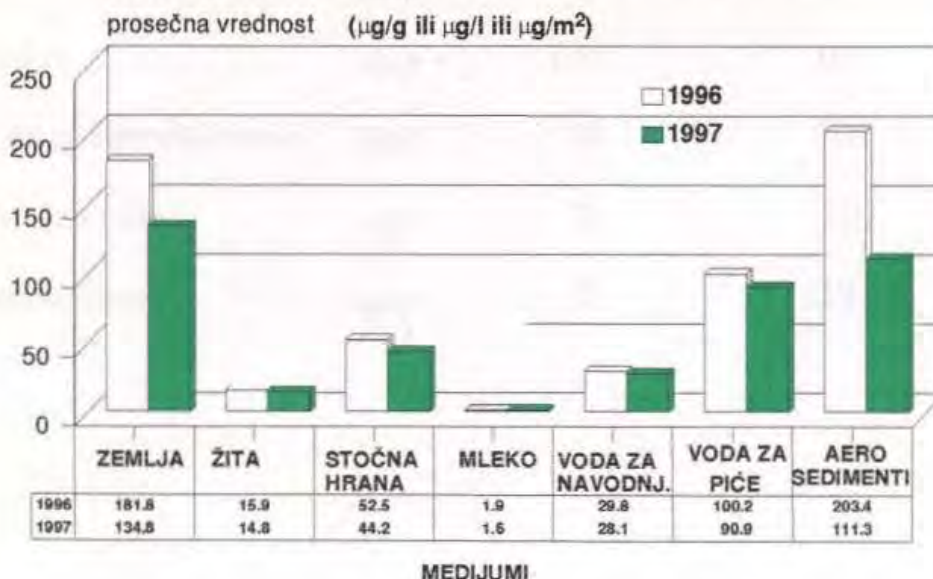
PROSEČNA VREDNOST OLOVA U ODNOSU NA MEDIJUM I GODINU ANALIZE



U odnosu na prosečne vrednosti koncentracije olova dominira voda za navodnjavanje, pa sledi voda za piće, zemlja, aerosedimenti, a niski nivoi prosečnih koncentracija su kod stočne hrane, žita i mleka. Kod prosečnih vrednosti koncentracije olova u aerosedimentima ističe se značajna razlika u odnosu na godinu analize, ali se može konstatovati da je u 1997-oj godini došlo do naglog povećanja prosečne vrednosti olova (slika 31). Kod prosečnih vrednosti koncentracija cinka ističu se aerosedimenti i zemlja, zatim sledi voda za piće i sa dosta nižim nivoom su stočna hrana, žita i mleko. Kod aerosedimenta i zemlje postoje razlike u odnosu na godinu analize. Kod cinka isto kao i kod kadmijuma u aerosedimentima i zemljištu dominiraju prosečne vrednosti u 1996-oj godini. (slika 32).

Slika 32.

PROSEČNA VREDNOST CINKA U ODNOSU NA MEDIJUM I GODINU



Sumirajući rezultate kod sva tri metala, aerosedimenti, voda za navodnjavanje i zemljište su medijumi koji se ističu po visini prosečnih koncentracija teških metala u analiziranim medijumima.

5.3. ANALIZA REZULTATA POREĐENJEM KVALITETA UZORAKA U ODNOSU NA MDK VREDNOSTI PO VRSTI METALA I PO GODINAMA ANALIZE

U tabeli 44. su prikazane vrednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija po trenutno važećim propisima u našoj zemlji. Bez obzira na visinu prosečnih vrednosti teških metala u analiziranim medijumima, vrlo je bitno koliko koji medijum prelazi zakonom normirane vrednosti.

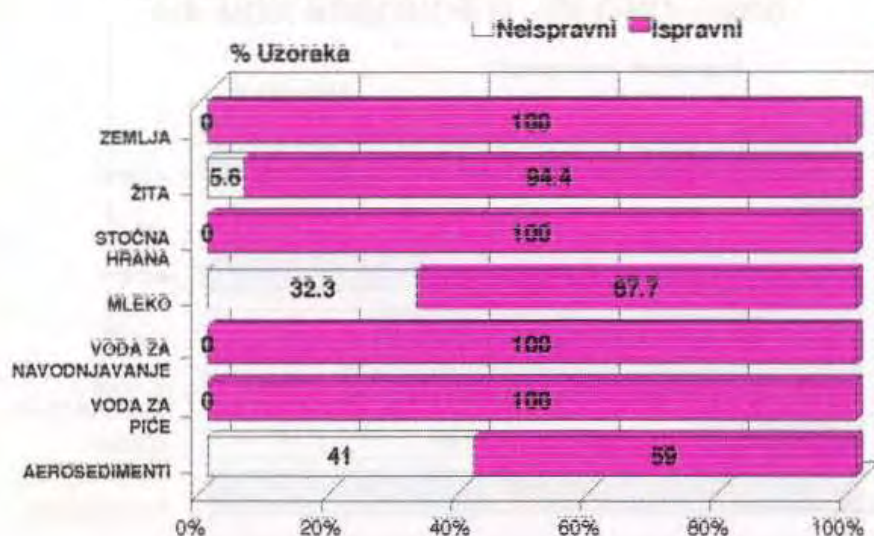
U 96-oj kao i u 97-oj god. veliki procenat uzoraka aerosedimenta (oko 41%) je imao koncentraciju kadmijuma iznad vrednosti MDK. Skoro svaki treći ispitani uzorak mleka u 96-oj godini je imao koncentraciju kadmijuma iznad MDK, a 26% uzoraka mleka u 1997-oj godini je imalo vrednosti kadmijuma iznad MDK. Kod uzoraka žita ovaj procenat je bio ispod 5% u obe analizirane godine (slika 33 i 34). Procenat neispravnosti uzoraka izračunat preko koncentracije olova je imao obrnut redosled u medijumima, u odnosu na neispravnost uzoraka izračunatu preko koncentracije kadmijuma. Zabrinjavajući je procenat neispravnosti uzoraka žita u obe godine (preko 90%), a onda sledi voda za piće (preko 70%), zatim mleko i na kraju voda za navodnjavanje i aerosedimenti (slika 35 i 36).

Tabela 44.
VREDNOSTI MDK U ODNOSU NA VRSTU METALA I MEDIJUM

Medijum		Kadmijum	Olovo	Cink
Zemlja	µg/g	3	100	300
Žito	µg/g	0.1	0.4	/
Stočna hrana	µg/g	0.5	10	2000
Mleko	µg/g	0.01	0.1	/
Voda za navodnjavanje	µg/l	10	100	1000
Voda za piće	µg/l	3	10	3000
Aerosedimenti	µg/m ²	5	250	400

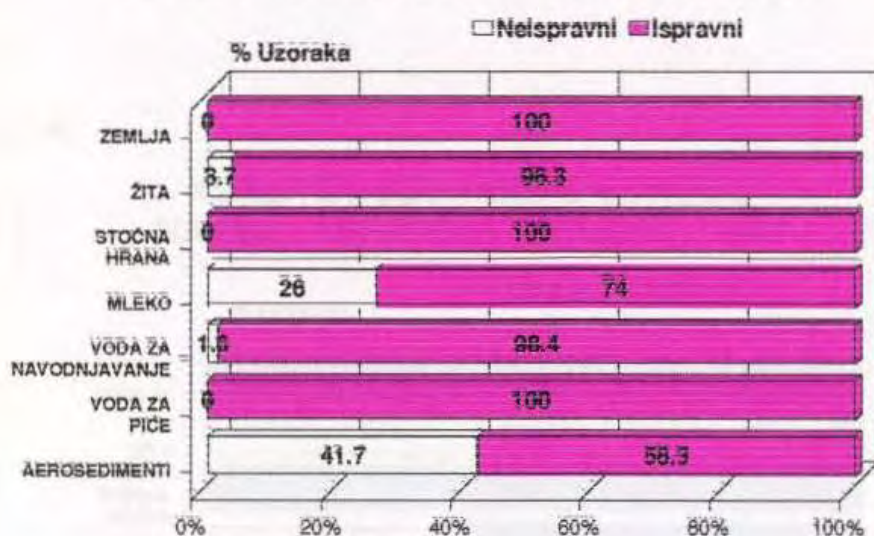
Slika 33.

KVALITET UZORAKA U ODNOSU NA MDK VREDNOSTI - KADMIJUM - 1996



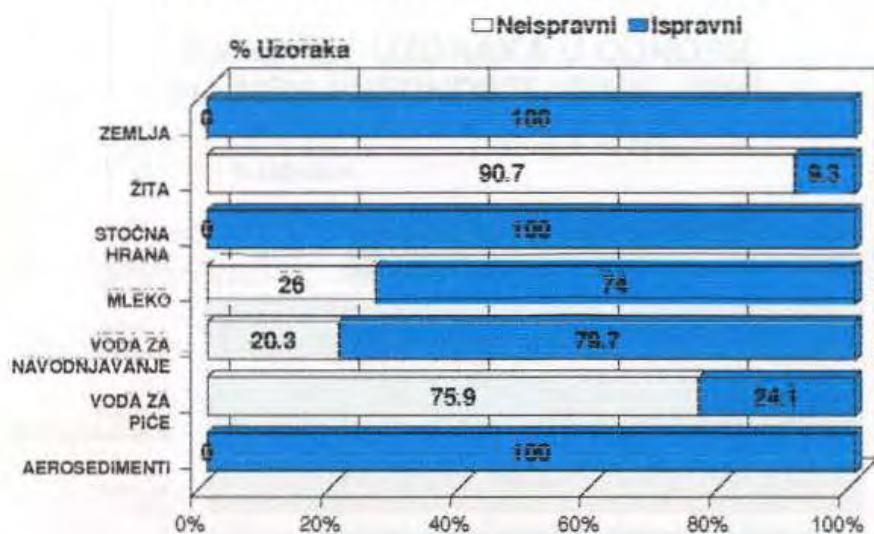
Slika 34.

KVALITET UZORAKA U ODNOSU NA MDK VREDNOSTI - KADMIJUM - 1997



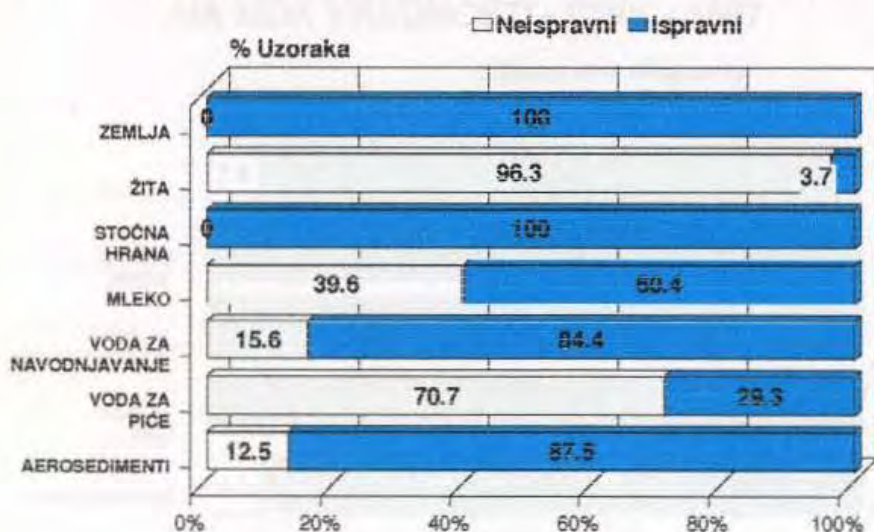
Slika 35.

KVALITET UZORAKA U ODNOSU NA MDK VREDNOSTI - OLOVO - 1996



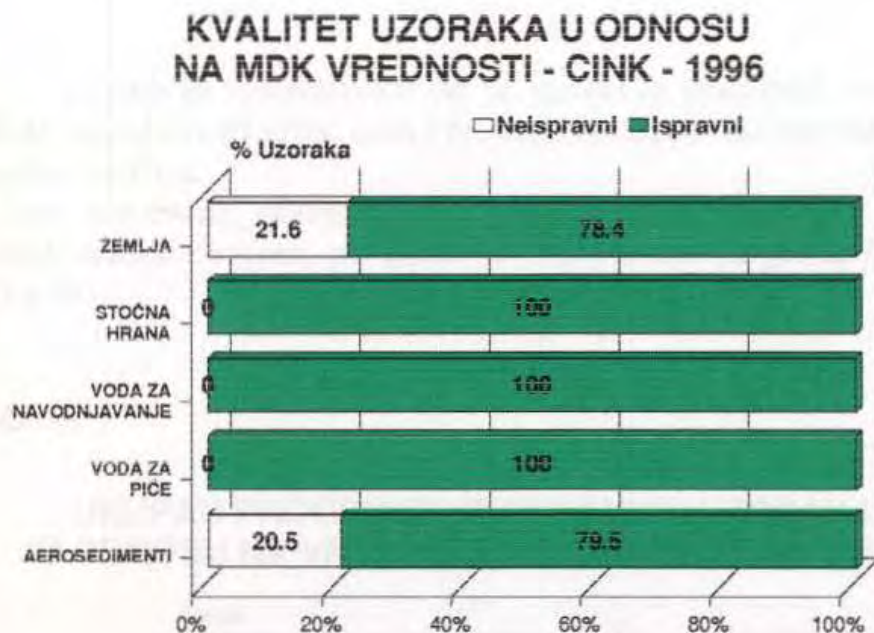
Slika 36.

KVALITET UZORAKA U ODNOSU NA MDK VREDNOSTI - OLOVO - 1997



Kod koncentracija cinka svaki peti uzorak aerosedimentata i zemljišta je prelazio MDK vrednost u 1996-oj godini, a svaki 12-ti u 1997-oj godini (slika 37 i 38).

Slika 37.



Slika 38.



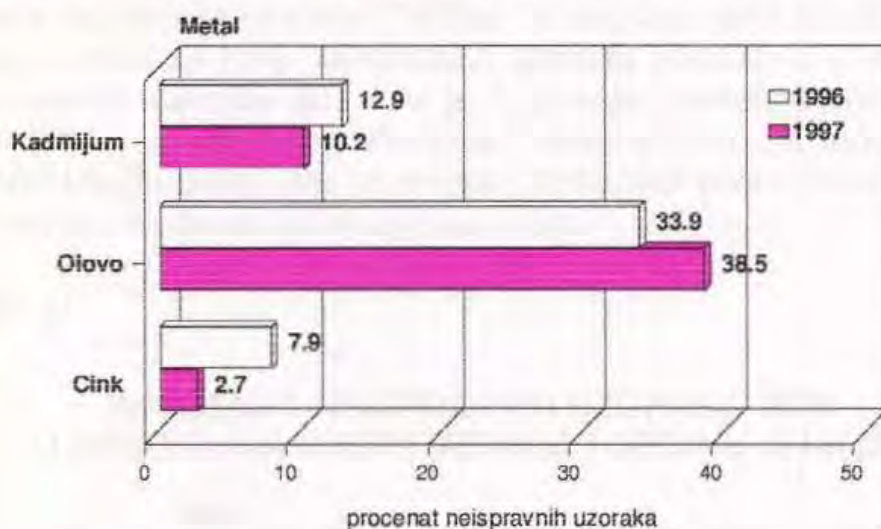
5.4. ANALIZA REZULTATA POREĐENJEM KVALITETA UZORAKA PO PROCENTU NEISPRAVNOSTI U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE

Kolika je vjerovatnoća da će uzorci iz pojedinih medijuma biti kontaminirani teškim metalima ukazuje nam i procenat neispravnih uzoraka u odnosu na vrstu metala i godinu analize.

U obe ispitivane godine najveći procenat neispravnih uzoraka se pojavljuje od kontaminacije olovom, pri čemu je bitno istaći da je taj procenat viši u 97-oj godini (slika 39).

Slika 39.

UKUPAN PROCENAT NEISPRAVNIH UZORAKA U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE

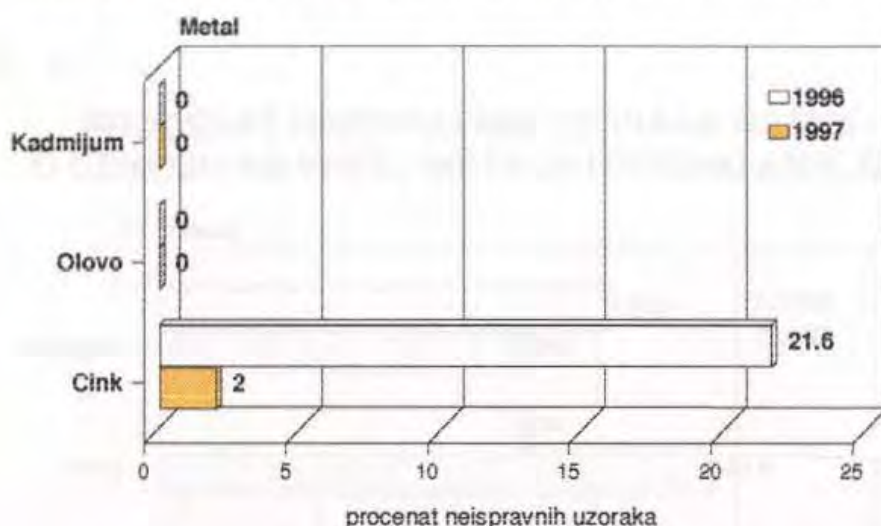


Za oko dve trećine je niži procenat neispravnih uzoraka kontaminiranih kadmijumom. Kod neispravnosti uzoraka kontaminiranih kadmijumom, značajno je da se u 97-oj godini u odnosu na 96-u godinu smanjio procenat neispravnih uzoraka u odnosu na broj analiziranih. Ovaj procenat je još niži kad je u pitanju kontaminacija cinkom, ali isto sa smanjenjem u 97-oj godini u odnosu na 96-u godinu. Da bi dobili celovitu sliku od medijuma do medijuma izvršena je analiza procenta neispravnih uzoraka na ukupan broj analiziranih uzoraka u svakom medijumu posebno.

Ako analiziramo zemljište dolazimo do zaključka da je najveći procenat neispravnih uzoraka od kontaminacije cinkom. Ovo bi značilo da je više od petine uzoraka zemljišta kontaminirano cinkom i da postoji opasnost od kontaminacije zemljišta cinkom, i da je taj procenat niži u 97-oj godini u odnosu na 96-u godinu. Neispravnih uzoraka od kontaminacije kadmijumom i cinkom nije bilo u ispitivanom periodu (slika 40).

Slika 40.

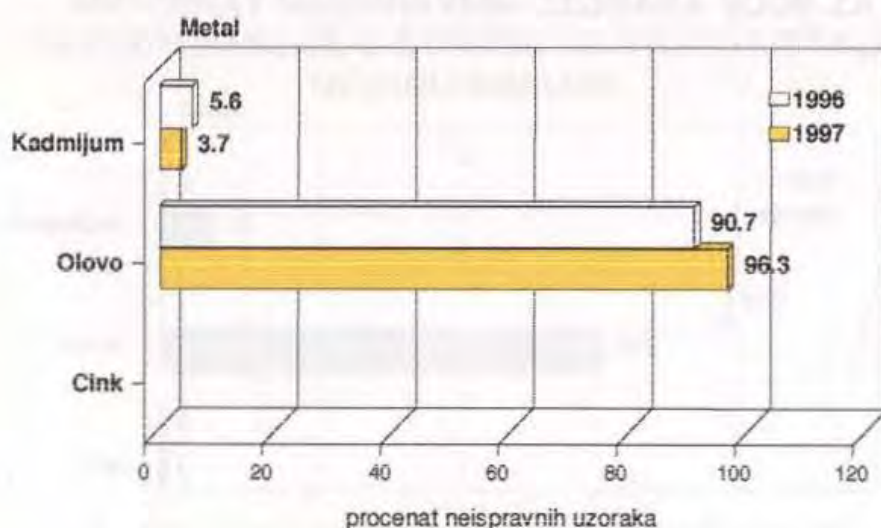
PROCENAT NEISPRAVNIH UZORAKA ZEMLJIŠTA U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE



Ako je reč o kontaminaciji nekog medijuma onda možemo reći da je žito kontaminirano sa olovom. Težinu ovome daje još i konstatacija da se taj procenat neispravnosti na broj analiziranih uzoraka povećao u 97-oj god (slika 41). Procenat neispravnih uzoraka žita kad je u pitanju kontaminacija kadmijumom je nizak u poređenju sa olovom. Procenat neispravnosti uzoraka žita određivan preko koncentracija cinka nije se mogao izračunati pošto prema važećim propisima nisu normirane vrednosti MDK za cink u žitu.

Slika 41.

PROCENAT NEISPRAVNIH UZORAKA ŽITA U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE

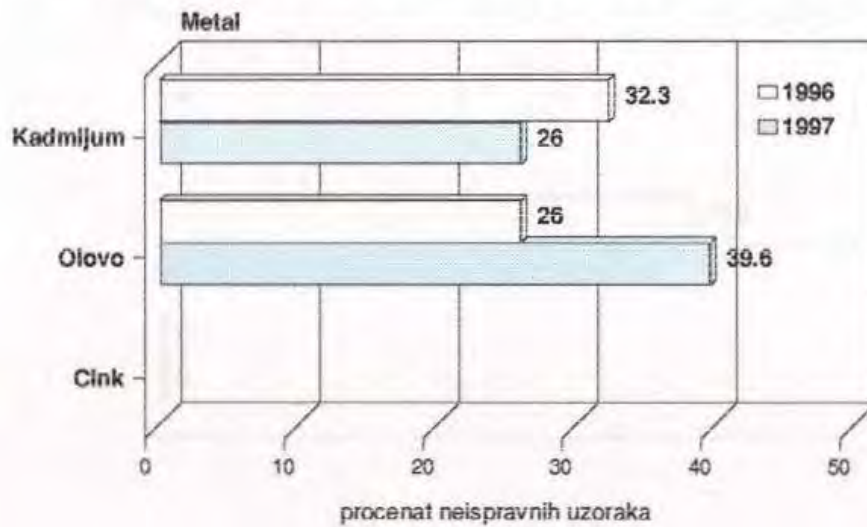


Kod stočne hrane nije bilo neispravnih uzoraka kad su u pitanju procenti iznad MDK za sva tri metala.

Kad je u pitanju procenat neispravnosti uzoraka mleka onda se može reći da je skoro svaki treći analizirani uzorak neispravan kad su u pitanju koncentracije kadmijima i olova. Procenat neispravnosti uzoraka mleka određivan preko koncentracija cinka nije se mogao izračunati pošto prema važećim propisima nisu normirane MDK za cink u mleku (slika 42).

Slika 42.

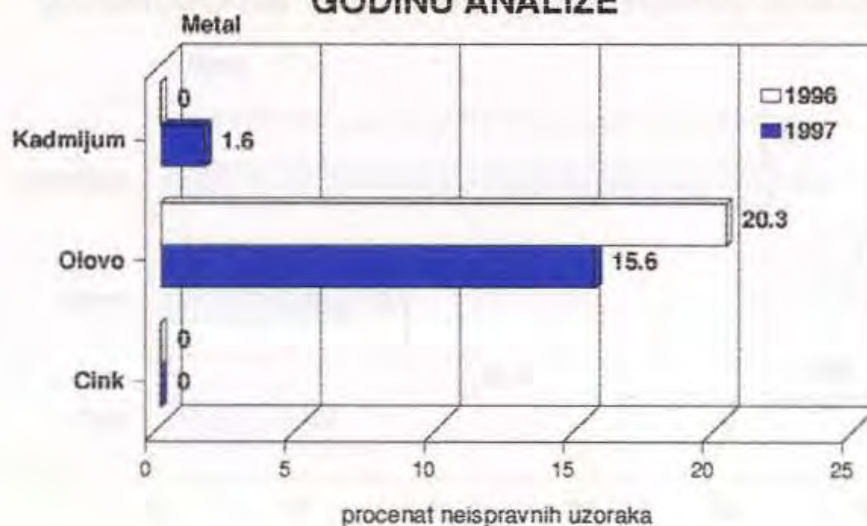
PROCENAT NEISPRAVNIH UZORAKA MLEKA U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE



Kod vode za navodnjavanje olovo je element koji je dovodio do neispravnosti svakog petog uzorka vode u 1996-oj god. i nešto manjim procentom neispravnosti u 97-oj god. Kad je u pitanju kadmijum procenat neispravnih uzoraka pojavljuje se u 97-oj god. Neispravnih uzoraka u odnosu na koncentracije cinka nije bilo u analiziranom periodu (slika 43).

Slika 43.

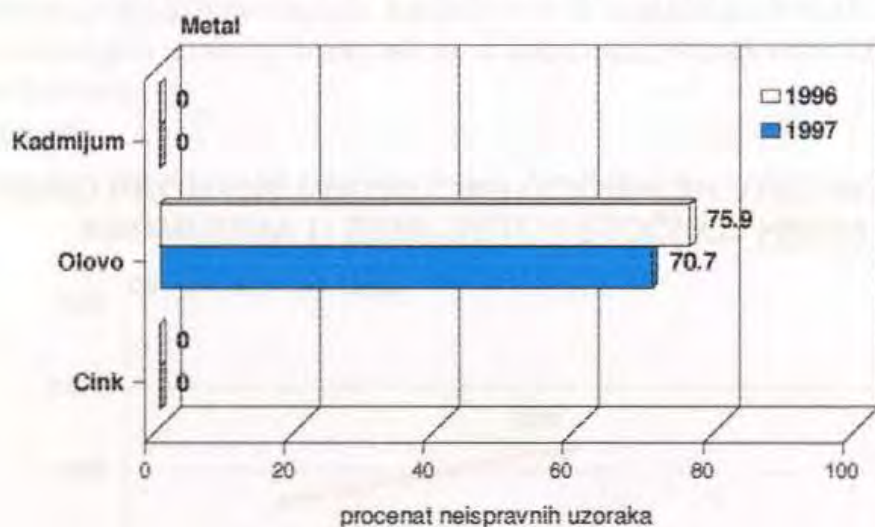
PROCENAT NEISPRAVNIH UZORAKA VODE ZA NAVODNJAVANJE U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE



Olovo je metal koji diktira procenat neispravnosti uzoraka vode za piće. Pošto nema neispravnih uzoraka kad su u pitanju koncentracije kadmijuma i cinka, a znajući da je to podzemna voda koja nije kontaminirana olovom razlog se može tražiti u vrsti materijala od koga su napravljene cevi (slika 44).

Slika 44.

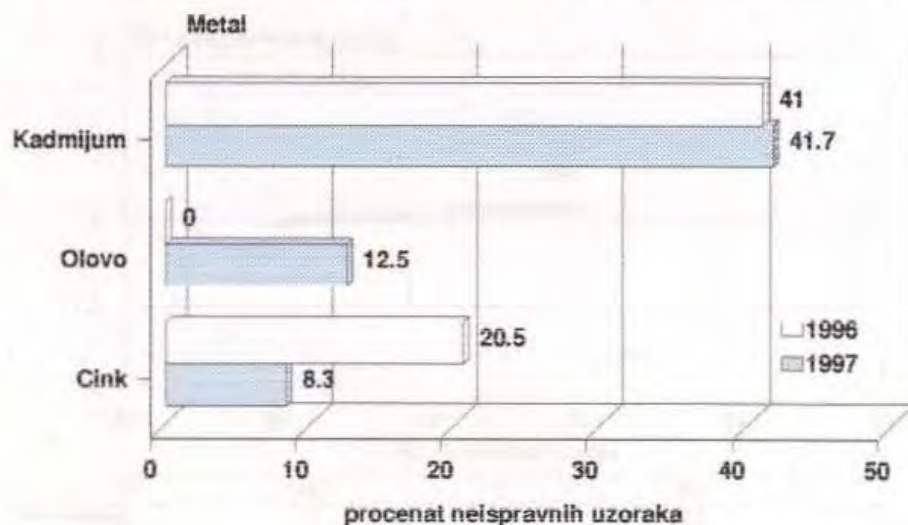
PROCENAT NEISPRAVNIH UZORAKA VODE ZA PIĆE U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE



Na slici 45 su predstavljeni procenti neispravnosti uzoraka aerosedimenata, gde se vidi da do neispravnosti dovode sva tri metala izuzev olova u 96-oj god. Kadmijum je po procentu neispravnosti uzoraka daleko iznad olova, a i iznad cinka.

Slika 45.

PROCENAT NEISPRAVNIH UZORAKA AEROSSEDIMENATA U ODNOSU NA VRSTU METALA I GODINU ANALIZE

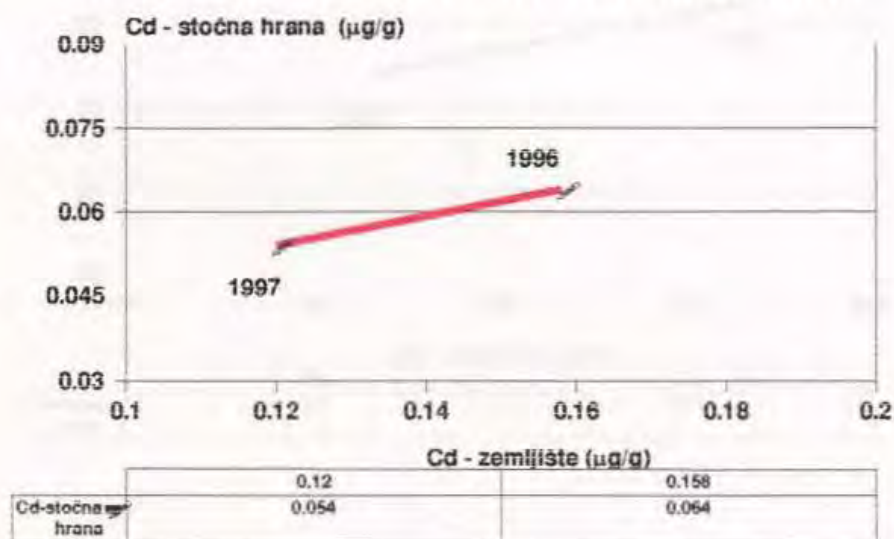


5.5. ANALIZA REZULTATA PROSEČNIH GODIŠNJIH VREDNOSTI METALA U LANCU ZEMLJA-STOČNA HRANA-MLEKO

Da bi se mogao odrediti nivo uticaja teških metala među medijumima bitno je poznavati puteve transfera teških metala iz jednog medijuma u drugi. Tako je na slici 46 predstavljena zavisnost smanjenja koncentracije kadmijuma u zemljištu i povećanja kadmijuma u stočnoj hrani, u periodu od 1996-1997 god. Smanjenje koncentracije kadmijuma u zemljištu u vrednosti od 30%, praćeno je smanjenjem koncentracije kadmijuma u stočnoj hrani u vrednosti od 17%. Ovaj trend je značajan i može se reći da smanjenje koncentracije kadmijuma u zemljištu, dovodi do smanjenja koncentracije kadmijuma u stočnoj hrani, ali ne u istoj meri, što govori da na nivo koncentracije utiče više faktora.

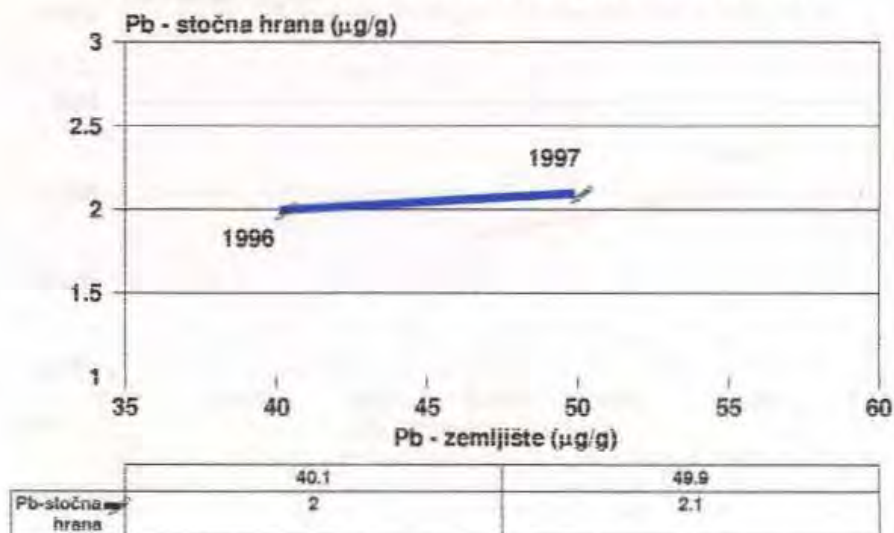
Slika 46.

TREND PROMENE PROSEČNIH GODIŠNJIH VREDNOSTI KADMIJUMA U ZEMLJIŠTU I STOČNOJ HRANI



Slika 47.

TREND PROMENE PROSEČNIH GODIŠNJIH VREDNOSTI OLOVA U ZEMLJIŠTU I STOČNOJ HRANI

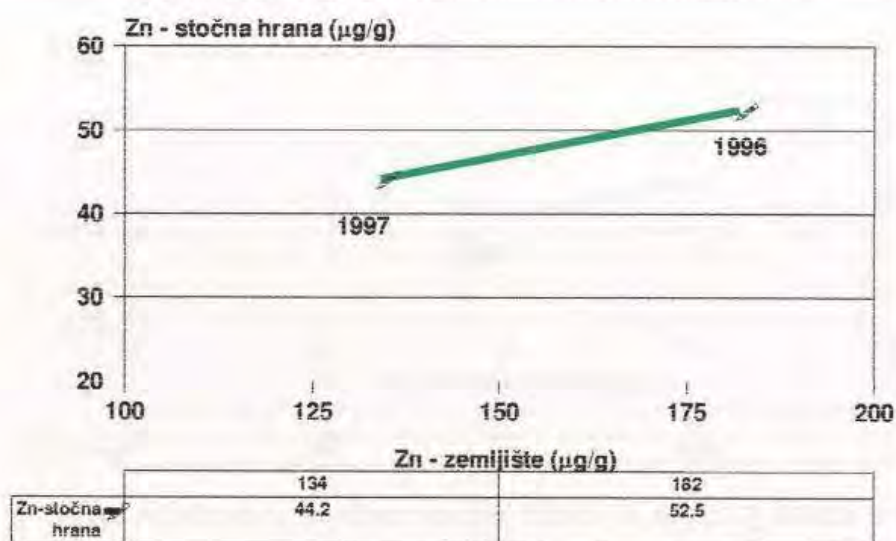


Povećanje koncentracije olova u zemljištu od 21% praćeno je povećanjem koncentracije olova u stočnoj hrani od 5%. Ovaj trend povećanja nije značajan, ali se može konstatovati da je povećanje koncentracije olova u zemljištu praćeno sa povećanjem koncentracije olova u stočnoj hrani, što je prikazano na slici 47.

Smanjenje vrednosti koncentracije cinka u zemljištu od 30%, u periodu 1996-1997, praćeno je smanjenjem koncentracije cinka u stočnoj hrani od 17%. Bitno je konstatovati da je trend pada koncentracije kadmijuma na relaciji zemljište-stočna hrana značajan i praćen je po vrednosti istim trendom pada koncentracije cinka na istoj relaciji (slika 48).

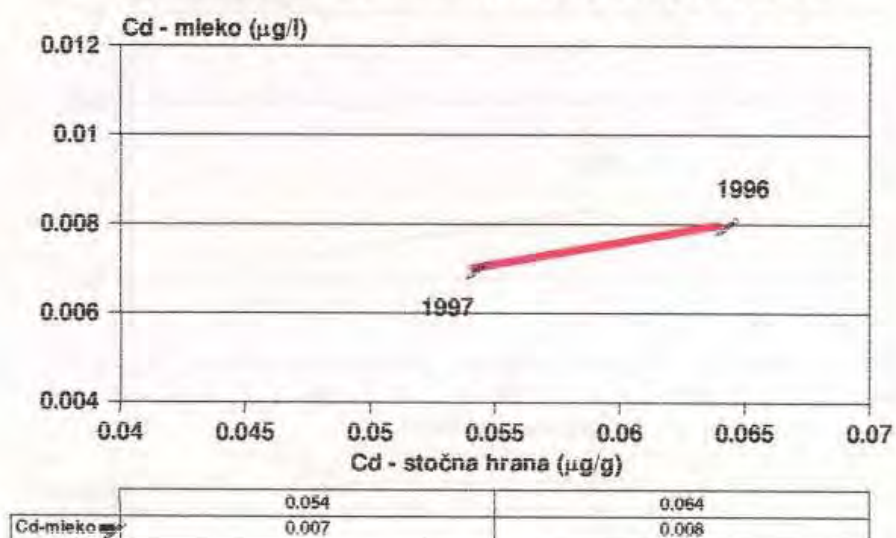
Slika 48.

TREND PROMENE PROSEČNIH GODIŠNJIH VREDNOSTI CINKA U ZEMLJIŠTU I STOČNOJ HRANI



Slika 49.

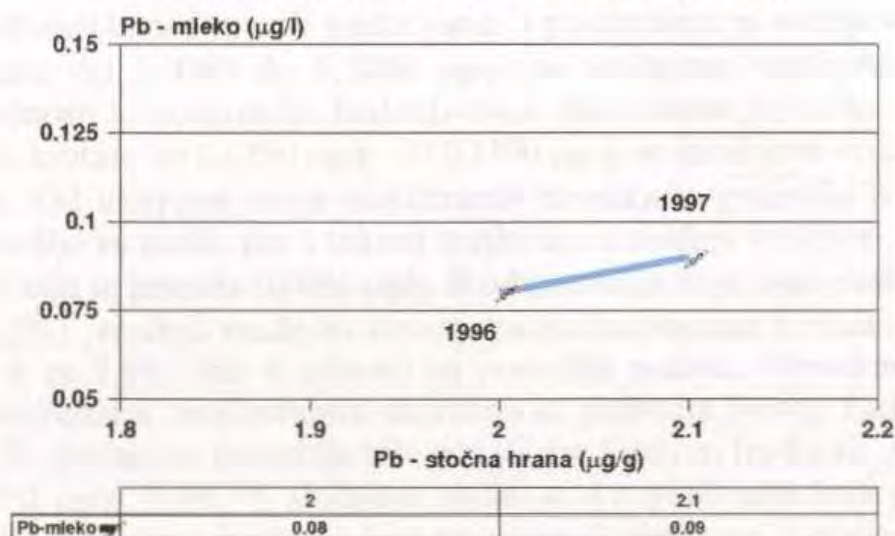
TREND PROMENE PROSEČNIH GODIŠNJIH VREDNOSTI KADMIJUMA U MLEKU I STOČNOJ HRANI



Pad koncentracije kadmijuma u stočnoj hrani od 17% praćen je padom koncentracije kadmijuma u mleku od 13%. Ovaj trend pada koncentracije je značajan i pad koncentracije kadmijuma u stočnoj hrani prouzrokuje i pad koncentracije kadmijuma u zemljištu (slika 49). Porast koncentracije olova u stočnoj hrani od 4,8% praćen je porastom koncentracije olova u mleku od 11%. Može se konstatovati da porast koncentracije olova u stočnoj hrani prouzrokuje porast koncentracije olova u mleku (slika 50).

Slika 50.

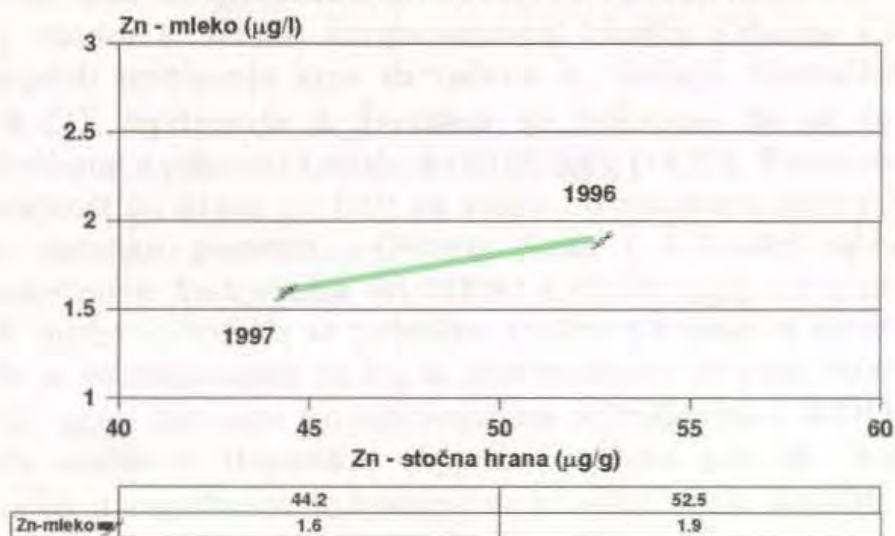
TREND PROMENE PROSEČNIH GODIŠNJIH VREDNOSTI OLOVA U MLEKU I STOČNOJ HRANI



Pad vrednosti koncentracije cinka u stočnoj hrani od 17% prati pad vrednosti koncentracije cinka u mleku od 17%. Može se konstatovati da je trend povećanja cinka u stočnoj hrani značajan, i da povećanje koncentracije cinka u stočnoj hrani u istoj meri dovodi do povećanja koncentracije cinka u mleku (slika 51).

Slika 51.

TREND PROMENE PROSEČNIH GODIŠNJIH VREDNOSTI CINKA U MLEKU I STOČNOJ HRANI



5.6. ANALIZA REZULTATA HUMANOG MATERIJALA

Uzorci placente, krvi pupčane vrpce i plodove vode prikupljeni su istovremeno na Ginekološko-akušerskom odeljenju u Kikindi i Ginekološko-akušerskoj klinici u Novom Sadu. Prilikom prikupljanja uzoraka popunjavani su upitnici iz kojih se odmah moglo zaključiti da li su porodilje bile izložene nekim hemijskim štetnostima u toku trudnoće, da li su pušile pre i za veme trudnoće, ili su nepušači, i koje im je radno mesto. Nakon ovoga izvršeno je sortiranje uzoraka u grupe po kojima su i rezultati obrađeni.

5.6.1. REZULTATI SADRŽAJA KADMIJUMA

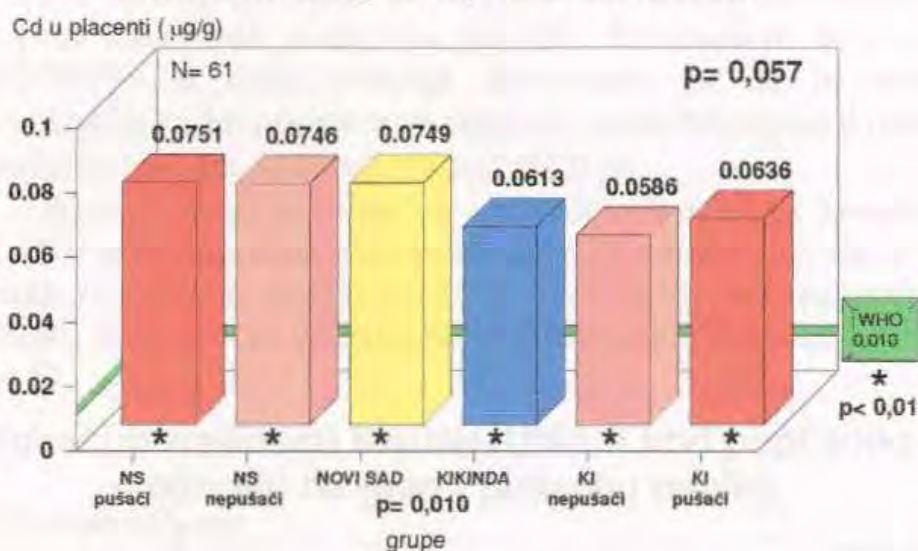
Vrednosti koncentracije kadmijuma u placentama porodilja sa područja Kikinde su se kretale od 0,0060 do 0,1240 $\mu\text{g/g}$, sa srednjom vrednošću $0,0613 \pm 0,0188 \mu\text{g/g}$. Vrednosti koncentracije kadmijuma u placentama porodilja sa područja Novog Sada su se kretale od 0,0350 $\mu\text{g/g}$ do 0,1190 $\mu\text{g/g}$, sa srednjom vrednošću od $0,0749 \pm 0,0196 \mu\text{g/g}$. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije kadmijuma kod istih je iznosila 0,0636 $\mu\text{g/g}$. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%), srednja vrednost koncentracija kadmijuma u placenti je iznosila 0,0586 $\mu\text{g/g}$, što je za 7,9% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija kadmijuma u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 0,0751 $\mu\text{g/g}$. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije kadmijuma u placenti istih je iznosila 0,0746 $\mu\text{g/g}$, što je za 0,7% niže od vrednosti za porodilje pušače. S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se srednja vrednost koncentracije kadmijuma u uzorcima iz Kikinde kretala u intervalu od 0,0544 do 0,0682, a u uzorcima iz Novog Sada od 0,0676 do 0,0822 (tabela P-1 i P-2). Distribucijom vrednosti može se zaključiti da je ujednačena raspodela vrednosti između minimuma i maksimuma i da je vrednost za C50 skoro ista sa prosečnom vrednosti.

Dobijene vrednosti koncentracije kadmijuma u placenti porodilja iz Kikinde i iz Novog Sada su upoređene sa vrednošću koncentracije kadmijuma od 0,005 do 0,020 $\mu\text{g/g}$ datom u WHO: Environmental Health Criteria 134, Cadmium, na osnovu studijskih ispitivanja koja su rađena u Belgiji, Nemačkoj, Engleskoj i Švedskoj [4,14–21]. Ispitivanja u Švedskoj su pokazala da su se vrednosti koncentracije kadmijuma u placenti kretale do 0,010 $\mu\text{g/g}$ [16,21]. Poređenjem je dobijena statistička značajnost na nivou $p < 0,01$ za svaku od podgrupa (slika 52). Pošto je ispitivanjima svih uzoraka placenti (Novog Sada i Kikinde) dobijena prosečna vrednost koncentracije kadmijuma od $0,0680 \pm 0,0202 \mu\text{g/g}$, a s verovatnoćom sigurnosti od 95% možemo reći da se prosečna vrednost kretala u intervalu od 0,0628 do 0,0713, onda je zabrinjavajuće to što su ove vrednosti tri puta veće od maksimalne vrednosti (0,020 $\mu\text{g/g}$) dobijene po ispitivanjima objavljenim u WHO [4]. Treba naglasiti da je jedna studija u Bugarskoj objavila rezultate gde su koncentracije kadmijuma u placenti u zagađenim industrijskim zonama imale srednju vrednost 0,055 $\mu\text{g/g}$, a u nezagađenim 0,028 $\mu\text{g/g}$ [20]. Ispitivanjima sprovedenim u Nišu, gradu sa velikim brojem emitera kadmijuma, pokazala su da su se vrednosti koncentracije kadmijuma u

placenta kretale od 0,010 do 0,090 $\mu\text{g/g}$, sa prosečnom vrednošću od 0,047 $\mu\text{g/g}$ [25]. Poređenje dobijenih rezultata sa svim ovim objavljenim podacima ukazuje na to da na analiziranim područjima postoji zagađenje kadmijumom. Na slici 52 su prikazane prosečne vrednosti kadmijuma u odnosu na grupe prema gradu i pušačkoj navici. Anova analiza prosečnih vrednosti u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-nepušači, KI-pušači) pokazuje razliku na granici statističke značajnosti ($p=0,057$). Razlika srednjih vrednosti kadmijuma u odnosu na gradove u celini je statistički značajna na nivou $p=0,010$, dok razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja nije statistički značajna ($p=0,66$). Međutim, uočeno je da je srednja vrednost koncentracije kadmijuma u uzorcima placenta na području Kikinde je za oko 18% niža u odnosu na srednju vrednost koncentracije u uzorcima iz Novog Sada.

Slika 52.

Prosečne vrednosti KADMIJUMA u placenti u odnosu na grad i pušačku naviku



Utvrđene vrednosti koncentracije kadmijuma u krvi pupčanika novorođenčadi iz porodilišta u Kikindi su se kretale od 0,0010 $\mu\text{g/ml}$ do 0,0059 $\mu\text{g/ml}$, sa srednjom vrednošću $0,0018 \pm 0,0009$ $\mu\text{g/ml}$, dok su se koncentracije kadmijuma u krvi pupčanika novorođenčadi sa klinike u Novom Sadu kretale od 0,0006 $\mu\text{g/ml}$ do 0,0021 $\mu\text{g/ml}$, sa srednjom vrednošću $0,0016 \pm 0,0004$ $\mu\text{g/ml}$. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije kadmijuma kod istih je iznosila 0,0019 $\mu\text{g/ml}$. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%), srednja vrednost koncentracija kadmijuma u krvi pupčane vrpce je iznosila 0,0016 $\mu\text{g/ml}$, što je za 15,9% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija kadmijuma u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 0,0018 $\mu\text{g/ml}$. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije kadmijuma u krvi pupčane vrpce istih je iznosila 0,0015 $\mu\text{g/ml}$, što je za 20,4% niže od vrednosti za porodilje pušače.

S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se srednja vrednost koncentracije kadmijuma u krvi pupčane vrpce u Kikindi kretala u intervalu od 0,0014 do 0,0021, a u Novom Sadu u intervalu od 0,0014 do 0,0017. Analizom dobijenih vrednosti može se zaključiti da preko 60% uzoraka ima vrednost ispod prosečne vrednosti, a kod uzoraka iz Novog Sada vrednost C50 i prosečna vrednost su približno iste, što ukazuje na ujednačenu raspodelu vrednosti koncentracije (tabele P-1. i P-2.).

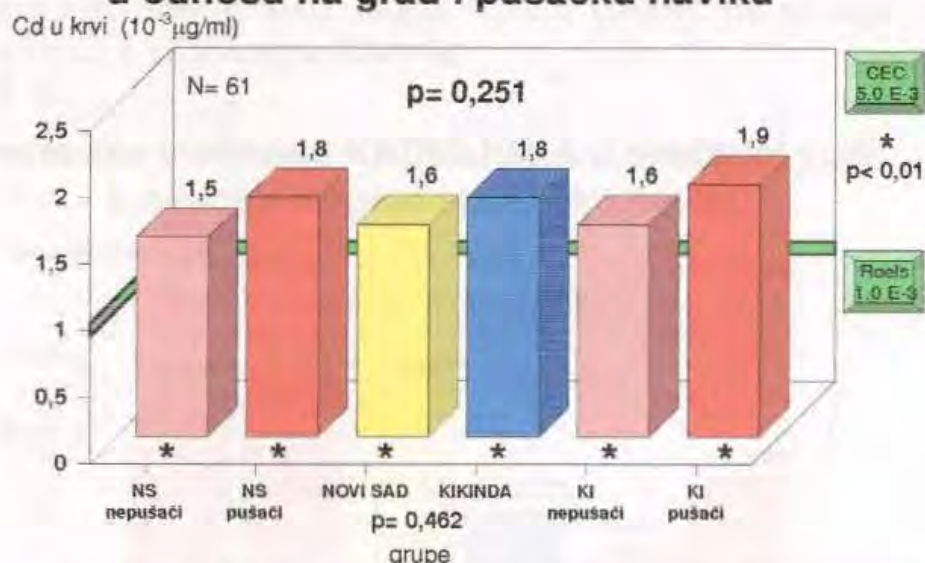
Na slici 53 su prikazane prosečne vrednosti kadmijuma u krvi pupčanika u odnosu na grupe prema gradu i pušačkoj navici. Anova analiza prosečnih vrednosti u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-nepušači, KI-pušači) pokazuje razliku koja nije statistički značajna ($p=0,251$). Srednje vrednosti kadmijuma u odnosu na gradove su više u Kikindi ali razlika nije statistički značajna ($p=0,462$), kao i razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja ($p=0,095$). Međutim, bitno je istaći da je srednja vrednost koncentracije kadmijuma u krvi pupčanika u uzorcima iz Novog Sada za 18% niža u odnosu na srednju vrednost u uzorcima iz Kikinde.

Dobijene vrednosti su upoređene sa vrednošću 0,0010 $\mu\text{g/ml}$, dobijenom na osnovu istraživanja u Belgiji, koja je sproveo Roel-s sa saradnicima (opseg od 0,0001 do 0,0103 $\mu\text{g/ml}$), pri čemu je dobijena statistička značajnost na nivou $p < 0,01$ za svaku od navedenih podgrupa [14,314]. Programom koji je sproveden od strane UNEP/WHO u deset zemalja pronađeno je da je najviša srednja vrednost koncentracije kadmijuma u krvi pupčane vrpce bila ispod 0,004 $\mu\text{g/ml}$, ali se smatra da se značajan nivo kreće oko 0,001 $\mu\text{g/ml}$ [21,8].

Ako se zna da je prosečna vrednost svih uzoraka iznosila $0,0017 \pm 0,0007 \mu\text{g/ml}$, i da se s verovatnoćom sigurnosti od 95% može reći da se srednja vrednost svih uzoraka kretala u intervalu od 0,0014 do 0,0018, onda se može tvrditi da su prosečne vrednosti znatno veće od ispitivanja sprovedenih u mnogim studijama.

Slika 53.

Prosečne vrednosti KADMIJUMA u krvi pupčanika u odnosu na grad i pušačku naviku



Iako je CEC (Commission of European Communities -Komisija Evropske zajednice) koncentraciju od 0,005 $\mu\text{g/ml}$ proglasila granicom rizika po zdravlje, što je statistički značajno više u odnosu na izmerene vrednosti, ne treba se pomiriti sa ovim rezultatima već se boriti za podizanje nivoa zdravlja stanovništva.

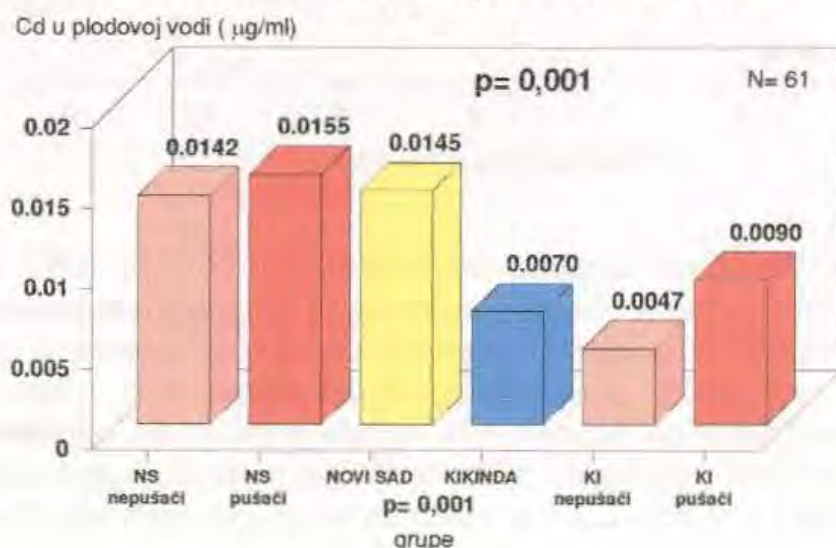
Važno je istaći da su izmerene vrednosti jasan signal da se na ovim prostorima mora povesti računa o koncentraciji kadmijuma u životnoj sredini.

Koncentracije kadmijuma u plodovoj vodi porodilja iz Kikinde su se kretale od 0,0020 µg/ml do 0,0290 µg/ml, sa srednjom vrednošću od $0,0070 \pm 0,0067$ µg/ml. Vrednosti koncentracije kadmijuma u uzorcima plodove vode kod porodilja iz Novog Sada su se kretale od 0,0050 µg/ml do 0,0370 µg/ml, sa srednjom vrednošću od $0,0145 \pm 0,0063$ µg/ml. Srednja vrednost sa područja Novog Sada je veća u odnosu na srednju vrednost koncentracije kadmijuma u plodovoj vodi uzoraka sa područja Kikinde, što je i statistički značajno ($p < 0,001$) (slika 54). Od ukupnog broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije kadmijuma kod istih je iznosila 0,0090 µg/ml. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%), srednja vrednost koncentracija kadmijuma u plodovoj vodi je iznosila 0,0047 µg/ml, što je za 47% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija kadmijuma u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 0,0155 µg/ml. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije kadmijuma u plodovoj vodi istih je iznosila 0,0142 µg/ml, što je za 8,4% niže od vrednosti za porodilje pušače. S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se srednja vrednost koncentracije kadmijuma u uzorcima plodove vode iz Kikinde kretala u intervalu od 0,0044-0,0096, a u uzorcima iz Novog Sada od 0,0114 do 0,0175 (tabela P-1. i P-2.).

Anova analiza prosečnih vrednosti koncentracije kadmijuma u plodovoj vodi porodilja u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-nepušači, KI-pušači) pokazuje razliku koja je statistički značajna ($p = 0,001$). Razlika srednjih vrednosti kadmijuma u odnosu na gradove je statistički značajna na nivou $p = 0,001$, a razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja nije statistički značajna ($p = 0,21$). Uočeno je da je srednja vrednost koncentracije kadmijuma u plodovoj vodi u uzorcima iz Novog Sada duplo veća u odnosu na srednju vrednost koncentracije kadmijuma u uzorcima iz Kikinde.

Slika 54.

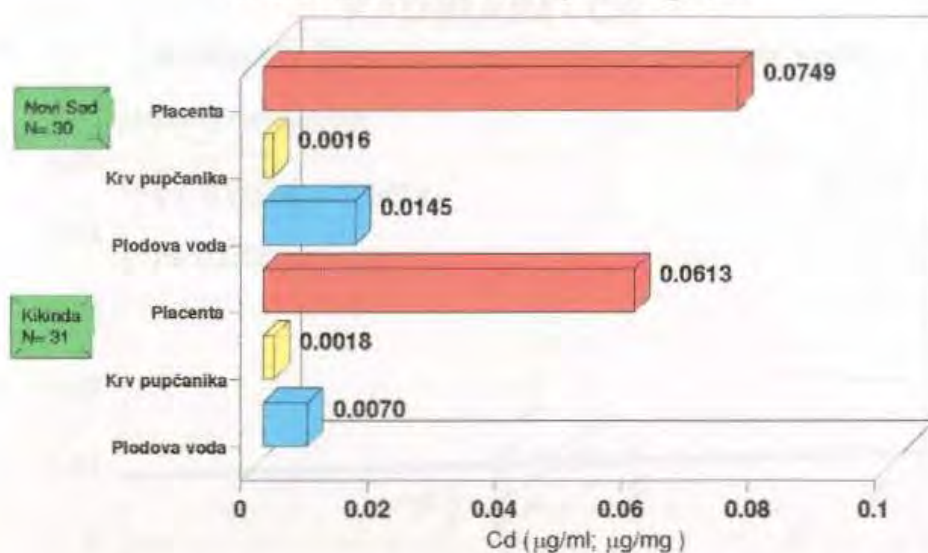
Prosečne vrednosti KADMIJUMA u plodovoj vodi u odnosu na grad i pušačku naviku



Prosečna vrednost svih uzoraka je iznosila $0,0100 \pm 0,0075 \mu\text{g/ml}$, a s verovatnoćom sigurnosti od 95% može se tvrditi da su se srednje vrednosti svih uzoraka kretale u intervalu od 0,0078 do 0,0122.

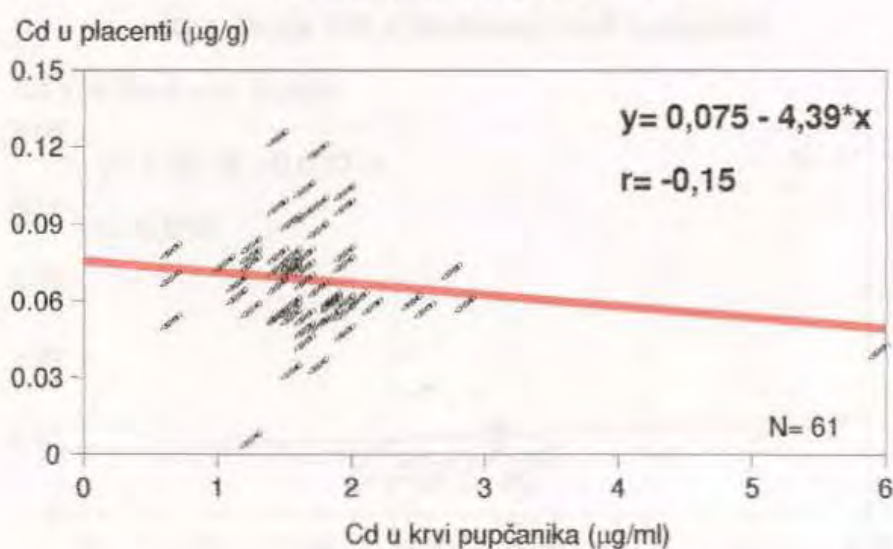
Slika 55.

Prosečne vrednosti KADMIJUMA u odnosu na medijum i grad



Slika 56.

KADMIJUM - Cd korelacija Cd u krvi pupčanika i placenti

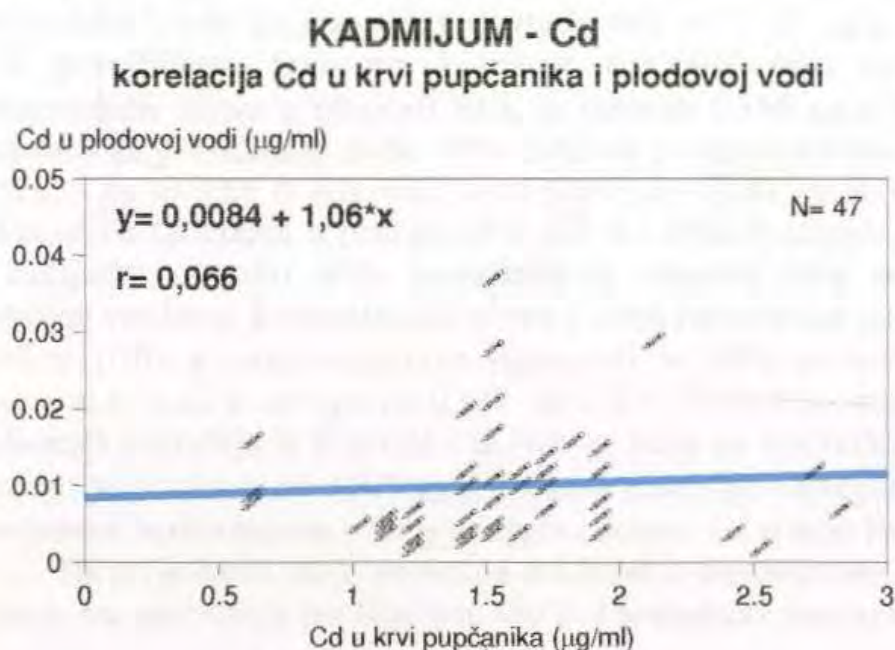


Na slici 55 su upoređene srednje vrednosti koncentracije kadmijuma u humanim medijumima sa područja Kikinde u odnosu na rezultate sa područja Novog Sada, i uočena je obrnuta zavisnost vrednosti koncentracije kadmijuma na relaciji placenta - krv pupčanika novorođenčadi. Zbog toga što je bilo potrebno naći objašnjenje za ovakvo stanje istovremeno su određivane i koncentracije cinka u navedenim medijumima. Ovo je rađeno iz razloga što postoji metabolički antagonizam između kadmijuma i cinka na nivou tkiva, a cink ima i antitoksični efekat u odnosu na

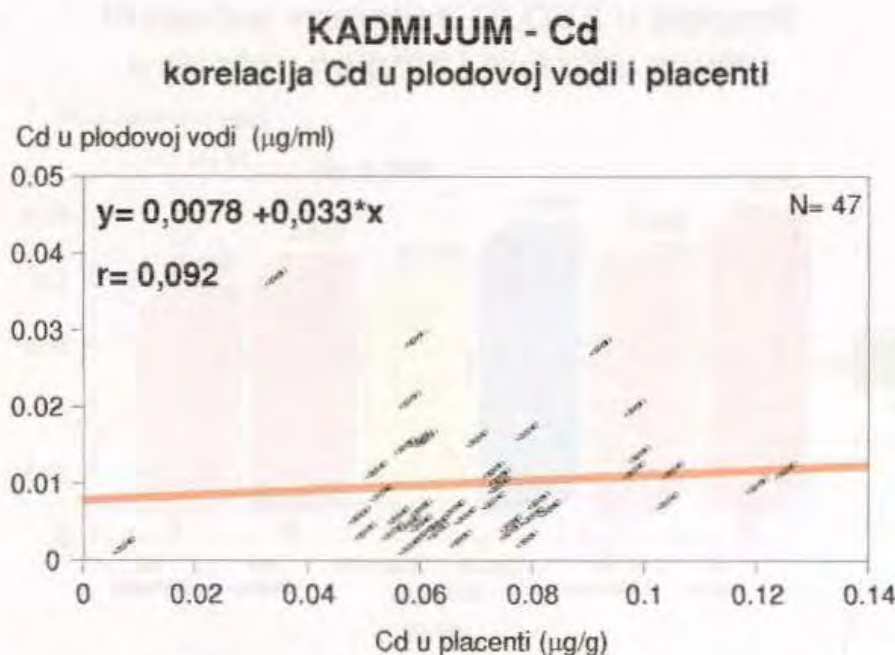
kadmijum. Sa ove slike se može videti da je placenta dobar filter za prolazak kadmijuma od majke do fetusa.

Kakva je korelacija vrednosti koncentracija kadmijuma među medijumima prikazano je na slikama 56, 57 i 58. Na osnovu koeficijenta korelacije može se zaključiti da ne postoji statistički značajna korelacija vrednosti među medijumima.

Slika 57.



Slika 58.



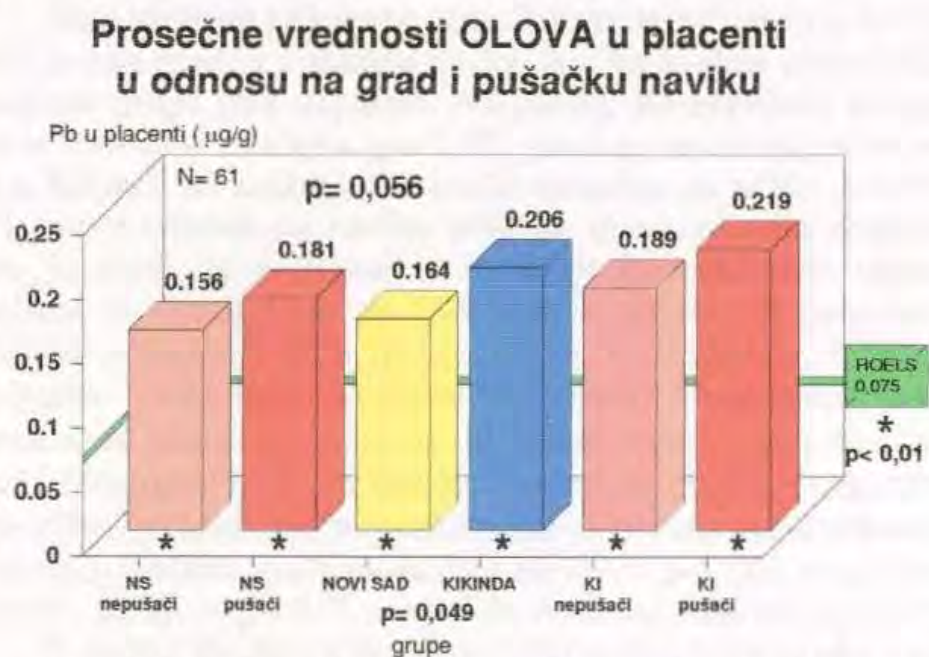
5.6.2. REZULTATI SADRŽAJA OLOVA

Koncentracije olova u uzorcima placenta porodilja sa područja Kikinde su se kretale od 0,099 - 0,464 $\mu\text{g/g}$, sa srednjom vrednošću od $0,206 \pm 0,080 \mu\text{g/g}$. Vrednosti koncentracije olova u placentama porodilja sa područja Novog Sada su se kretale od 0,095 $\mu\text{g/g}$ do 0,296 $\mu\text{g/g}$, sa srednjom vrednošću od $0,164 \pm 0,052 \mu\text{g/g}$. Od ukupnog

broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije olova kod istih je iznosila 0,219 $\mu\text{g/g}$. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%), srednja vrednost koncentracija olova u placenti je iznosila 0,189 $\mu\text{g/g}$, što je za 13,6% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija olova u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 0,181 $\mu\text{g/g}$. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije olova u placenti istih je iznosila 0,156 $\mu\text{g/g}$, što je za 13,6% niže od vrednosti za porodilje pušače. 95% interval poverenja kretao se u intervalu od 0,176 do 0,235 za uzorke iz Kikinde, a od 0,145 do 0,184 za uzorke iz Novog Sada što je prikazano u tabelama u prilogu (P-3. i P-4.). Distribucijom izmerenih vrednosti može se zaključiti da oko 60% izanaliziranih uzoraka ima vrednosti ispod prosečnih. Prosečna vrednost koncentracije olova u svim ispitivanim uzorcima placenti je iznosila $0,186 \pm 0,070$, a s verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da su se prosečne vrednosti kretale u opsegu od 0,167 do 0,204. Dobijene vrednosti koncentracije olova u placenti porodilja iz Kikinde i iz Novog Sada su upoređene sa srednjom vrednošću koncentracije olova od 0,075 $\mu\text{g/g}$ - vlažne materije (opsegom od 0,011 do 0,395 $\mu\text{g/g}$) utvrđenom ispitivanjima u Belgiji, sprovedenim od strane Roels-a i saradnika [14].

Bitno je istaći da je prosečna vrednost u analiziranim uzorcima dva puta veća u odnosu na ispitivanja po Roels-u, što je i statistički značajno na nivou $p < 0,01$ (slika 59).

Slika 59.



Na slici 59 su prikazane prosečne vrednosti olova u odnosu na grupe prema gradu i pušačkoj navici. Anova analiza prosečnih vrednosti u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-nepušači, KI-pušači) pokazuje razliku na granici statističke značajnosti ($p=0,056$). Razlika srednjih vrednosti olova u odnosu na gradove u celini je statistički značajna na nivou $p=0,049$, dok razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja nije statistički značajna ($p=0,14$). Bitno je istaći da je prosečna vrednost koncentracije olova u placentama uzoraka iz Novog Sada 20% niža u odnosu na prosečnu vrednost uzoraka iz Kikinde.

Utvrđene vrednosti koncentracije olova u krvi pupčanika novorođenčadi iz porodilišta u Kikindi su se kretale od 0,001 µg/ml do 0,591 µg/ml, sa srednjom vrednošću $0,285 \pm 0,168$ µg/ml, dok su se koncentracije olova u krvi pupčanika novorođenčadi sa klinike u Novom Sadu kretale od 0,001 µg/ml do 0,370 µg/ml, sa srednjom vrednošću $0,165 \pm 0,118$ µg/ml. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije olova kod istih je iznosila 0,299 µg/ml. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%), srednja vrednost koncentracija olova u krvi pupčane vrpce je iznosila 0,267 µg/ml, što je za 10,7% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija olova u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 0,180 µg/ml. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije olova u krvi pupčane vrpce istih je iznosila 0,156 µg/ml, što je za 13,3% niže od vrednosti za porodilje pušače.

S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se konstatovati da se prosečna vrednost koncentracije olova u krvi pupčanika iz Kikinde kretala u opsegu od 0,222 do 0,348, a u uzorcima iz Novog Sada od 0,120 do 0,208. I u jednom i u drugom slučaju vrednost C50 je skoro ista sa prosečnom vrednošću što bi značilo da je ujednačena raspodela vrednosti između minimuma i maksimuma (tabela P-3. i P-4.). Prosečna vrednost svih analiziranih uzoraka sa oba područja iznosila je $0,175 \pm 0,165$, a sa verovatnoćom sigurnosti od 95% može se konstatovati da su se prosečne vrednosti kretale u opsegu od 0,133-0,218.

Na slici 60 su prikazane prosečne vrednosti olova u krvi pupčanika u odnosu na grupe prema gradu i pušačkoj navici. Anova analiza prosečnih vrednosti u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-nepušači, KI-pušači) pokazuje razliku koja je statistički značajna ($p=0,02$). Srednje vrednosti olova u odnosu na gradove su više u Kikindi, a razlika je statistički značajna na nivou $p=0,002$, dok razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja nije statistički značajna ($p=0,17$). Međutim, bitno je istaći da je prosečna vrednost koncentracije olova u krvi pupčanika u uzorcima iz Novog Sada za 42% niža u odnosu na prosečnu vrednost iz Kikinde. Dobijene vrednosti smo uporedili sa vrednostima koncentracije olova u krvi pupčanika od $0,066 \pm 0,032$ µg/ml, na osnovu trogodišnjih ispitivanja sprovedenih u Bostonu, od strane Berllinger-a [7]. Berllinger smatra da koncentracija olova u krvi iznad 0,099 µg/ml može da izazove neželjene efekte u organizmu, naročito kod dece, pa je zabrinjavajuće što je poređenjem dobijenih rezultata sa vrednošću 0,066 µg/ml dobijena statistički značajna razlika na nivou $p<0,001$ za srednje vrednosti uzoraka iz Kikinde i na nivou $p<0,01$ za srednje vrednosti uzoraka iz Novog Sada.

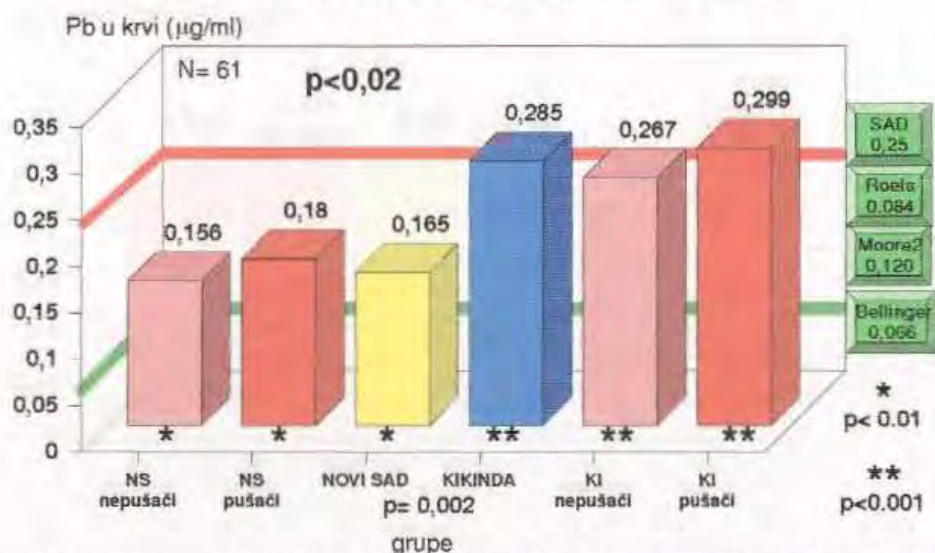
U jednoj studiji u Glazgovu (UK) sprovedena su ispitivanja od strane Moore-a i saradnika i određena srednja vrednost koncentracije olova u krvi pupčane vrpce od 0,12 µg/ml. [23]. Poređenjem ove vrednosti sa vrednostima ispitivanih uzoraka dobijena je statistički značajna razlika na nivou od $p<0,01$.

Ispitivanja koja su sprovedena u Belgiji od strane Roels-a sa saradnicima dala su rezultate u opsegu od 0,027 do 0,273 µg/ml, sa prosečnom vrednošću od 0,084 µg/ml, što u poređenju sa rezultatima uzoraka sa područja Kikinde i Novog Sada daje statistički značajnu razliku na nivou $p<0,01$ za uzorke sa područja Novog Sada i na nivou $p<0,001$ za uzorke sa područja Kikinde [14,314].

Prema preporukama Centra za kontrolu obolenja SAD (1978.god.) smatraju se povišenim koncentracijama olova u krvi pupčane vrpce vrednosti iznad 0,25 $\mu\text{g/ml}$ [24,11]. Rezultati ispitivanja u Kikindi pokazuju da je u 50,0% uzoraka koncentracija olova bila iznad preporučenih vrednosti, a u Novom Sadu ni jedna dobijena vrednost koncentracije olova nije prelazila preporučenu vrednost.

Slika 60.

Prosečne vrednosti OLOVA u krvi pupčanika u odnosu na grad i pušačku naviku



Koncentracije olova u plodovoj vodi porodilja iz Kikinde su se kretale od 0,033 $\mu\text{g/ml}$ do 0,467 $\mu\text{g/ml}$, sa srednjom vrednošću od $0,223 \pm 0,119$ $\mu\text{g/ml}$. Vrednosti koncentracije olova u uzorcima plodove vode kod porodilja iz Novog Sada su se kretale od 0,059 $\mu\text{g/ml}$ do 0,365 $\mu\text{g/ml}$, sa srednjom vrednošću od $0,230 \pm 0,080$ $\mu\text{g/ml}$. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije olova kod istih je iznosila 0,259 $\mu\text{g/ml}$. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%), srednja vrednost koncentracije olova u plodovoj vodi je iznosila 0,177 $\mu\text{g/ml}$, što je za 29,4% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija olova u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 0,241 $\mu\text{g/ml}$. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije olova u plodovoj vodi istih je iznosila 0,227 $\mu\text{g/ml}$, što je za 5,8% niže od vrednosti za porodilje pušače.

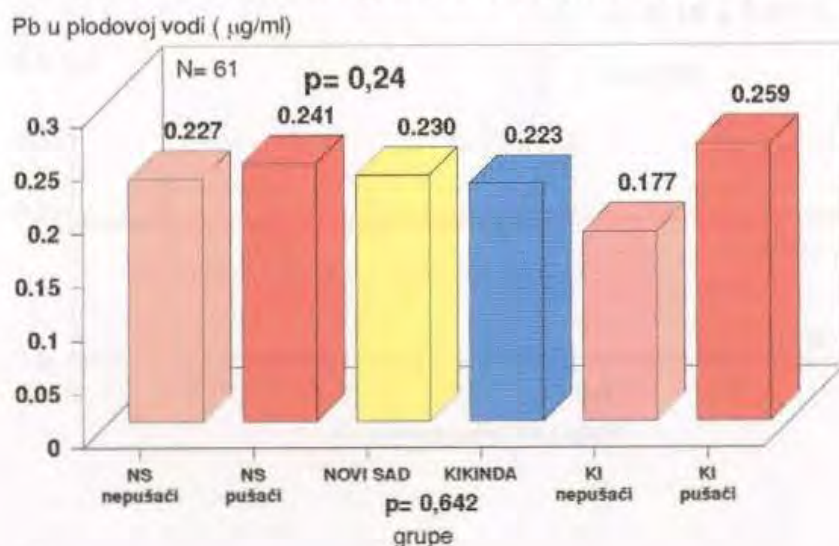
S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da su se prosečne vrednosti uzoraka iz Kikinde kretale u opsegu od 0,176 do 0,270, a kod uzoraka iz Novog Sada ove vrednosti su bile u opsegu od 0,192 do 0,269. Prosečna vrednost uzoraka sa oba područja iznosila je $0,226 \pm 0,104$, a s verovatnoćom sigurnosti može se reći da se ona kretala u opsegu 0,195-0,257. Analizom distribucije dobijenih rezultata može se ustanoviti da su C50 i prosečna vrednost približno iste za uzorke iz Novog Sada, a preko 60% uzoraka iz Kikinde ima vrednost nižu od prosečne, što ukazuje na neujednačenu distribuciju vrednosti između minimuma i maksimuma.

Na slici 61 su prikazani rezultati anova analize prosečnih vrednosti koncentracije olova u plodovoj vodi porodilja u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-

nepušači, KI-pušači) pri čemu je dobijena razlika koja nije statistički značajna ($p=0,24$). Razlika srednjih vrednosti olova u odnosu na gradove nije statistički značajna na nivou $p=0,642$, a i razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja nije takođe statistički značajna ($p=0,17$). Uočeno je da je prosečna vrednost koncentracije olova u plodovoj vodi uzoraka iz Kikinde za 3% niža u odnosu na prosečnu vrednost uzoraka iz Novog Sada.

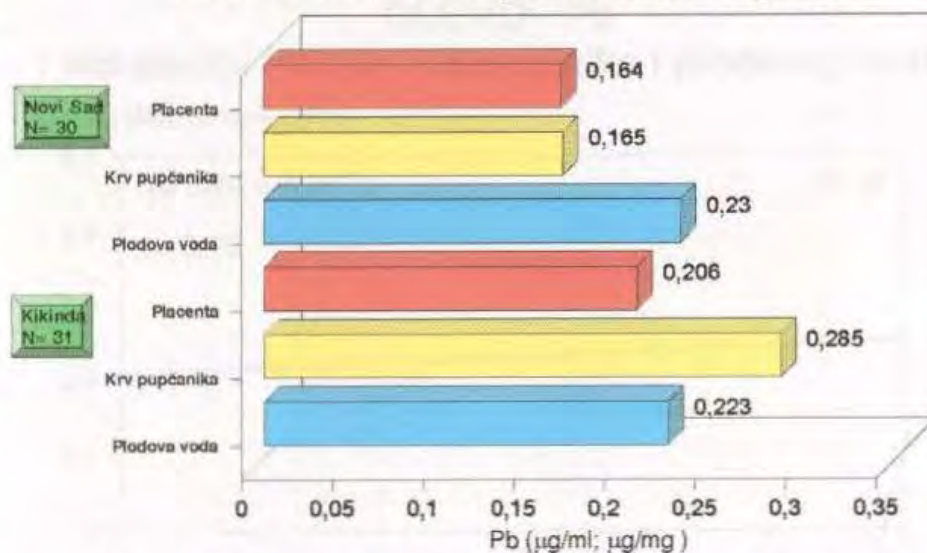
Slika 61.

Prosečne vrednosti OLOVA u plodovoj vodi u odnosu na grad i pušačku naviku



Slika 62.

Prosečne vrednosti OLOVA u odnosu na medijum analize i grad



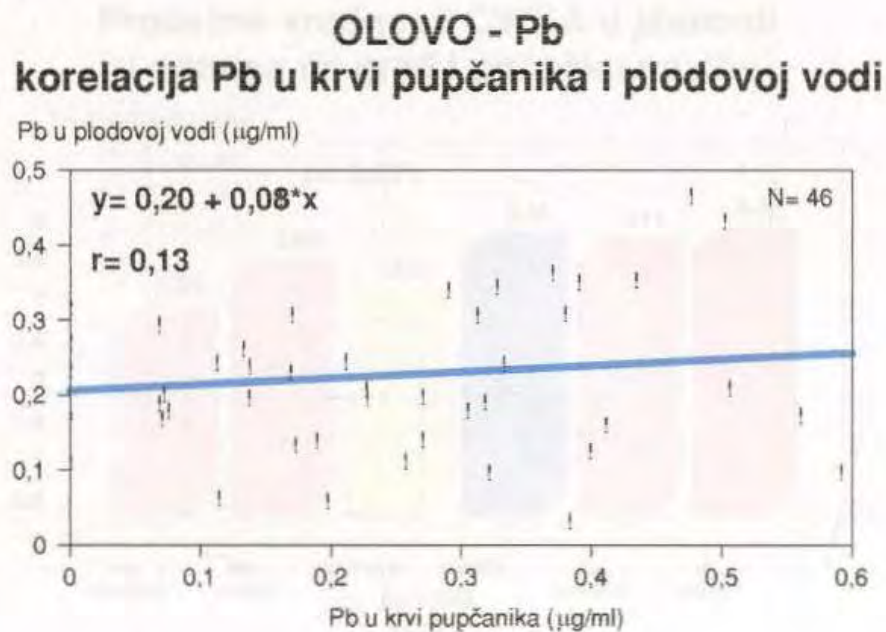
Na slici 62 su upoređene srednje vrednosti koncentracije olova u humanim medijumima u odnosu na medijum analize i grad. Na osnovu dobijenih srednjih vrednosti koncentracije olova zapaža se da su vrednosti olova u placenti i u krvi pupčane vrpce znatno veće u uzorcima sa područja Kikinde u odnosu na Novi Sad, što je i statistički značajna razlika.

Kakva je korelacija vrednosti olova među medijumima prikazano je na slikama 63, 64 i 65. Na osnovu koeficijenta korelacije vidi se da ne postoji statistički značajna korelacija među analiziranim vrednostima.

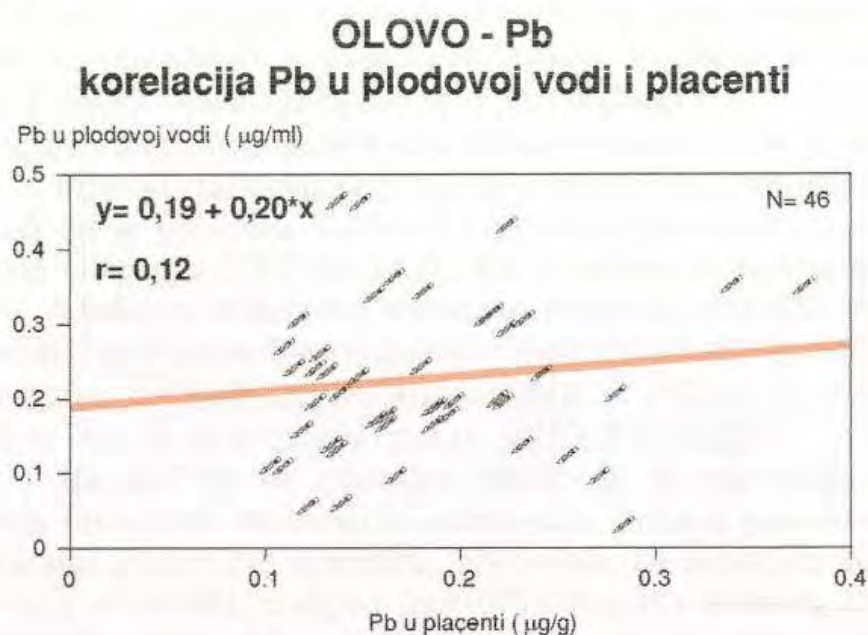
Slika 63.



Slika 64.



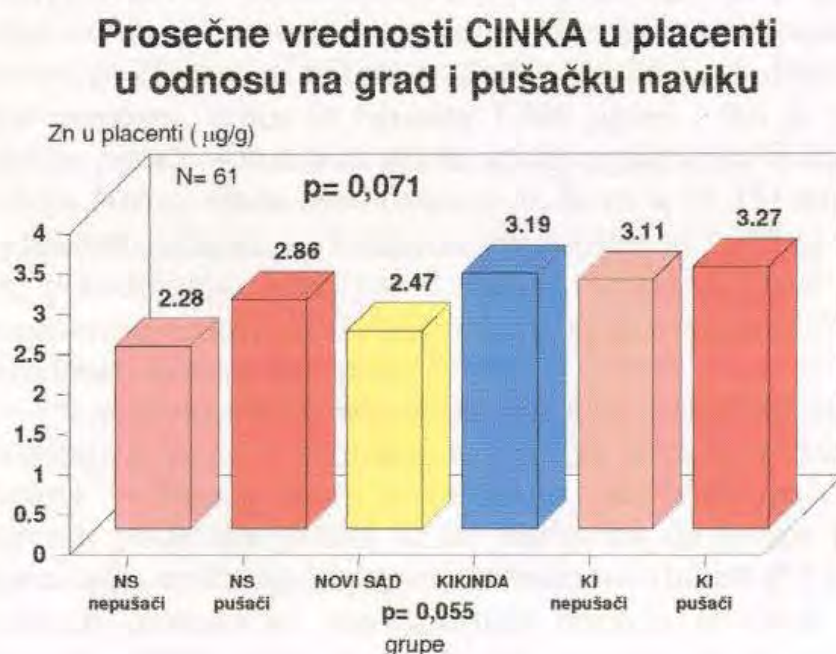
Slika 65.



5.6.3. REZULTATI SADRŽAJA CINKA

Vrednosti koncentracije cinka u placentama porodilja sa područja Kikinde su se kretale od 1,458 do 6,452 $\mu\text{g/g}$, sa srednjom vrednošću $3,199 \pm 1,178 \mu\text{g/g}$. Vrednosti koncentracije cinka u placentama porodilja sa područja Novog Sada su se kretale od 0,918 $\mu\text{g/g}$ do 5,412 $\mu\text{g/g}$, sa srednjom vrednošću od $2,472 \pm 1,206 \mu\text{g/g}$.

Slika 66.



Od ukupnog broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije cinka kod istih je iznosila 3,274 $\mu\text{g/g}$. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%), srednja vrednost koncentracija cinka u placenti je iznosila 3,107 $\mu\text{g/g}$, što je

za 4,9% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija cinka u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 2,864 $\mu\text{g/g}$. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije cinka u placenti istih je iznosila 2,277 $\mu\text{g/g}$, što je za 20,2 % niže od vrednosti za porodilje pušače. S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se prosečna vrednost koncentracije cinka u uzorcima placenti iz Kikinde kretala u opsegu 2,767 do 3,631, a u uzorcima iz Novog Sada u opsegu od 2,022 do 2,923. Analizom izmerenih vrednosti može se zaključiti da preko 50% uzoraka ima vrednost ispod prosečne vrednosti (tabele P-5 i P-6). Prosečna vrednost svih ispitivanih uzoraka sa oba područja iznosila je $2,842 \pm 1,237$, a s verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se kretala u opsegu od 2,525 do 3,159.

Na slici 66 su prikazane vrednosti koncentracije cinka u placenti. Anova analiza prosečnih vrednosti koncentracije cinka u placentama porodilja u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-nepušači, KI-pušači) pokazuje razliku koja nije statistički značajna ($p=0,071$). Razlika srednjih vrednosti cinka u odnosu na gradove je na granici statističke značajnosti na nivou $p=0,055$, dok razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja nije statistički značajna, na nivou ($p=0,24$). Bitno je napomenuti da je prosečna vrednost koncentracije cinka u uzorcima placenti iz Novog Sada niža za 22% od prosečne vrednosti u uzorcima iz Kikinde.

Utvrđene vrednosti koncentracije cinka u krvi pupčanika novorođenčadi iz porodilišta u Kikindi su se kretale od 0,398 $\mu\text{g/ml}$ do 0,4225 $\mu\text{g/ml}$, sa srednjom vrednošću $1,498 \pm 0,700$ $\mu\text{g/ml}$, dok su se koncentracije cinka u krvi pupčanika novorođenčadi sa klinike u Novom Sadu kretale od 0,995 $\mu\text{g/ml}$ do 2,943 $\mu\text{g/ml}$, sa srednjom vrednošću $1,714 \pm 0,463$ $\mu\text{g/ml}$. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije cinka kod istih je iznosila 1,626 $\mu\text{g/ml}$. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%) , srednja vrednost koncentracija cinka u krvi pupčane vrpce je iznosila 1,340 $\mu\text{g/ml}$, što je za 17,2% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija cinka u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 1,723 $\mu\text{g/ml}$. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije cinka u krvi pupčanika istih je iznosila 1,709 $\mu\text{g/ml}$, što je za 0,6% niže od vrednosti za porodilje pušače.

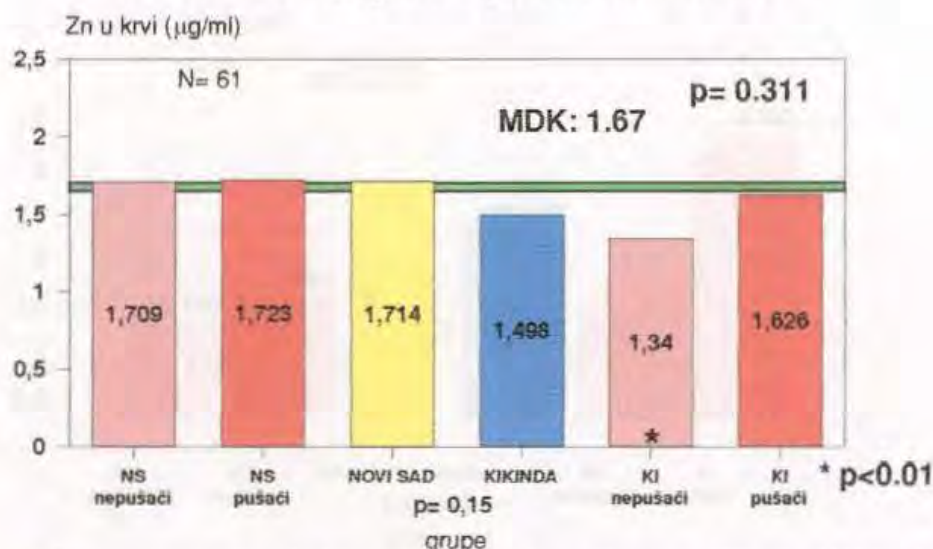
S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se prosečna vrednost koncentracije cinka u uzorcima iz Kikinde kretala u intervalu od 1,241 do 1,754, a u uzorcima iz Novog Sada u intervalu od 1,534 do 1,894. Analizom distribucije izmerenih podataka dolazi se do zaključka da preko 60% uzoraka ima vrednosti koncentracije cinka ispod prosečne vrednosti (tabele P-5 i P-6). Prosečna vrednost svih ispitivanih uzoraka sa oba područja iznosila je $1,600 \pm 0,604$, a s verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se kretala u opsegu od 1,443 do 1,758.

Na slici 67 su prikazane prosečne vrednosti cinka u krvi pupčanika u odnosu na grupe prema gradu i pušačkoj navici. Anova analiza prosečnih vrednosti u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-nepušači, KI-pušači) pokazuje razliku koja nije statistički značajna ($p=0,31$).

Razlika srednjih vrednosti cinka u odnosu na gradove u celini nije statistički značajna na nivou $p=0,15$, a i razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja nije statistički značajna, na nivou $p=0,87$. Može se istaći da je prosečna vrednost koncentracije cinka u krvi pupčane vrpce uzoraka iz Kikinde za 13% niža u odnosu na prosečnu vrednost uzoraka iz Novog Sada. Ako se ove vrednosti uporede sa vrednošću cinka od 1,090 do 1,67 $\mu\text{g/ml}$, kao oligo elementa koji je dozvoljen u krvi kod odraslih osoba, onda se vidi da vrednosti u Novom Sadu prelaze MDK vrednost, a da se vrednost za nepušače u Kikindi nalazi u sredini opsega i da je statistički značajno niža od MDK.

Slika 67.

Prosečne vrednosti CINKA u krvi pupčanika u odnosu na grad i pušačku naviku



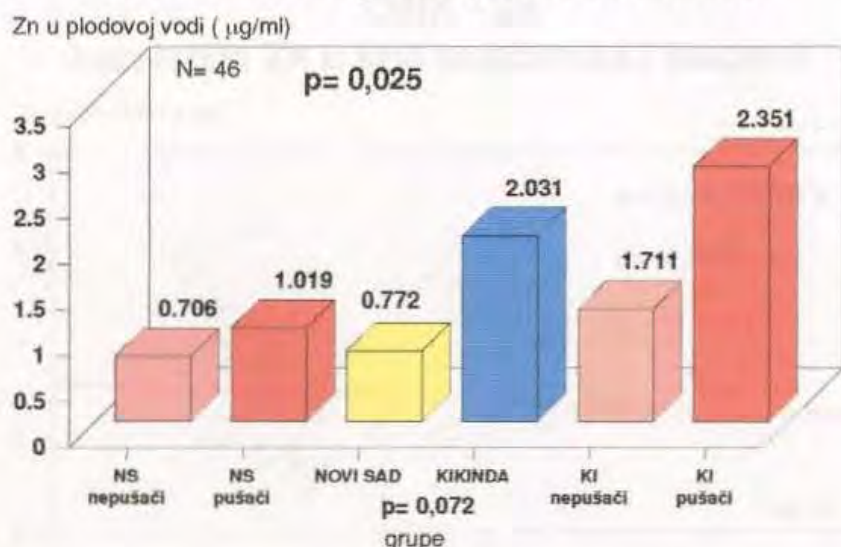
Koncentracije cinka u plodovoj vodi porodilja iz Kikinde su se kretale od 0,192 $\mu\text{g/ml}$ do 9,310 $\mu\text{g/ml}$, sa srednjom vrednošću od $2,031 \pm 2,409$ $\mu\text{g/ml}$. Vrednosti koncentracije cinka u uzorcima plodove vode kod porodilja iz Novog Sada su se kretale od 0,056 $\mu\text{g/ml}$ do 1,409 $\mu\text{g/ml}$, sa srednjom vrednošću od $0,772 \pm 0,454$ $\mu\text{g/ml}$. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka sa područja Kikinde u 54,8% slučajeva porodilje su pušile pre i tokom trudnoće, a srednja vrednost koncentracije cinka kod istih je iznosila 2,351 $\mu\text{g/ml}$. Kod porodilja koje nisu pušile pre, ni tokom trudnoće (45,2%), srednja vrednost koncentracija cinka u plodovoj vodi je iznosila 1,711 $\mu\text{g/g}$, što je za 27,2% niže u odnosu na porodilje pušače. Obradom vrednosti koncentracija cinka u analiziranim uzorcima sa područja Novog Sada ustanovljeno je da su u 33,3% slučajeva porodilje bile pušači pre i tokom trudnoće, sa srednjom vrednošću od 1,019 $\mu\text{g/ml}$. U 66,7% slučajeva radilo se o porodiljama koje pre i tokom trudnoće nisu pušile, a srednja vrednost koncentracije cinka u plodovoj vodi istih je iznosila 0,706 $\mu\text{g/ml}$, što je za 30,3% niže od vrednosti za porodilje pušače.

S verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se prosečna vrednost koncentracije cinka u uzorcima plodove vode iz Kikinde kretala od 1,078 do 2,984, a u uzorcima iz Novog Sada od 0,553 do 0,991. Distribucija izmerenih vrednosti pokazuje da je preko 60% uzoraka iz Kikinde imalo koncentraciju cinka ispod prosečne vrednosti, a kod uzoraka iz Novog Sada samo preko 40% (tabele P-5 i P-6). Prosečna vrednost svih ispitivanih uzoraka sa oba područja iznosila je $1,511 \pm 1,956$, a s verovatnoćom sigurnosti od 95% može se reći da se kretala u opsegu od 0,930 do

2,092. Anova analiza prosečnih vrednosti koncentracije cinka u plodovoj vodi porodilja u četiri tako formirane grupe (NS-nepušači, NS-pušači, KI-nepušači, KI-pušači) pokazuje razliku koja je statistički značajna ($p=0,025$) (grafikon 49). Srednja vrednost cinka u plodovoj vodi u celini je mnogo veća u Kikindi ali nije statistički značajna na nivou $p=0,072$, zbog jako velike standardne devijacije, dok i razlika srednjih vrednosti u odnosu na naviku pušenja nije statistički značajna ($p=0,14$). Treba napomenuti da je prosečna vrednost koncentracije cinka u uzorcima plodove vode iz Novog Sada za 62% niža od prosečne vrednosti koncentracije cinka u uzorcima iz Kikinde.

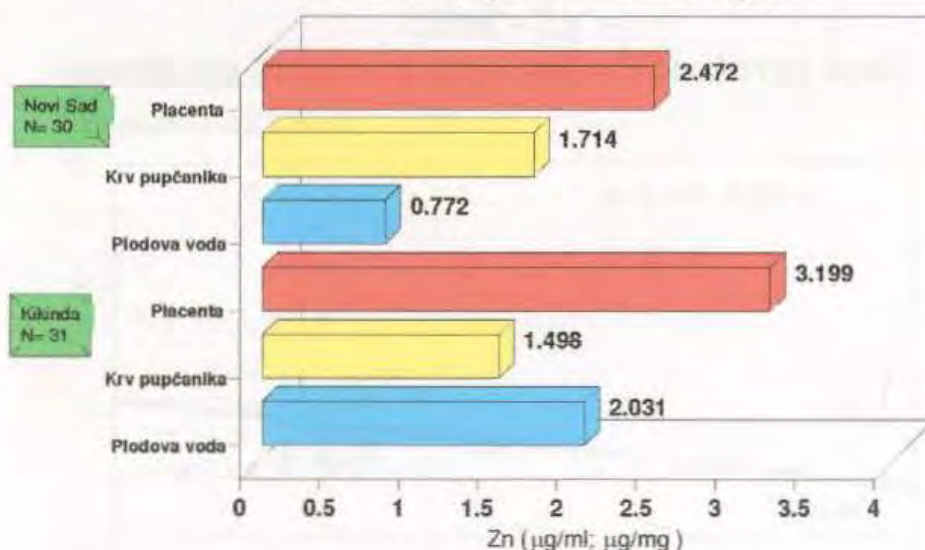
Slika 68.

Prosečne vrednosti CINKA u plodovoj vodi u odnosu na grad i pušačku naviku



Slika 69.

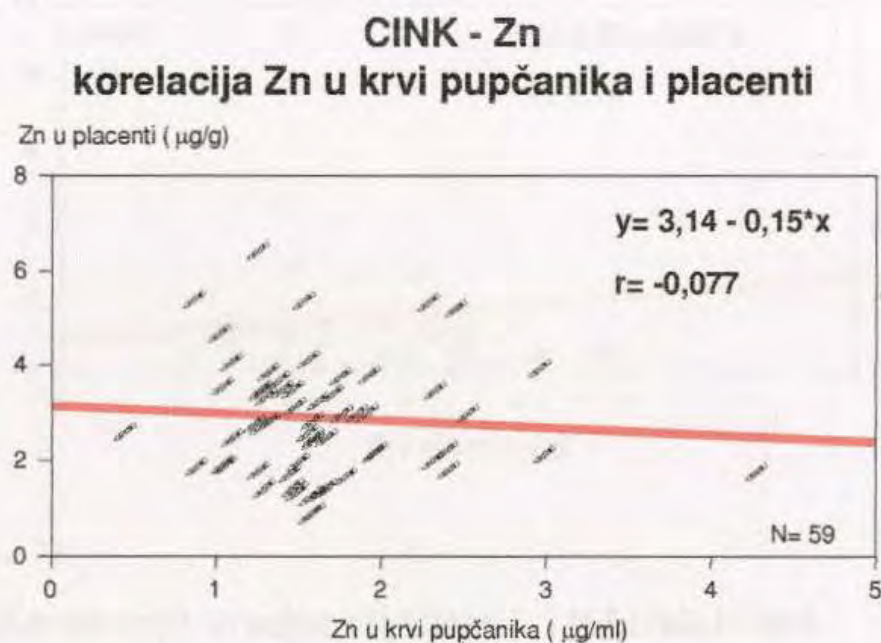
Prosečne vrednosti CINKA u odnosu na medijum analize i grad



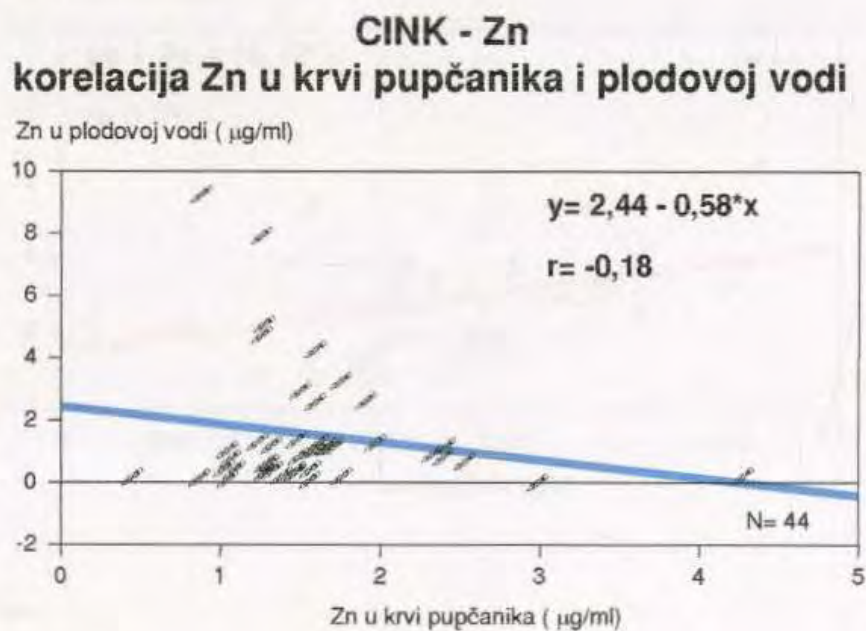
Na slici 69 su upoređene srednje vrednosti koncentracije cinka u humanim medijumima sa područja Kikinde i sa područja Novog Sada. Uočena je obrnuta zavisnost vrednosti koncentracija kadmijuma i cinka u sva tri medijuma, tako da tamo

gde je veća koncentracija cinka niža je koncentracija kadmijuma. Međutim uočena je i obrnuta zavisnost na relaciji placenta - krv pupčanika novorođenčadi i plodova voda. Kod uzoraka sa područja Kikinde kadmijum je u placenti niži a cink je viši u odnosu na uzorke iz Novog Sada, dok je kadmijum u krvi pupčane vrpce u Kikindi viši a cink niži u odnosu na uzorke iz Novog Sada. Kadmijum u plodovoj vodi u uzorcima iz Kikinde je niži, a cink viši u odnosu na uzorke iz Novog Sada. Na osnovu ovog se može zaključiti da postoji metabolički antagonizam između kadmijuma i cinka, a onda i antitoksični efekat kadmijuma u odnosu na cink. U kakvoj korelaciji stoje vrednosti koncentracije cinka u odnosu na medijum prikazano je na slikama 70, 71 i 72. Koeficijenti linearne korelacije pokazuju da ne postoji statistički značajna korelacija medju analiziranim vrednostima.

Slika 70.

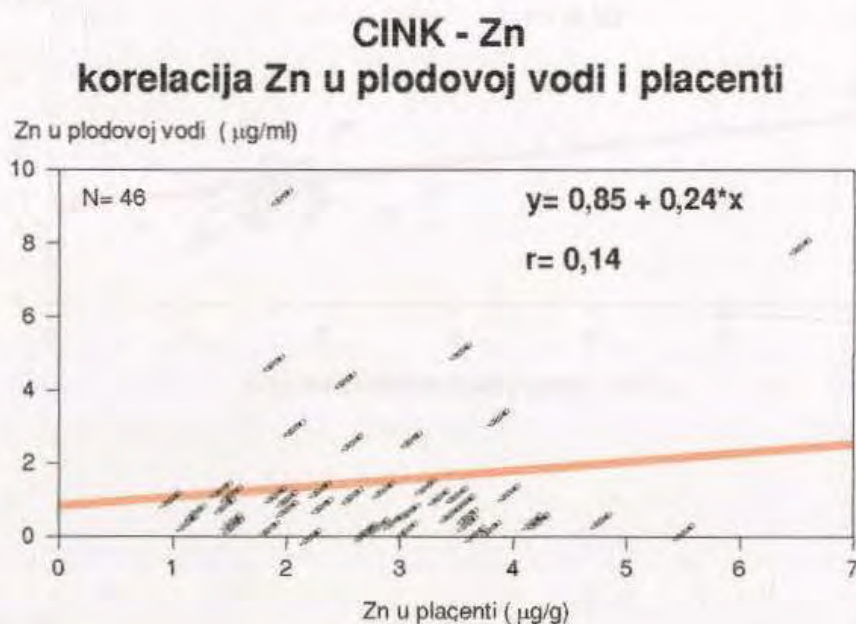


Slika 71.



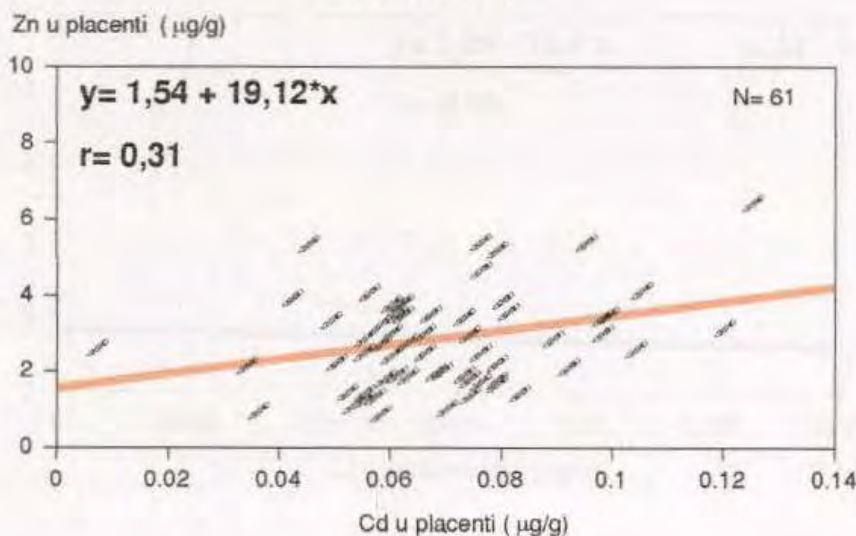
Komparacijom vrednosti koncentracija kadmijuma i cinka u humanim medijumima i međusobnim poređenjem istih zaključuje se da su oni u korelaciji u placenti (slika 73), što se vidi na osnovu koeficijenta korelacije. Za 95% stepen sigurnosti granična vrednost za koeficijent linearne korelacije iznosi 0,25, što potvrđuje da cink i kadmijum u placenti stoje u korelaciji, a da nisu u korelaciji u krvi pupčane vrpce i plodovoj vodi (slika 74 i 75).

Slika 72.



Slika 73.

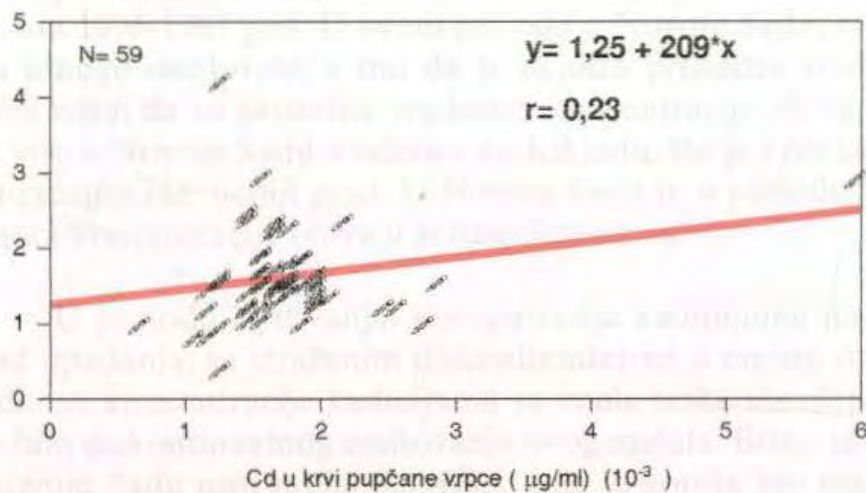
Korelacija vrednosti CINKA i KADMIJUMA u placenti



Slika 74.

Korelacija vrednosti CINKA i KADMIJUMA u krvi pupčane vrpce

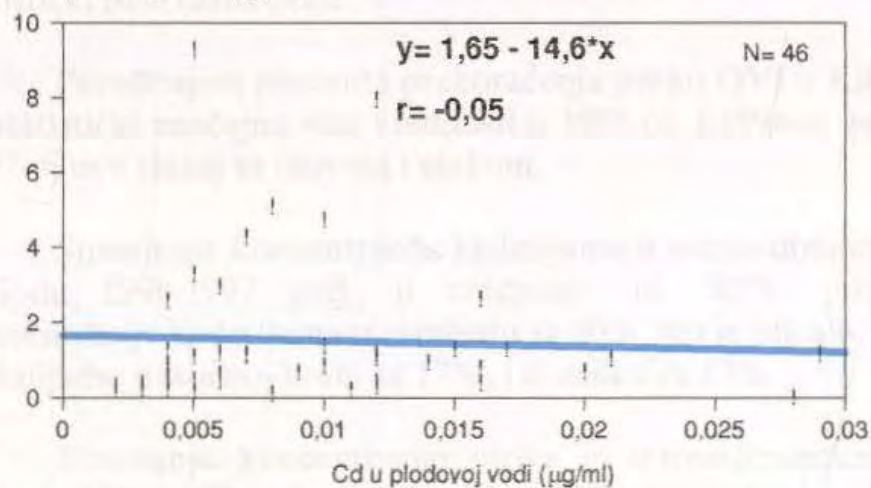
Zn u krvi pupčane vrpce ($\mu\text{g/ml}$)



Slika 75.

Korelacija vrednosti CINKA i KADMIJUMA u plodovoj vodi

Zn u plodovoj vodi ($\mu\text{g/ml}$)



6. DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA

Na osnovu rezultata istraživanja koncentracije teških metala u aerosedimentima, u periodu 1995-1997 godine uočeno je da je koncentracija olova u aerosedimentima na području teritorije Kikinde imala tendenciju porasta što je bilo naročito izraženo u periodu 1996-1997 god. U ovom periodu u Novom Sadu, vrednosti koncentracije olova nisu mnogo oscilovale, s tim da je najniža prosečna vrednost bila u 1996-oj godini. Treba istaći da su prosečne vrednosti koncentracije olova u celom periodu ispitivanja bile više u Novom Sadu u odnosu na Kikindu, što je i očekivano jer je Novi Sad daleko saobraćajno razvijeniji grad. U Novom Sadu je u periodu 1996-1997 god. uočen trend porasta koncentracije olova u aerosedimentima.

U periodu ispitivanja, koncentracije kadmijuma na području Kikinde su imale trend opadanja, sa izraženim diskontinuitetom u emisiji ovog metala. U Novom Sadu vrednosti koncentracije kadmijuma su imale niske standardne devijacije, što znači da nije bilo diskontinualnog emitovanja ovog metala. Bitno je istaći da prosečne vrednosti u Novom Sadu nisu prelazile MDK, i da je uopšte bio mali procenat vrednosti preko GVI, dok je u Kikindi približno od 40-50 % uzoraka prelazilo GVI.

Koncentracije cinka, na području Kikinde u ispitivanom periodu su bile u trendu opadanja, sa visokim standardnim devijacijama što ukazuje na diskontinuitet u emisiji ovog teškog metala, isto kao i kadmijuma, dok su na području Novog Sada ove koncentracije bile u porastu u 1997-oj godini.

Kad su u pitanju razlike u koncentracijama teških metala u odnosu na grad (Kikinda: Novi Sad) uočena je statistički značajna razlika za sva tri metala i u 1995-oj i u 1996-oj godini, dok se u 1997-oj godini vrednosti koncentracija za olovo i cink statistički nisu razlikovale.

Poređenjem procenta prekoračenja preko GVI u Kikindi u odnosu na Novi Sad su statistički značajno više vrednosti u 1995-oj i 1996-oj za cink i kadmijum, dok je u 1997-oj ovo slučaj sa olovom i cinkom.

Smanjenje koncentracije kadmijuma u aerosedimentima sa područja Kikinde u periodu 1996-1997 god., u vrednosti od 93%, prouzrokovalo je smanjenje koncentracije kadmijuma u zemljištu za 30%, što je uticalo na smanjenje koncentracije kadmijuma u stočnoj hrani za 17%, i u mleku za 13%.

Povećanje koncentracije olova u aerosedimentima sa područja Kikinde u periodu 1996-1997 god. u vrednosti od 87% uticalo je na povećanje koncentracije olova u zemljištu za 25%. U ovom periodu povećanje koncentracije olova u stočnoj hrani bilo je 4,8%, a u mleku 11%.

Smanjenje koncentracije cinka u aerosedimentima sa područja Kikinde u periodu 1996-1997 god. u vrednosti od 58% prouzrokovalo je smanjenje cinka u zemljištu za 30%, u stočnoj hrani za 17%, i u mleku za 17%.

Bez obzira na biogenost zemljišta, analize rezultata koncentracije teških metala u lancu aerosedimenti-zemlja-stočna hrana-mleko pokazuju da aerosedimenti direktno utiču na koncentraciju teških metala u zemljištu. Preko zemljišta vidi se njihov direktan uticaj na lanac ishrane na osnovu trendova rasta ili pada koncentracija u lancu zemlja-stočna hrana-mleko. Procenti smanjenja, odnosno povećanja u ovom lancu, za kadmijum i cink su slični ali postoje razlike za olovo na putu stočna hrana-mleko.

U odnosu na procenat smanjenja koncentracije kadmijuma i cinka u aerosedimentima, manji je procenat smanjenja u zemljištu. Mobilnost i usvajanje kadmijuma i cinka je intenzivnije u suvim i oksidacionim uslovima, nižoj pH vrednosti zemljišta i nedostatku alkalnih i zemnoalkalnih elemenata, naročito magnezijuma i kalcijuma, što je verovatno uticalo da procenti smanjenja kadmijuma i cinka u zemljištu i stočnoj hrani ne prate procenat smanjenja u aerosedimentima. Procenat smanjenja ova oba metala u stočnoj hrani prati i procenat smanjenja u mleku.

Nizak procenat povećanja olova u stočnoj hrani u odnosu na procenat povećanja u aerosedimentima i zemljištu je verovatno posledica smanjenja mobilnosti i usvajanja olova u suvim i oksidacionim uslovima, nižoj pH vrednosti zemljišta i nedostatku alkalnih i zemnoalkalnih elemenata, a i postojanju Pb^{2+} soli. Veći procenat usvajanja na putu stočna hrana-mleko u odnosu na procenat usvajanja na putu zemlja-stočna hrana je kisela sredina u želucu, jer je ekstrakcija olova, a pogotovu olovne prašine jako dobra (80-95%) u HCl-u na pH želudačne tečnosti. Ishrana siromašna Ca pospešuje apsorpciju olova, što je verovatno, jer se poklapa i sa usvajanjima kod kadmijuma i cinka.

Pošto su kod krava mlečne žlezde fiziološki najaktivniji deo to se inputi i outputi teških metala u njihovom organizmu jasno odražavaju preko koncentracije u mleku. Procenat smanjenja kadmijuma i cinka, a povećanja koncentracije olova u mleku u odnosu na procenat smanjenja, odnosno povećanja koncentracije u stočnoj hrani pored nedostatka pojedinih elemenata u silaži (kalcijum, magnezijum, Fe) je i posledica metabolizma jer se olovo u organizmu intenzivnije usvaja, a deo mehanizma pri intoksikaciji kadmijuma predstavlja metabolički antagonizam između kadmijuma i cinka.

Analizom prosečnih vrednosti uočeno je da su prosečne vrednosti kadmijuma u periodu 1996-1997 god. opadale izuzev vode za navodnjavanje gde postoji diskontinualno zagađenje. Koncentracije olova su rasle u svim medijumima u periodu 1996-1997 god. izuzev vode za navodnjavanje gde je opet bilo diskontinualno zagađenje. Kod cinka su u svim medijumima prosečne vrednosti bile veće u 1996-oj godini, u odnosu na 1997-u godinu. Pošto kanali za navodnjavanje služe i kao recipijenti otpadnih voda, razlog za pojavu ovih diskontinualnih zagađenja se verovatno krije u tome. Trendovi rasta ili opadanja prosečnih vrednosti koncentracija teških metala kroz medijumime prate trendove rasta ili pada prosečnih vrednosti koncentracija u aerosedimentima što navodi na zaključak da teški metali u aerosedimentima imaju direktan uticaj na koncentracije teških metala u ispitivanim medijumima.

Analiza kvaliteta uzoraka na osnovu maksimalno dozvoljenih koncentracija u ispitivanim medijumima, je dovela do zaključka da kod neispravnosti uzoraka određivanih preko koncentracije kadmijuma u obe godine analize prednjače aerosedimenti, zatim mleko i žito, a kod uzoraka zemljišta nema vrednosti iznad MDK. Poređenjem procenta smanjenja u lancu zemlja-biljke-mleko vidi se da taj trend smanjenja u zemljištu prati trend smanjenja i u druga dva medijuma, što navodi na sumnju da ako su zagađeni drugi medijumi iznad MDK onda bi trebalo izvršiti korekciju MDK vrednosti kadmijuma u zemljištu da bi se preko lanca ishrane zaštitio čovek.

Procenat neispravnosti uzoraka određen preko MDK olova u ispitivanim medijumima najveći je kod uzoraka žita. Može se pretpostaviti da je ovo posledica nedostatka fosfora, kalcijuma i magnezijuma u zemljištu. Tolerantnost prema olovu kod biljaka je jako povezana sa koncentracijom fosfora u zemljištu. Intenzivno usvajanje olova sve do ploda žitarica dešava se na zemljištima gde je olovo u zemljištu prisutno u vidu organskih jedinjenja (olovo-tetra-metil i olovo-tetra-etil) koja su veoma mobilna u biljkama, pa se često nakupljaju i u reproduktivnim organima i u zemljištima bogatim sumporom. Koncentraciju olova u vodi za navodnjavanje ne bi trebalo vezivati za lanac ishrane koji potiče od aerosedimenata pa preko zemlje ide do mleka. Diskontinualno zagađene vode za navodnjavanje potiče od otpadnih voda jer su kanali za navodnjavanje recipijenti otpadnih voda. Koncentracije olova u vodi za piće zavise od kvaliteta materijala za vodovodne instalacije. Poznato je da se smanjenjem tvrdoće vode povećava i procenat usvajanja olova iz cevnog materijala, pa voda za piće u Kikindi koja ima tvrdoću 1,7 °dH, nije pogodna za distribuciju kroz cevi gde je prisutan olovni materijal.

Procenat neispravnosti uzoraka mleka određivan preko MDK za olovo je dosta izražen u odnosu na ostale medijume. Visoke koncentracije olova u mleku su posledica lakog usvajanja iz kisele sredine kao što je silaža, a i pH vrednost želudačnog soka je u izrazito kiselom području.

Po procentu neispravnosti uzoraka određivanom preko MDK za cink ističu se aerosedimenti i zemljište, kojem čak pretila velika kontaminacija cinkom. Zbog visokih koncentracija cinka u zemljištu, a niskih u stočnoj hrani pretpostavlja se da neki elementi (npr. mangan i bikarbonati koji se nalaze u zemljištu) inhibiraju reakcije usvajanja cinka od strane biljaka.

Analizom ukupnog procenta neispravnih uzoraka svrstanih po vrsti metala u analiziranom periodu, najveći broj neispravnih uzoraka potiče od kontaminacije olovom, i tu se ističu žito, mleko, voda za navodnjavanje i voda za piće.

Na osnovu ukupnog procenta neispravnih uzoraka određenog preko koncentracije kadmijuma dominiraju aerosedimenti, a kad je u pitanju cink dominiraju uzorci zemljišta pa tek onda aerosedimenti.

Kad se od ovih svih analiza napravi jedan mozaik onda se dolazi do zaključka da aerosedimenti diktiraju nivo teških metala u zemljištu, a sastav i osobine zemljišta diktiraju nivo daljeg prenošenja u lanacu ishrane, preko stočne hrane do mleka.

Rezultati ispitivanja koncentracije teških metala u krvi pupčane vrpce, placenti i plodove vode pokazuju kakav je njihov transport od majke do fetusa i kakav je uticaj lokaliteta i pušenja na nivo koncentracije. Razlika srednjih vrednosti koncentracije kadmijuma u placentama sa oba područja je statistički značajna u korist Novog Sada. Poređenjem vrednosti koncentracije kadmijuma za pušače i nepušače na području Novog Sada i Kikinde dobijena je razlika na granici statističke značajnosti. Bez obzira što je ta razlika na granici statističke značajnosti bitno je konstatovati da se i na ovako malom broju uzoraka ta razlika konstatuje. Prosečne vrednosti koncentracije kadmijuma u krvi pupčanika su veće u uzorcima sa područja Kikinde, ali razlika nije statistički značajna. Prosečne vrednosti koncentracije kadmijuma u plodovoj vodi su veće u uzorcima iz Novog Sada što je i statistički značajno. Analizom dobijenih vrednosti se vidi da postoji uticaj lokaliteta i uticaj pušenja na nivo koncentracije kadmijuma u humanim medijumima.

Vrednosti koncentracije kadmijuma u uzorcima placenti i u uzorcima krvi pupčane vrpce i u Novom Sadu i u Kikindi potvrđuju literaturne podatke da je placenta biološka barijera za transport kadmijuma od majke do fetusa.

Uočeno je da su veće prosečne vrednosti koncentracije kadmijuma u uzorcima placenti sa područja Novog Sada, a da su prosečne vrednosti u krvi pupčane vrpce veće u uzorcima sa područja Kikinde. Iz tih razloga urađena je korelacija između kadmijuma i cinka u ispitivanim medijumima. Ustanovljeno je da kadmijum i cink u uzorcima placenti stoje u korelaciji. Ovo je potvrda da između kadmijuma i cinka postoji metabolički antagonizam na nivou tkiva i da prema tome cink ima antitoksični efekat u odnosu na kadmijum.

Analizom vrednosti koncentracije cinka u uzorcima placenti došlo se do zaključka da su vrednosti u uzorcima sa područja Kikinde veće u odnosu na vrednosti u uzorcima sa područja Novog Sada, što je i statistički značajno. Razlika četiri formirane grupe pušača i nepušača sa područja Novog Sada i Kikinde nije statistički značajna kad su u pitanju uzorci placenti.

Prosečne vrednosti cinka u krvi pupčanika su veće u uzorcima iz Novog Sada u odnosu na uzorke sa područja Kikinde, ali bez statističke značajnosti. Razlike vrednosti koncentracija cinka u krvi pupčanika pri podeli na četiri grupe pušača i nepušača sa područja Kikinde i Novog Sada nema statističku značajnost. Razlike prosečnih vrednosti koncentracija cinka u plodovoj vodi u odnosu na područja su statistički značajne u korist Kikinde.

Nakon analize prosečnih vrednosti kadmijuma i cinka u svim medijumima uočava se jedan obrnut odnos između cinka i kadmijuma. Tamo gde su veće vrednosti kadmijuma niže su vrednosti cinka i obrnuto. Treba istaći da su u uzorcima placenti iz Kikinde u odnosu na Novi Sad veće vrednosti cinka, a manje vrednosti kadmijuma, dok su u krvi pupčane vrpce veće vrednosti kadmijuma a manje vrednosti cinka. Ovo je još jedna potvrda da postoji metabolički antagonizam između kadmijuma i cinka na nivou tkiva i da tamo gde je vezan cink u placenti kadmijum se zadržava jednim delom do nekog nivoa i onda prolazi u krv pupčane vrpce što je slučaj u Kikindi. U Novom

Sadu kadmijum se nagomilava u placentama jer je manje cinka i manje ga prolazi u krv pupčanika. Da se pretpostavi da i kod porodilja u Kikindi ima više cinka u krvi, a i mora se istaći da je i u vazduhu statistički značajno veća vrednost u Kikindi. U plodovoj vodi u Novom Sadu ima više cinka u odnosu na Kikindu, što je i potvrda za napred navedene činjenice pošto se zna da je plodova voda transudat majčine plazme.

Prosečne vrednosti koncentracije olova dobijene ispitivanjima placenti porodilja sa područja Kikinde i Novog Sada pokazuju statistički značajnu razliku u korist Kikinde. Isti je slučaj i sa prosečnim vrednostima koncentracije olova u krvi pupčane vrpce. Neznatno veće prosečne vrednosti koncentracije kadmijuma u uzorcima plodove vode u Novom Sadu, ne pokazuju statističku značajnost. Rezultati ispitivanja pokazuju da podela uzoraka u četiri formirane grupe pušača i nepušača sa područja Kikinde i Novog Sada pokazuje razliku koja je statistički značajna kad su u pitanju uzorci placenti i krvi pupčane vrpce. Znači da postoje razlike kako u zavisnosti od lokaliteta, tako i od pušenja. Pošto su koncentracije olova u aerosedimentima na području Kikinde niže u odnosu na koncentracije sa područja Novog Sada, a kod uzoraka humanog materijala je obrnuto, onda nam ovo ukazuje da na području Kikinde postoje i drugi izvori zagađenja olovom, koji imaju značajan uticaj na povećanu koncentraciju olova u humanom materijalu.

Razlika u prosečnim vrednostima na putu placenta-krv pupčanika i u Kikindi i u Novom Sadu je pokazala da placenta nije efektivna biološka barijera za transport olova od majke do fetusa.

Rezultati ispitivanja pokazuju da razlike u koncentracijama sva tri metala zavise kako od lokaliteta tako i od pušenja pa bi prema tome trebalo na te faktore obratiti pažnju u cilju podizanja nivoa zdravstvenog stanja novorođenčadi, kao najosetljivijih kategorija populacije.

Činjenica je da su aerosedimenti medijum koji ima diktirajuću ulogu kad su u pitanju zagađenja kadmijumom i cinkom, pa je na širem području Kikinde potrebno praćenje imisije i emisije svakog emitera posebno uz detaljnu analizu ruže vetrova.

Pošto su medijumi, žita, vode za piće i mleko, koji imaju značaj u životu ljudi, kontaminirani olovom, izvore zagađenja ove vrste trebalo bi što pre otkriti i sanirati. Zbog dominantne uloge žitarica i mleka u lancu ishrane, trebalo bi odrediti sastav zemljišta i dodati potrebne elemente koji smanjuju transport i usvajanje olova od strane biljaka. U ovim slučajevima se nameće i potreba za tretiranjem stočne hrane sa aditivima koji imaju antitoksični efekat u odnosu na olovo (npr. magnezijum). Pored ovih navedenih mera rešenjem problema kvaliteta cevi za transport pijaće vode, i detaljnom kontrolom otpadnih voda koje se ispuštaju u kanale za navodnjavanje zatvorio bi se put sanacije zagađenja olovom.

7. ZAKLJUČAK

Statističkom obradom dobijenih rezultata u toku dvogodišnjeg perioda istraživanja na području Kikinde i na području Novog Sada može se zaključiti da:

- ◆ Kad su u pitanju zagađenja kadmijumom i cinkom, na području Kikinde sa okolinom aerosedimenti su medijum koji ima diktirajuću ulogu.
- ◆ U celom periodu istraživanja i kadmijum i cink su pokazivali diskontinualnu emisiju, što znači da se oni ne emituju samo u kontinualnim procesima proizvodnje. Ovakav trend emitovanja cinka zapažen je samo u Novom Sadu. Iz tih razloga potrebno je praćenje i emisije i emisije, na širem području, sa obaveznom analizom ruže vetrova.
- ◆ Koncentracija teških metala u zemljištu i njihov transport u lancu zemlja-biljke-mleko ukazuje na postojanje uslova za intenzivno usvajanje i transport teških metala kroz ove medijume. Ovo predstavlja ozbiljan signal za potrebom određivanja kvaliteta zemljišta i poboljšanja njegovog sastava, a i potrebu dodavanja pojedinih aditiva stočnoj hrani.
- ◆ Imamo izraženu kontaminaciju olovom kod voda za navodnjavanje i voda za piće. Neregulisani kvalitet, nekontrolisana frekvencija ispuštanja otpadnih voda, i nedovoljno razblaživanje kanalske vode vodom iz Tise su uzroci kontaminacije kod voda za navodnjavanje.
- ◆ Prisustvo olovnog materijala u cevima za distribuciju vode za piće direktno utiče na koncentraciju olova u vodi. Za ovu kontaminaciju se može tvrditi da je nastala usled distribucije vode iz razloga što olovo nije povećano u sirovoj vodi, a Kikinda nema tretman vode za piće, da bi se na nekom drugom mestu voda kontaminirala.
- ◆ Veliki broj neispravnih uzoraka žita zbog kontaminacije olovom i nakupljanja olova u reproduktivnim organima žitarica u direktnoj su zavisnosti sa kvalitetom zemljišta i oblikom olovnih jedinjenja u njima.
- ◆ Povećane koncentracije olova i kadmijuma u mleku, verovatno su nastale usled nedostatka nekih elemenata u stočnoj hrani, koji bi sprečili intenzivno usvajanje olova (npr. magnezijum) i niske pH vrednosti sredine na putu stočna hrana-mleko.

Na osnovu koncentracija teških metala u uzorcima placenti, krvi pupčane vrpce i plodovim vodama može se zaključiti da:

- ❖ Postoji uticaj životne sredine na ljudski organizam.
- ❖ Uzorci placenti iz Kikinde u odnosu na uzorke iz Novog Sada imaju manje koncentracije kadmijuma, veće koncentracije olova i veće koncentracije cinka.
- ❖ Uzorci krvi iz pupčane vrpce iz Kikinde u odnosu na uzorke iz Novog Sada imaju veće koncentracije kadmijuma, veće koncentracije olova i manje koncentracije cinka.
- ❖ Uzorci plodove vode iz Kikinde u odnosu na uzorke iz Novog Sada imaju manje koncentracije kadmijuma, manje koncentracije olova i veće koncentracije cinka.
- ❖ Na osnovu odnosa koncentracija kadmijuma i cinka na putu placenta-krv pupčane vrpce i plodova voda između ova dva metala postoji metabolički antagonizam na nivou tkiva, što potvrđuje i literaturne tvrdnje da cink ima antitoksični efekat na kadmijum.
- ❖ Placenta predstavlja efektivnu biološku barijeru pri transportu kadmijuma od majke do fetusa.
- ❖ Placenta nije efektivna biološka barijera pri transportu olova od majke do fetusa.

8. REFERENCE:

1. WHO: European Centre for Environment and Health, Concern for Europe's Tomorrow, Health and the Environment in the WHO European Region, Stuttgart, (1995).
2. WHO: Environmental Health Criteria 165, Inorganic Lead, Geneva, (1995).
3. WHO: Air Quality Guidelines for Europe, Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe, (European series), 23, (1987), 200-209.
4. WHO: International programme on chemical safety, Environmental Health Criteria 134, Cadmium, Geneva, World Health Organization, (1992), 67-174.
5. Committee on Environmental Hazards and Committee on Accident and Poison Prevention. Statement on childhood lead poisoning, *Pediatrics*, 79, (1987), 457-464.
6. Markert B. and Friese K., Trace elements, Their distribution and effects in the environment, Elsevier, Oxford, 4, (2000).
7. Bellinger D., Leviton A., Wateraux C., Needleman H. and Rabinowitz M., Longitudinal analyses of prenatal and postnatal lead exposure and early cognitive development, *N. Engl. J. Med.*, 316, (1978), 1037-1043.
8. Friberg L. and Vather M., Assessment of exposure to lead and cadmium through biological monitoring results of a UNEP/WHO global study, *Environ.Res.*, 30, (1983), 95-128.
9. Lehman L.D. & Poisner A. M., Induction of metallothionein synthesis in cultured human trophoblasts by cadmium and zinc, *J. Toxicol. Environ. Health*, 14, (1984), 419-432.
10. Stoeppler M., General Analytical Aspects of the determination of lead, cadmium, and nickel in biological fluids, (in: Facchetti S., Ed. Analytical Techniques for Heavy Metals in Biological Fluids), Elsevier, Oxford, (1983).
11. Annet J.L., Pirkle J.L., Macuc D., Neese J.W., Bayse D.D. and Kovar M.G., Chronological trend in blood lead levels between 1976 and 1980, *N. Eng. J. Med.*, 308, (1983), 1373-1377.
12. Sandstead H.H., Nutrient interactions with toxic elements, (in: Goyer R. A. and Mehlman, M. A., Ed. Toxicology of Trace Elements), Wiley, New York, (1977), 241-256.
13. Cooperative Research Committee on Itai-Itai Disease, Ministry of education and Ministry of Health and Welfare, Tokio, (1967), 206.
14. Roels H.A., Buchet J.P., Bernard A., Hubermont G., Lauwerys R.R. and Masson P., Investigation of factors influencing exposure and response to lead, mercury and cadmium in man and animals, *Environ. Health. Perspec.*, 25, (1978), 91-96.
15. Roels H.A., Lauwerys P.R., Buchet J.P. & Bernard A. Environmental exposure to cadmium and renal function of aged women in three areas of Belgium, *Env.Res.* 24, (1981), 117-130.
16. Friberg L., Piscator M., Nordberg G.F. and Kjellstrom T., Cadmium in the Environment: CRC Press, Cleveland, (1971).
17. Thieme R., Schramel P., & Kurz E., Trace element concentration in the human placenta in a heavily - contaminated environment, *Geburtshilfe Frauenheilkd.*, 37, (1977), 756-761 (in German).
18. Copius-Peereboom, J. W., de Voogt, P., van Hattum, B., van der Velde, W., & Copius-Peereboom-Stegman, J.H.J., The use of the human placenta as a

- biological indicator for cadmium exposure, (in: International Conference on Management and Control of Heavy Metals in the Environment), , CEP Consultants Ltd, Edinburgh, London, (1979), 8-10.
19. Commission of the European Communities, Criteria (dose effect-relationships) for cadmium, Pergamon Pres, Oxford, (1978), 202.
 20. Tabacova S., Baird D.D., Balabaeva L., Lolova D., & Petrov I., Placental Arsenic and Cadmium in Relation to Lipid Peroxides and Glutathione Levels in Maternal-Infant Pairs from a Copper Smelter Area, *Placenta*, 15, (1994), 873-881.
 21. Vather M.(ED.), Assessment of human exposure to lead and cadmium through biological monitoring ,Stocholm, National Swedish Institute of Environmental Medicine and Department of Environmental Hygijene, Karolinska Institute, (Report prepared for the United Nations Environment Programme and the World Health Organization), (1982), 136.
 22. Bellinger D, Sloman A, Leviton A, Rabinowitz M, Needleman H, & Wateraux C., Low-level lead exposure and children's cognitive function in the preschool years, *Pediatrics*, 87, (1991), 219-227.
 23. Moore MR, Goldberg A, & Pocock SJ Some studies of maternal and infant lead exposure in Glasgow, *Scott. Med. J.*, 27, (1982), 113-122.
 24. Center for disease control, Preventing lead poisoning in young children, Atlanta, US department of health and human services, Atlanta, (1985).
 25. Stanković-Nikić Dragana: Uticaj kadmijuma iz životne sredine na profesionalno neeksponiranu populaciju, doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, Medicinski fakultet, Niš, (1993).
 26. Graziano J.H., Popovac D., Factor-Litvak P., Shrout P., Kline J., Murphy M.Y., Zhao Y., Mehmeti A., Ahmedi X., Rajović B., Zvicer Z., Nenezić U., Lolacono NJ., & Steun Z., Determinants of elevated blood during pregnancy in a population surrounding a lead smelter in Kosova, Yugoslavia, *Environ. Health Perspect*, 89, (1990), 95-100.
 27. Wiersma G.B. and Davidson C.I., Trace metals in the atmosphere of remote areas. (in: Nriagu J.O. and Davidson C.I., Ed. *Toxic Metals in the Atmosphere*), Wiley, New York, (1986), 201-266.
 28. Davidson C.I., Chu L., Grimm T.C., Nasta M.A. and Qamoos M.P., Wet and dry deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet, *Atmos. Environ.*, 15, (1981), 1429-1437.
 29. Heidam N.Z., Trace metals in the Arctic aerosol., (in: Nriagu J.O. and Davidson C.I., Ed. *Toxic Metals in the Atmosphere*), Wiley, New York, (1986), 267-293.
 30. Boyle E.A., Slater F. and Edmonds J.M., On the marine geochemistry of cadmium, *Nature*, 263, (1976), 42-44.
 31. Salamons W., Impact of atmospheric inputs on the hidrospheric trace metal cycle, (in: Nriagu J.O. and Davidson C.I., Ed. *Toxic Metals in the Atmosphere*), Wiley, New York, (1986), 409-466.
 32. Ng A. and Patterson C.C., Changes of lead and barium with time in California off-shore basin sediments. *Geochim. et Cosmochim., Acta*, 46, (1982), 2307-2321.
 33. Alderton D.H.M. and Coleman D.O., Ice cores and snow, (in: *Historical Monitoring: Marc Report No.31*). MARC, (1985), 1-95.
 34. Galloway J.N. and Likens G.E., Atmospheric enhancement of metal deposition in Adirondack lake sediments, *Limnol.Oceanogr.*, 24, (1979), 427-433.

35. Heit M., Tan Y., Klusek C. and Burke J.C., Anthropogenic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in sediment cores from two lakes in the Adirondack acid lake region. *Water, Air, Soil Pollut.*, 15, (1981), 441-464.
36. Mart L., Nurnberg H. W. and Valenta P., Comparative base line studies on Pb-levels in European coastal waters, (in: *Lead in the Marine Environment*, Branica M. and Konrad Z., Ed.,) Pergamon, (1980), 155-179.
37. Patterson C.C., British mega exposures to industrial lead, (in: *Lead versus Health*, Rutter M. and Russel Jones R., Ed.,), Wiley, New York, (1983), 17-32.
38. Schaule B. and Patterson C.C., The occurrence of lead in the Northeast Pacific and the effects of anthropogenic inputs, (in: *Lead in the Marine Environment*, Branica M. and Konrad Z., Ed.,) Pergamon Press, Oxford, (1980), 31-43.
39. Settle D., M. and Patterson C.C., Lead in Albacore: guide to lead pollution in Americans. *Sci.*, 207, (1980), 1167-1176.
40. Martin J.H., Knauer G.A. and Flegal A.R., Cadmium in natural waters (in: *Cadmium in the Environment*, Nriagu J.O., Ed., Part 1., *Ecological Cycles*), Wiley, New York, (1980), 141-145.
41. Ng A. and Patterson C.C., Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 45, (1981), 2109-2121.
42. Grandjean P., Nielson O.V. and Shapiro I.M., Lead retention in ancient Nubian and contemporary populations, *J. Environ. Path. Toxicol.*, 2, (1979), 781-787.
43. O'Brien B.J., Smith S. and Coleman D.O., Lead pollution of the global environment, (in: *Progress Reports in Environmental Monitoring and Assessment*, 1 Lead), Tech.Rept., MARC, 16-18, (1980).
44. Coleman D.O., Human remains, (in: *Historical Monitoring*), Tech. Rept., MARC, No.31, (1985), 282-315.
45. Patterson C.C., An alternative perspective-lead pollution in the human environment: origin extent and significance, (in: *Lead in the Human Environment*) NAS, (1980), 265-349.
46. Schialowski M., The atmosphere, (in: *Handbook of Environmental Chemistry*, Hutzinger O., Ed.), Springer Verlag, New York, 1A, (1980), 1-16.
47. Lantzy R.J. and Mackenzie F.T., Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, (1979), 511-523.
48. Nriagu J.O., Lead in the atmosphere, (in: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*, Part A, *Ecological Cycles*, Nriagu, J.O., Ed.), Elsevier/Nth. Holland; (1978), 137-184.
49. Pacyna J.M., Emission factors of atmospheric elements, (in: *Toxic metals in the Atmosphere*, Nriagu, J.O. and Davidson, C.I., Ed.) Wiley, New York, (1986), 1-32.
50. Steimer J.T. and Clarkson T.S., Heavy metals in the New Zealand atmosphere, *J. Roy. Soc. N. Z.*, 15, (1985), 389-398.
51. Nriagu, J.O. Cadmium in the atmosphere and precipitation, (in: *Cadmium in the Environment*, Nriagu J.O., Ed., Part I *Ecological Cycling*), Wiley, New York, (1980), 71-114.
52. Fleisher M., Sarofim A. F., Fassett D.W., Hammond P., Shacklette H.T., Nisbet I.C.T. and Epstein S., Environmental impact of cadmium: a review by the panel on hazardous trace substances, *Environ. Health Perspec.*, (1974), 253-323.
53. Gordon G.E., Sampling, analysis and interpretation of atmospheric particles in rural continental areas, (in: *Air Pollutants and their Effects on the Terrestrial*

- Environment, Legge A.H. and Krupa S.V., Ed.), Wiley, New York, (1986), 137-158.
54. Bloom H. and Noller B.N., Application of trace analysis techniques to the study of atmospheric particulates, Clean air Symp. (May), (1977).
 55. Tuhtar D., Zagađenje zraka i vode, Svjetlost, Sarajevo, (1984).
 56. Committee on Lead in the Human Environment. Lead in the Human Environment, Nat. Acad. Sci., (1980).
 57. Goodman H.S., Noller B.N., Pearman G. I. and Bloom H., The Heavy metal composition of atmospheric particulates in Hobart Tasmania, Clean Air, 10, (1976), 38-41.
 58. Harrison P.R. and Winchester J.W., Area-wide distribution of lead, copper and cadmium in air particulate from Chicago and northwest Indiana, Atmos. Environ., 5, 1971, 863-880.
 59. Paciga J.J. and Jervis R.E., Multielement size characterization of urban aerosols. Environ. Sci. Techn., 10, (1976), 1124-1128.
 60. Paciga J.J., Roberts T.M. and Jervis R.E., Particle size distributions of lead, bromine and chlorine in urban-industrial aerosol., Environ. Sci. Tech., 9, (1975), 1141-1144.
 61. Simmonds P.R., Tan S.Y. and Fergusson J.E., Heavy metal pollution at an intersection involving a busy urban road in Christchurch New Zealand 2 Aerosol lead levels, N. Z. J. Sci., 26, (1983), 229-242.
 62. Chamberlain A.C., Heard M. J., Little P., Newton D., Wells A. C. and Wiffen R.D., The dispersion of lead from motor exhausts, Phil. Trans. Roy. Soc. London; 290A, (1979), 577-589.
 63. Pravilnik o graničnim vrednostima, metodama merenja imisije, kriterijumima za uspostavljanje mernih mesta i evidenciji podataka, Službeni glasnik RS br. 54/92.
 64. Ali E.A., Nasralla M.M. and Shakrur A.A., Spatial and seasonal variation of lead in Cairo atmosphere, Environ. Pollut., 11B, (1986), 205-210.
 65. Chamberlain A.C., Heard M.J., Little P., Newton D., Wells A.C. and Wiffen R.D., Investigations into lead from motor vehicles. Rept. AERE Harwell, AERE-R 9198, (1978).
 66. Little P. and Wiffen R.D., Emissions and deposition of petrol engine exhaust lead. II Airborne concentration, particle size and deposition of lead near motorways, Atmos. Environ., 12, (1978), 1331-1341.
 67. Edwards H.W. and Wheat H.G., Seasonal trends in Denver atmospheric lead concentrations, Environ. Sci. Techn., 12, (1978), 687-692.
 68. Ramzin S. i saradnici, Priručnik za komunalnu higijenu, Medicinska knjiga, Beograd-Zagreb, (1966).
 69. Rekalić, V., Analiza zagađivača vazduha i vode, TMF, Beograd, (1989).
 70. Graedel T.E. Atmospheric photochemistry, (in: Handbook of Environmental Chemistry, Hutzinger, O., Ed.), Springer Verlag, New York, 2A, (1980), 108-143.
 71. Wayne R.P., Chemistries of Atmospheres, Oxford UP, (1985).
 72. Willeke K. and Whitby K.T., Atmospheric aerosols: size distribution interpretation, J. Air Pollut. Control Assoc., 25, (1975), 529-534.
 73. Buat-Menard P. and Duce R.A., Metal transfer across the air-sea interface: myths and mysteries, (in: Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, Hutchinson T.C. and Meema K.M., Ed.), Wiley, SCOPE; New York, (1987), 147-173.

74. Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. and McLean, R.A.N. Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment, *Atmos. Environ.*, **16**, (1982), 1677-1700.
75. Kastori R., *Teški metali u životnoj sredini*, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, (1997).
76. Buat-Menard P.E., Fluxes of metals through the atmosphere and oceans, (in: *Changing metal Cycles and Human Health*, Nriagu J.O., Ed.), Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag, New York, (1984), 43-69.
77. Salomans W. and Forstner U., *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag, New York, (1984).
78. Sigg L., Metal transfer mechanisms in lakes, (in: *Chemical processes in Lakes*, Stumm W., Ed.) Wiley, New York, (1985), 283-310.
79. Abollino-O., Aceto-M., Sacchero-G., Sarzanini-C., Mentasti-E., Determination of Copper, Cadmium, Iron, Manganese, Nickel and Zinc in Antarctic Sea-Water - Comparison of Electrochemical and Spectroscopic Procedures, *Anal. Chim. Acta*, **305**, (1995), 200-206.
80. Murozumi M., Chow T.J. and Patterson C.C., Chemical concentration of pollutant lead aerosols terrestrial dusts and sea salt in Greenland and Antarctic snow strata, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1969, 1247-1294.
81. Chow T.J., Lead in natural waters, (in: *The biogeochemistry of lead in the Environment*, Nriagu J.O., Ed., Part A, Ecological Cycling) Elsevier/Nth Holland; (1978), 185-218.
82. Lazrus A. L., Lorange E. and Lodge J.P., Lead and other metal ions in United States precipitation, *Environ. Sci. Technol.*, **4**, (1970), 55-58.
83. Hermann R. and Neumann-Mahlkau P., The mobility of zinc, cadmium, copper, lead, iron, and arsenic in ground water as a function of redox potential and pH, *Sci. Total Environ.*, **43**, (1985), 1-12.
84. Nriagu J.O., Properties and the biogeochemical cycling of lead, (in: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*, Nriagu, J.O., Ed., Part A, Ecological Cycling), Elsevier/ Nth. Holland, (1978), 15-72.
85. Pocock S.J., Factors influencing household water lead: a British national survey, *Arch. Environ. Health*, **35**, (1980), 45-50.
86. de Mora S.J. and Harrison R.M., Lead in tap water: contamination and chemistry, *Chem. in Brit.*, **20**, (1984), 900-906.
87. Posselt H.S. and Weber W. J., Studies on the aqueous corrosion chemistry of cadmium, (in: *Aqueous Environmental Chemistry of Metals: Ann Arbor Science*), (1976), 291-315.
88. Clarkson T.W., Hamada R. and Amin-Zaki L., Mercury, (in: *Changing Metal Cycles and Human Health*, Nriagu, J. O., Ed., Dahlem Konferenzen), Springer Verlag, New York, (1984), 285-309.
89. Grantham D. A. and Jones J.F., Arsenic contamination of water wells in Nova Scotia, *J. Amer. Water Wks. Assoc.*, **69**, (1977), 653-657.
90. Kirk P.W.W. and Lester J. N., Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes IV water quality standards and criteria, *Sci. Total Environ.*, **40**, (1984), 1-44.
91. Smith D.G., Heavy metals in the New Zealand aquatic environment, A review. N. Z. Water and Soil, Miscell. Pub.No. 100: Ministry of Works, Water Quality Centre, (1986).

92. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ br. 42/98.
93. Zuehlke R.W. and Byrne R.H., Thermodynamic and analytical uncertainties in trace metal speciation calculation of Trace Metals in Natural Waters: Nijheff/Junk, (1984), 181-185.
94. Fergusson J.E., Inorganic Chemistry and the Earth, Pergamon Press, Oxford, (1982).
95. Andreae M.O. Chemical species in seawater and marine particulates, (In: Speciation in Environmental Processes, Bernhard M., Brinckman F.E. and Sadler P.T., Ed.), Dahlem Konferenzen, Springer Verlag, New York, (1986), 301-335.
96. Forstner U., Cadmium in polluted sediments, (in: Cadmium in the Environment, Nriagu J.O., Ed., Part I, Ecological Cycling), Wiley, New York, (1980), 305-363.
97. Horowitz A.J., A primer on trace metal sediment chemistry, US Geol. Survey, Water Supply Paper, 2277, (1985).
98. Pickering W.F., Cadmium retention by clays and other soil or sediment components, (in: Cadmium in the Environment, Nriagu J.O., Ed.) Part 1. Ecological Cycling, Wiley, New York, (1980), 365-397.
99. Heinrichs H., Schults-Dobrick B., and Wederpohl K.H., Geochim. et Cosmochim. Acta, 44, (1980), 1519-1512.
100. Page A.L., and Bingham F.T., Residue Rev. 48, (1973), 1-43.
101. Adriano D.C., Trace elements in the Terrestrial Environment, Springer Verlag, New York, (1986).
102. Chaney R.L., Sterrett S.B. and Mickle H.W. The potential for heavy metal exposure from urban gardens and soil, (in: Heavy Metals in Urban Soils, Preer J.R., Ed., Proc. Symp. Univ. District Columbia), Washington D.C., (1984), 37-84.
103. Chaney R.L., Potential effects of sludge borne heavy metals and toxic organics in soils, plants and animals and related regulatory guidelines, (in: Report Workshop Int. Transportation, Utilization and Disposal of Sewage Sludge Including Recommendations, PNSP/ 85-01: Pan American Health Organisation), Washington, D.C., (1985), 1-56.
104. Fergusson J.E., Hayes R. W., Tan Seow Yong and Sim Hang Thiew, Heavy metal pollution by traffic in Christchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil and samples) N. Z. J. Sci., 23, (1980), 293-310.
105. Kabata-Pendias A. and Pendias H., Trace elements in soil and plants, CRC Press, Cleveland, (1984).
106. Yost K.J., Some aspects of the environmental flow of the cadmium in the United States, (in: Cadmium Toxicity, Mennear J.H., Ed.), M.Dekker, New York, (1979), 181-206.
107. Sharma R.P., Soil-plant-animal distribution of cadmium in the environment, (in: Cadmium in the Environment, Nriagu J.O., Ed., Part 1. Ecological Cycling) Wiley, New York, (1980), 587-605.
108. Ure A.M. and Berrow M.L., The elemental constituents of soil, (in: Reporter. Environmental Chemistry, Bowen H.J.M., Vol.1, Roy. Soc. Special Period. Repts.) Roy. Soc., (1982), 142-204.
109. Webber J., Trace metals in agriculture, (in: Effect of Heavy Metal Pollution on Plants, Lepp, N.W., Ed., Vol 2, Metals in the Environment) Appl. Sci. Publ., (1981), 159-184.
110. Nriagu J.O., (ed) Cadmium in the Environment 1: Ecological Cycling, John Wiley, New York, (1980).

111. Peterson P.J. and Alloway B.J., *The Chemistry, Biochemistry and Biology of Cd*, Elsevier, Amsterdam, (1979).
112. Webber M.D., Kloke A. and Tjell J., *Processing and Use of Sewage Sludge*, Reidel, Dordrecht, (1984), 371-386.
113. Davies B.E., and Holmes P.L., *J. Agric. Sci. Camb.* **79**, (1972), 479-484.
114. Moller U., *Water Sci. Technol.* **15**, (1983), 113-143.
115. Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja, Službeni glasnik RS br. 23/94.
116. Brummer G.W. Heavy metal species, mobility and availability in soils, (in: *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*, Bernhard M., Brinckman F.E. and Sadler P.J., Ed., Dahlem Konferenzen), Springer Verlag, New York, (1986), 169-192.
117. Brooks R.R., *Biological Methods of Prospecting for Minerals*, Wiley, New York, (1983).
118. Ray P.M., *The Living Plant*, 2nd Ed., Holt Rinehart and Winston, New York, (1972).
119. Sutcliffe J.F. and Baker D.A., *Plants and Mineral Salts*, Stud. in Biol. Arnold, **48**, (1974).
120. Ubavić M., Dozer D., Bogunović D., *Teški metali i pesticidi u zemljištima Vojvodine*, Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, (1993).
121. Ernst, WHO, *Bioavailability of Heavy-Metals and Decontamination of Soils by Plants*, *Appl. Geochim.*, **11**, (1996), 163-167.
122. Moraghan J.T., *Plant Soil*, **150**, (1993), 61-68.
123. Pravilnik o maksimalnim količinama štetnih materija i sastojaka u stočnoj hrani, Službeni list SFRJ, br. 2/90.
124. Dudas M.J. and Pawluk S., *Natural abundances and mineralogical partitioning of trace elements in selected Alberta soils*, *Can. J. Soil Sci.*, **60**, (1980), 763-771.
125. Fleming G.A., and Parle P.J., *Heavy metals in soils, herbage and vegetables from an industrialised area of West Dublin city Irish*, *J. Agric. Res.*, **16**, (1977), 35-48.
126. Marschner H., *Mineral Nutrition of Higher Plants*, Academic Press, London, (1995).
127. Kloke A., Sauerbeck D.R. and Vetter H., *The contamination of plants and soil with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains*, (in: *Changing Metal Cycles and Human Health*, Nriagu J. O., Ed.), Dahlem Konferenzen, (1984), 113-141.
128. Jastow J.D. and Koeppe D.E., *Uptake and effects of cadmium in higher plants*. (in: *Cadmium in the Environment*, Nriagu J.O., Ed., Part 1. Ecological Cycling), Wiley, New York, (1980), 607-638.
129. Koeppe D.E., *Lead: understading the minimal toxicity of lead in plants*, (in: *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*, Lepp N.W., Ed., Vol.1., *Effect of trace Metals on Plant Function*), *Appl. Sci. Publ.*, (1981), 55-76.
130. Campbell W.H., *Physiol. Plant.*, **74**, (1988), 214-219.
131. Lamoreaux R.J., Chaney W.R., *J. Environ. Qual.*, **6**, (1977), 201-205.
132. Griffiths W.T., *Biochem. J.*, **152**, (1975), 623-635.
133. Stobart A.K., Griffiths W.T., Ameen-Bukhari I., Sherwood R.P., *Physiol. Plant.*, **63**, (1985), 293-298.
134. Hampp R., Zigler H., Zigler I., *Biochem. Physiol. Plantz*, **164**, (1973), 588-595.

135. Miller R.J., Bittell J.E., Koeppel D.E., *Physiol. Plant*, 28, (1973), 166-171.
136. Wierzbicka M., *Caryologia*, 41, (1988), 143-160.
137. Carver F. B., and Ownby D. J., *Acid Soil Tolerance in Wheat*, Departments Agronomy and Botany, *Advances in Agronomy*, Academic Press, Oklahoma, 54, (1995).
138. Hernandez L.E., Ramos I., Carpena-Ruiz R., Lucena J.J., Garate A., (in: *Fertilizers and Environment*, Rodriguez-Barrueco C. ed., Kluwer Academic Publishers), Dordrecht Netherlands, (1996), 503-508.
139. Alloway B.J., Tiles A.R., Morgan H., *Sci. Total. Environ.*, 91, (1990), 223-236.
140. Stiborova M., Ditrichova M., Boezinova A., *Biol.Plant.*, Praha, 29, (1987), 453-467.
141. Kastori R., Petrović N., Gašić O., Janjatović V., *Zbornik Matice srpske za prirodne nauke*, 80, (1991), 55-65.
142. Kastori R., Vapa Lj., *Zbornik Matice srpske za prirodne nauke*, 87, (1994), 45-51.
143. Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollution, *Lead: Aribome Lead in perspective: Nat.Acad.Sci.*, (1972).
144. Jawarowski Z., Bysiek M. and Kownacka L., *Flow of metals into the global atmosphere. Geochim. et Cosmochim. Acta*; 45, (1981), 2185-2199.
145. Nriagu J. O., *Global inventori of natural and anthropogenic emissions of trace metals*, *Nature*, 279, (1979), 409-411.
146. Rodić M., Vidović M., Mirkov Ž., Čupić S., *Heavy metals in aerosediments, soil and plants*, Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, *Symposium Proceedings*, Prague (2000), manuscript 907.
147. Vidović M., Čukić Z., Kilibarda P., Medarević S., *Prilog ispitivanju sadržaja teških metala u irigacionom sistemu Severnog Banata*, Konferencija o aktuelnim problemima zaštite voda " Zaštita voda 1998, *Zbornik radova*, Kotor (1998), 559-562.
148. Vidović M., Laušević M., Kristiforović-Ilić M., Čupić S., *Teški metali u aerosedimentu i zemljištu kao posledica zagađenja životne sredine*, *Ekokonferencija '99, Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja*, Monografija I, Novi Sad, (1999), 357-361.
149. Pacyna J.M., *Atmospheric traces elements from natural and anthropogenic sources*, (in: *Toxic metals in the atmosphere*, Nriagu J.O. and Davidson C.I., Ed., Wiley, New York, (1986), 33-52.
150. De Jonghe W.R.A. and Adams F.C., *Biogeochemical cycling of organic lead compounds*, (in: *Toxic Metals in the Atmosphere*, Nriagu J.O. and Davidson C. I., Ed.) Wiley, New York, (1986), 561-594.
151. Moore J.W. and Ramamoorthy S., *Heavy metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment*, Springer-Verlag, New York, (1984).
152. Veselinović D., Gržetić I., Đarmati Š., Marković D., *Stanja i procesi u životnoj sredini*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (1995).
153. Harrison R.M., *Chemical speciation and reaction pathways of metals in the atmosphere*, (in: *Toxic metals in the Atmosphere*, Nriagu J.O. and Davidson C.I., Ed.), Wiley, New York, (1986), 319-333.
154. Pacyna J. M., *Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generations and industry*, (in: *Lead, Mercury,*

- Cadmium and Arsenic in the Environment, Hutchinson T.C. and Meema K.M., Eds.), Wiley; SCOPE, New York, (1987), 69-87.
155. Harrison R.M. and Biggins P.D.E., The speciation and atmospheric chemistry of automotive inorganic lead compounds in urban air, (in: Management and control of Heavy Metals in the Environment), CEP Consultants, London, (1979), 381-385.
 156. Fergusson E. Jack, The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon press, Oxford, (1990), 461- 551.
 157. Bramen R.S., Chemical speciation, (in: Analytical Aspects of Environmental Chemistry, Natusch D.F.S., and Hopke P.K., Ed.), Wiley, New York, (1983), 1-59.
 158. Byrne R.H., Inorganic lead complexation in natural sea water determined by UV spectroscopy, *Nature*, 290, (1981), 487-489.
 159. Eichenberger B. A. and Chen K.Y. Origin and nature of selected inorganic constituents in natural waters, (in: Water Analysis, Inorganic Species, Minear R.A., and Keith L.H., Eds.), Academic Press, London, 1, (1982), 1-54.
 160. Florence T. M., Electrochemical approach to trace element speciation in waters, a review., *Analyst*, (1986), 111.
 161. Kester D.R., Equilibrium models in seawater: applications and limitations, (in: Speciation in Environmental Processes, Bernhard M., Brinckman F.E. and Sadler P.T., Ed., Dahlem Konferenzen), Springer Verlag, New York, (1986), 337-363.
 162. Nurnberg H.W., The voltametric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation, *Anal. Chim. Acta*, 164, (1984), 1-21.
 163. Stumm W. and Brauner P.A., Chemical Speciation, (in: Chemical Oceanography, Riley, J.P. and Skirrow G., Eds.), 2nd Ed., Acad. Press, London, 1, (1975), 173-239.
 164. Turner D.R., Speciation and cycling of arsenic, cadmium, lead and mercury in natural waters, (in: Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, Hutchinson T.C. and Meena K.M., Eds.), Scope, Wiley, New York, 31, 1987, 175-186.
 165. Whitfield M. and Turner D.R., The theoretical studies of the chemical speciation of lead in seawater, (in: Lead in the Marine Environment, Brabcia M. and Konrad Z., Eds.), Pergamon, Oxford, (1980), 109-148.
 166. Dyrssen D. and Wedborg M., Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters, (in: Chemistry and Biogeochemistry of estuaries, Olausson E. and Cato I, Eds.), Wiley, New York, (1980), 71-119.
 167. Florence T. M., The speciation of trace elements in waters, *Talanta*, 29, 1982, 345-364.
 168. Sibley T.H. and Morgan J.J., Equilibrium speciation of trace metals in fresh water sea water mixtures, (in: Int. Conf. on Heavy metals in the Environment), Toronto, (1975), 319-338.
 169. Erlich P.R., Ehrlich A.H. and Holdren J.P., *Ecoscience, Population, Resources, Environment*, WH Freeman and Co, San Francisco, (1977).
 170. Garrels R.M., and Lerman A., The exogenic cycle: reservoirs, fluxes and problems (in: Global Chemical Cycles and Their Alteration by Man), Dahlem Workshop, (1977), 23-31.
 171. Bowen H.J.M., Residence time of heavy metals in the environment, Toronto, 1, (1975), 1-19.
 172. Nriagu J.O., Global cadmium cycle, (in: Cadmium in the Environment, Nriagu J.O., Ed., Part 1. Ecological Cycles), Wiley, New York (1980), 1-12.

173. Morel F.M.M. and Hudson R.J.M., The biological cycle of trace elements in aquatic systems: Revisited, (in: Chemical Processes in Lakes, Stumm W., Ed.), Wiley, New York, (1985), 251-281.
174. Hewitt C.N. and Harrison R.M., Organolead compounds in the environment, Longmans, Harlow, (1986), 160-197.
175. Houtman J.P.W. and van den Hamer, Physiological and Biochemical Aspects of Heavy Elements in our Environment, Delft. Univ. Pres, (1975).
176. Laxen D.P.H. and Harrison R.M., The highway as a source of water pollution, an appraisal with the heavy metal lead, Water Res., 11, (1977), 1-11.
177. Purchase N.G. and Fergusson J.E., The distribution and geochemistry of lead in river sediments, Christchurch, New Zealand, Environ. Pollut., B12, (1986), 203-216.
178. Luoma S.N. and Bryan G.W., A statistical assessment of the form of trace metals in oxidised estuarine sediments employing chemical extractants, Sci. Tot. Environ., 17, (1981), 165-196.
179. Mudroch A., Particle size effects on concentrations of metals in Lake Erie bottom sediments, Water Pollut. Res. J. Canada., 19, (1984), 27-35.
180. Ruppert H., Fixation of metals on hydrous manganese and iron oxide phases in marine Mn-Fe nodules and sediments, Chem. Erde, 39, (1980), 97-132.
181. Rickard D.T., and Nriagu J.O., Aqueous environmental chemistry of lead, (in: The Biogeochemistry of Lead in the Environment, Part A, Nriagu J.O., Ed.), Ecological Cycling, Elsevier/Nth Holland, (1978), 219-284.
182. Salim R., and Cooksby B.C., Kinetics of the adsorption of lead on river mud, Plant and Soil, 54, 1980, 399-417.
183. Dudas M.J., and Pawluk S., Heavy metals in cultivated soils and in cereal crops in Alberta, Can. J. Soil Sci., 57, (1977), 329-339.
184. Harrison R.M., Laxen D.P. and Wilson S. J., Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils, Environ. Sci. Technol., 15, (1981), 1378-1383.
185. Krishnamurti GSR, Huang PM, Vanrees KCJ, Kozak LM, Rostad HPW, A New Soil Test Method for the Determination of Plant-Available Cadmium in Soil, Commun. in soil sci. and plant anal., 26, (1995), 2857-2867.
186. Diehl K.H., Rosopulo A., Kreuzer W., Judel G.K., Z. Pflanz. Bodenk., 146, (1983), 551-559.
187. Wiklander L., Vahtras K., Geoderma, 19, (1977), 123-130.
188. Jarvis S.C., Jones T.H.P., Clements C.R., Plant and Soil, 46, (1977), 371-379.
189. White M.C., Decker A. M., Chaney R.L., Plant Physiol., 67, (1981), 292-300.
190. Jones L.H.P., Clement C.R., Hopper M.J., Plant Soil, 38, (1973), 403-414.
191. Petrović N., Kastori R., Rajčan I., Plant nutrition, (in: Plant nutrition- Physiology and Application, Van Beusichem, M.L. ed.), Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Boston, London, (1990), 107-109.
192. Page A.L., Ganje T.J., Joshi M.S., Hilgardia, 41, (1971), 1-31.
193. Bryce-Smith, D.K., Ecology, 56, (1975), 1118-1128.
194. Jude G.K., Stelte W., Z. Pflanzen Bodenk., 140, (1977), 421-429.
195. Janjatović V., Kastori R., Petrović N., Knežević A., Kabić D., Zbornik matice srpske za prirodne nauke, 80, (1991), 121-129.
196. Janjatović V., Kastori R., Knežević A., Petrović N., Zbornik radova PMF, ser. biol., Novi Sad, 23, (1993), 48-53.

197. Dawson B.S.W., Ferguson J.E., Ampbell H.S. and Cutler J.B., Distribution of elements in some Fe-Me nodules and iron-pan in some gley soils of New Zealand, *Geoderma*, **35**, (1985), 127-143.
198. Solomon R.L. and Harford J. W., Lead and cadmium in dust and soils in a small urban community, *Environ. Sci. Tech.*, **10**, (1976), 773-777.
199. Vajagić L., Stanković-Nikić D., Matić - Besarabić S., Vidović M., Ilić M., Ivanov D, Content of Lead, Cadmium and Zinc in aerosediment in some cities in Yugoslavia in the period 1992-1995, Third International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Simposium Proceedings, Warsaw, (1996), 856-857.
200. Vajagić L., Kristiforović-Ilić M, Švan K., Švan E., Jevtić-Aćimović M., Vidović M., Čubrilo D., Krpučin Ž., Koncentracije osnovnih zagađujućih materija u vazduhu nekih gradova Vojvodine, 24. Savetovanje sa međunarodnim učešćem " Zaštita vazduha 1996", Beograd , (1996), 103-111.
201. Gardiner J., The chemistry of cadmium in natural water i A study of cadmium complex formation using the cadmium specific-ion electrode, *Water Res.*, **8**, (1974), 23-36.
202. Giesy J.P., Cadmium interactions with naturally occurring organic ligands, (in: *Cadmium in the Environment, Part I*, Nriagu J.O., Ed.), Ecological Cycling, Wiley, New York, (1980), 237-256.
203. Hem J.D., Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and ground water, *Water resources Res.*, **8**, (1972), 661-679.
204. Khalid R.A., Chemical mobility of cadmium in sediment-water systems (in: *Cadmium in the Environment. Part I*. Nriagu, J.O., Ed.), Ecological Cycling, Wiley, New York, (1980), 257-304.
205. Raspor B., Distribution and speciation of cadmium in natural waters, (in: *Cadmium in the Environment Part I* Nriagu, J.O., Ed.), Ecological Cycling, Wiley, New York, (1980), 181-195.
206. Morgan J.J., General affinity concepts, equilibria and kinetics in aqueous metal chemistry, (in: *Metal Speciation; Separation and Recovery*, Patterson J.W. and Pasino R., Eds.), Lewes Pub. Co., (1987), 27-61.
207. Reid J.D. and McDuffie B., Sorption of trace cadmium on clay minerals and river sediments: effects of pH and Cd(II) concentration in a synthetic river water medium, *Water Air Soil Pollut.*, **15**, (1981), 375-386.
208. Khalid R.A., Gambrell R.P. and Patrick W.H., Chemical mobilization of cadmium in the estuarine sediment as affected by pH and redox potential, (in: *Management and Control of Heavy metals in the Environment*), CEP Consultants, (1979), 320-324.
209. Laxen D.P.H., Cadmium adsorption in fresh waters-a quantitative appraisal of the literature, *Sci. Total Environ.*, **30**, (1983), 129-146.
210. Anderson A., Heavy metals on Swedish soils; on their retention distribution and amounts, *Swed. J. Agric. Res.*, **7**, (1877), 7-20.
211. Asami T., Pollution of soils by cadmium, (in: *Changing Metal Cycles and Human Health*, Nriagu J. O., Ed.), Dahlem Konferenzen, (1984), 95-111.
212. Abd-Elfattah, and Wada K., Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation exchange materials, *J. Soil Sci.*, **32**, (1981), 271-283.

213. Christensen T.H., Cadmium soil sorptions at low concentrations: II Reversibility, effect of changes in solute composition and effect of soil aging, *Water, Air Soil Pollut.*, 21, (1984), 105-114.
214. O'Connor G. A., O'Connor C. and Cline G.R., Sorption of cadmium by calcareous soil: influence of solution composition, *Soil Sci.Soc.Amer.J.*, 48, (1984), 1244-1247.
215. Page A. L., Chang A.C. and El-Amamy M., Cadmium levels in soil and crops in the United States, (in: *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment* Hutchinson, T.C. and Meena, K.M., Eds.), Scope 31, Wiley, New York, (1987), 119-148.
216. Thornton. I., Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils, (in: *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants., Metals in the Environment*, Lepp N.W., Ed.), *Appl. Sci. Publ.*, 2, (1981), 1-33.
217. Hahne H.C.H. and Kroontje W., Significance of pH and chloride concentration and behavior of heavy metal pollutants mercury (II), cadmium (II), zinc (II) and lead (II), *J. Environ. Quality*, 2, (1973), 444-450.
218. Elloitt M.R., Liberati M.R. and Huang C.P., Competitive adsorption of heavy metals by soils, *J. Environ. Qual.*, 15, (1986), 214-219.
219. Haas C.N. and Horowitz N.D., Adsorption of cadmium to kaolinite in the presence of organic material, *Water, Air, Soil Pollut.*, 27, 1986, 131-140.
220. Herms U., Brümmer G., Einfluß der Redoxbedingungen auf die Löslichkeit von Schwermetallen in Böden und Sedimenten. *Mitt Dtsch Bodenkdl-Ges.*, 29, (1979), 533-544.
221. Andersson A., On the distribution of heavy metals as compared to some other elements between grain size fractions in soils, *Swed. J. Agric. Res.*, 9, (1979), 7-13.
222. Pierce F.J., Dowdy R.H. and Grigal D.F., Concentrations of six trace metals in some major Minnesota soil series, *J. Environ. Qual.*, 11, (1982), 416-422.
223. Tome J.B., Dechen A.R., Atkinson R.J., Effects of Moist Storage and Different Drying Temperatures on the Extractability of Iron, Copper Manganese, and Zinc in Soil Samples, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27, (1996), 2591-2611.
224. Twomey S., *Atmospheric aerosols*, Elsevier, (1977), 209.
225. Ohta K., Taniguti H., Mizuno T., Determination of Cadmium and Lead in River Water by Sequential Metal Vapor Elution Analysis, *Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.*, 212, (1996), 45.
226. Montuelle-B., Latour-X., Volat-B., Gounot-AM., Toxicity of Heavy-Metals to Bacteria in Sediments. *Bull. of Environ. Cont. and Toxicol.*, 53, (1994), 753-758.
227. Yang X., Baligar C.V., Martens C.D., Clark B.R., *J. Plant. Nutr.*, 19, (1996), 73-85.
228. Diez T.H., Rosopulo A., *Landwirtsch Forsch Sonderheft*, 1, (1976), 236-248.
229. Page A.L., Bingham F.T. and Chang A.C. Cadmium, (in: *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants, , Effects of Trace Metals on Plant Function*, Lepp N.W., Ed.) *Appl. Sci. Publ.*, 1, (1981), 77-109.
230. Prasad M.N.V., Cadmium Toxicity and Tolerance in Vascular Plants, *Environ. and Exp. Botany*, 35, (1995), 525-545.
231. Conway H.L., *J. Fish. Res. Bd. Gan.*, 35, (1978), 286-294.
232. Greger M., Johansson M., *Physiol. Plantarum*, 86, (1992), 465-473.
233. Vazquez M.,D., Poschenrieder Ch., Barcelo J., *Ann. Bot.*, 9, (1987), 427-438.
234. Barcelo J., Vazquez M.D., Poschenrieder Ch, *Bot. Acta*, 101, (1988), 254-261.

235. Rauser E.W., (in: Sulfur nutrition and sulfur assimilation in higher plants: De Kok J.L. et.al. eds.), SPB Academic Publishing The Hague, Netherlands, (1993), 237-249.
236. Rauser W.E., Meuwly Ph., *Plant Physiol.*, 109, (1995), 195-202.
237. Australian Academy of Science. Health and Environmental lead and in Australia, *Aust. Acad.Sci.*, (1981).
238. Fergusson J.E., Lead: petrol lead in the environment and its contributions to human blood lead levels, *Sci. Total Environ.*, 50, (1986), 1-54.
239. Patterson C.C., Contaminated and natural lead environments of man, *Arch. Environ. Health*, 11, (1965), 344-360.
240. Report of a DHSS Working Party on Lead in the Environment. Lead and Health, DHSS, (1980).
241. Royal Commission on Environmental Pollution, Lead in the Environment, HMSO, (1983) 9th. Report.
242. Russel Jones R. and Stephens R., The contribution of lead in petrol to human lead uptake, (in: Lead Versus Health, Rutter M. and Russel Jones R., Eds.), Wiley, New York, (1983), 141-177.
243. Snyder W.S.(Chairman), Report of the Task Group on Reference Man. Int. Commission on Radiological Protection, Pergamon Press, Oxford, 23, (1975)
244. Lauwerys-R.R., Bernard-A.M., Roels-H.A., Buchet-J.P., Cadmium - Exposure Markers as Predictors of Nephrotoxic Effects, *Clin. Chem.*, 40, (1994), 1391-1394.
245. Vidović M., Dukić N., Beloš-Brusin S., Vajagić L., Čukić Z, Janać M., Quality of air and morbidity from respiratory diseases in the settlement of Kikinda, Third International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, *Simposium Proceedings, Warsaw*, (1996) , 497-499.
246. Vidović M., Blažić M., Bogunović D., Vidović D., Heavy metals contents in air-sediment and incidence of malignant lungs neoplasm in Kikinda community, Fourth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, *Simposium Proceedings, Warsaw* (1998), manuscript 908..
247. Hodgson E. and Guthrie F. E. , *Introduction to Biochemical Toxicology*, Elsevier, Oxford, (1980).
248. Lepow M.L., Bruckman L., Gillette M., Markowitz S., Robino R. and Kapish J., Investigations into sources of lead in the environment of urban children, *Environ. Res.*, 10, (1975), 415-426.
249. Luckey T.D. and Venugopal B., *Metal Toxicity in Mammals*, Plenum Press, New York, 1, (1977).
250. Luckey T.D. and Venugopal B., *Metal Toxicity in Mammals*, Plenum Press, New York, 2, (1978).
251. Schmidt R.F. and Thiers G. (Eds.), *Human Physiology*, Springer Verlag, New York, (1983)
252. Ewers U., Brockhaus A., Dolgner R., Freier I., Jermann E., Bernard A., Stiller-Wimkler R., Hahn R., & Manojlović N. Environmental exposure to cadmium and renal function of elderly women living in cadmium polluted areas of the Federal Republic of Germany. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 55, (1985), 217-239.
253. Liang J., Schoenau J.J., Development of Resin Membranes as a Sensitive Indicator of Heavy-Metal Toxicity in the Soil Environment, *Int. J. of Environ. Anal. Chem.*, 59, (1995), 265-275.

254. Lilley S.G., Florence T.M. and Stauber J.L., The use of sweat to monitor lead absorption through the skin, *Sci. Total Environ.*, **76**, (1988), 267-278.
255. Environmental Health Criteria: Lead, UNEP/WHO, (1977)
256. Vidović M., Vajagić L., Suđi J., Čupić S., Bogunović D., Residue lead in the umbilical cord blood of some settlements in Vojvodina, VII International congress of ecology, Proceedings INTECOL, Florence, Italy (1998), 292.
257. Bogunović D., Vidović M., Vidović D., Izloženost olovu iz vazduha određenih kategorija populacije, II kongres pedijatar Jugoslavije, Zbornik sažetaka, Novi Sad (1998), 299.
258. Bogunović D., Vidović M., Laušević M., Vidović D., Transport olova kroz humane medije, Eko-konferencija '99, Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, Monografija II, Novi Sad, (1999), 355-361.
259. Bogunović D., Vidović M., Laušević M., Vidović D., Transport olova kroz placentu krv pupčane vrpce i plodovu vodu, Ginekološko-akušerski glasnik, Beograd, **1**, (2000), 22-25.
260. Quintanillavega B., Smith D.R., Kahng M.W., Hernandez J.M., Albores A., Fowler B.A., Lead-Binding Proteins in Krain-Tissue of Environmentally Lead-Exposed Humans, *Chem.-Biol. Interact.*, **98**, (1995), 193-209.
261. Sram R.J., Benes I., Binkova B., Dejmek J., Horstman D., Kotesovec F., Otto D., Perreault S.D., Rubes J., Selevan S.G., Skalick I., Stevens R.K., Lewtas J., Teplice Program- The Impact of Air-Pollution on Human Health, *Environ. Health Perspec.*, **104**, (1996), 699-714.
262. Mitrović R., Živković D., Nikić D., Stojanović D., Olovo i kadmijum u mleku humanom, kravljem i adaptiranom, *Hrana i ishrana*, **33**, (1992), 153-155.
263. Bellinger D., Hu H, Titlebaum L., Needleman H.L., Attentional correlates of dentin and bone lead levels in adolescents. *Arch. Environ. Health* **49**, (1994), 98-105.
264. Bermejobarrera P., Moredapineiro A., Romerobarbeito T., Moredapineiro J., Bermejobarrera A., Use of Aqueous Slurry Sampling for the Determination of Lead in Human Hair Samples by Electrothermal Atomic Adsorption Spectrometry, *Talanta*, **43**, (7), 1996, pp 1099-1107.
265. Bloom H. and Smythe L.E. Environmental lead and its control in Australia, *Search*, **14**, (1983/1984), 315-319.
266. Elwood P.C The source of lead in blood: a critical review, *Sci.Total Environ.*, **52**, (1986), 1-23.
267. Rabinowitz. M., Wetherill G.W. and Kapple J.D., Lead metabolism in the normal human stable isotope studies, *Sci.*, **182**, (1973), 725-727.
268. Rabinowitz. M., Wetherill G.W. and Kapple J.D., Studies of human lead metabolism by the use of stable isotope tracers, *Environ. Health Perspec.*, **7**, (1974), 145-153.
269. Drobne D., Strus J., Molt Frequency of the Isopod Porcellio Scaber, as a Measure of Zinc-Contaminated Food, *Environ. Toxicol. and Chem.*, **15**, (1996), 126-130.
270. Muskett C.J., Roberts L H. and Page B.J., Cadmium and Lead pollution from secondary metal refining operations, *Sci. Total Environ.*, **11**, (1979), 73-87.
271. Judith Shaham, Alex Meltzer, Ruth Ashkenazi, Joseph Ribak, Biological Monitoring of Exposure to Cadmium, a Human Carcinogen, as a Result of Active and Passive Smoking, *JOEM* **38**, **12**, (1996), 1220-1228.

272. Kägi J.H.R. and Hapke H. J. Biochemical interactions of mercury, cadmium and lead.(in: Changing Metal Cycles and Human Health, Nriagu,J.O.,Ed.), Dahlem Konferenzen, Springer Verlag, New York, (1984), 237-250.
273. Rogenfelt A., Elinder C.G.,& Jarup L., A suggestion on how to use measurements of cadmium in blood as a cumulative dose estimate, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **55**, (1984), 43-48.
274. Piscator M., Exposure to cadmium, (in: Trace metals: Exposure and Health Effects), CEC and Pergamon Press, Oxford, (1979), 35-41.
275. Cora V. Ayers, The Cadmium content of tobacco and smoke, Research &Development Establish, British-American Tobacco CD.LT., Laboratory Report No.L334-R, Hampton, (1970).
276. Bogunović D.,Vidović M, Laušević M.,Vidović D., Koncentracija kadmijuma u humanim medijima u zavisnosti od pušenja, Eko-konferencija 99, Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, Monografija II, Novi Sad, (1999), 361-367.
277. Vidović M., Laušević M., Bogunović D., Čupić S., Vidović D., Comcentration of cadmium in human media depeding on smoking, Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contaminantion in Central and Eastern Europe, Symposium Proceedings, Prague (2000), manuscript 887.
278. Hutton M., Cadmium exposure and indicators of kidney function, MARC Tech. Rept. 29, MARC, London, (1983).
279. Delmas F., Trocheris V., Miro C., Villaescusa I., Murat J.C., a Sensitive Indicator of Metal Toxicity, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, (1996), 615-619.
280. Shelley Bruce, AA Instruments at work, Low level measurement of cadmium in foods, VARIAN, East Melbourne, (1990).
281. Duggan M. J., Inskip M.J., Rundle S.A. and Moorcroft J.S, Lead in playground dust and on the hands of school children, *Sci. Total Environ.* , **44**, (1985), 65-79.
282. Kristiforović-Ilić M., Bogunović D.,Vidović M., Švan K., Slavić M., Antropogeni činoci u ratnom okruženju kod nas, *Glasnik antropološkog društva Jugoslavije*, Beograd, **35**, (1999-2000), 187-200.
283. Hu H., Hashimoto D., Besser M., Levels of lead in Blood and Bone of Women Giving Birth in a Boston Hospital, *Arch. Environ. Health*, **51**, (1996), 52-58.
284. Petrović D., Profesionalna oboljenja izazvana metalima, Institut zaštite na radu, Beograd, (1987).
285. Rabinowitz M.B., Toxicokinetics of bone lead, *Environ. Health Perspect.*, **91**, (1990), 33-37.
286. Rabinowitz M.B. and Needleman H.L., Environmental demographic and medical factors related to cord blood lead levels, *Biol. Trace Element Res.*, **6**, (1984), 57-67.
287. Sata F., Araki S., Yokoyama K., Murata K., Adjustment of Creatinine-Adjusted Values in Urine to Urinary Flow-Rate-A Study of 11 Heavy-Metals and Organic Substances, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **68**, (1995), 64-68.
288. Probst G.S., Cadmium: absorption, distribution and excretion in mammals, (in: Cadmium Toxicity, Mennear, J.E., Ed.) M. Dekker, New York, (1979), 29-59.
289. Moore M.R., Haematological effects of lead, *Sci. Total Environ.*, **71**, (1988), 419-431.
290. Hutton M., Human Health concerns of lead, mercury, cadmium and arsenic, (in: Lead, Mercury, Cadmium and arsenic in the Environment, Hutchinson T.C. and Meema, K.M., Eds.), Wiley, SCOPE, New York, (1987), 53-68.

291. Verberk M. M. et. al. Biomonitoring of lead in a metal-polluted Romanian town, *Lancet*, 340, (1992), 1221.
292. Waldron H.A., Health standards for heavy metals, *Chem. Brit.*, 11, (1975), 354-357.
293. Wilhelm M., Idel H., Hair Analysis in Environmental Medicine, *Zentralblatt Fur Hygiene Und Umweltmedizin*, 198, (1996), , pp 485-501.
294. Rhainds M., Levallois P., Umbilical cord blood lead levels in the Quebec City area, *Arch. Environ. Health*, 48, (1993), 421-27.
295. Satin K.P., Neutra R.R., Guirguis G., Flessel P., Umbilical cord blood lead levels in California. *Arch. Environ. Health*, 46, (1991), 167-73.
296. Silbergeld E.K., Lead in bone: implications for toxicology during pregnancy and lactation, *Environ. Health Perspect.*, 91, (1991), 63-70.
297. Soong YK, Tseng R, Liu C, Lin PW., Lead, cadmium, arsenic, and mercury levels in maternal and fetal cord blood, *J. Formos Med. Assoc.* 90, (1991), 59-65.
298. Buchet J.P., Lauwerys R., Roels H., Hubermont G., Mobilization of lead during pregnancy in rats, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 40, (1977), 33-36.
299. Clayes Thoreau F., Thiessen L.Bruaux, P.Ducoffre G. and Verduyn G., Assessment and comparison of human exposure to lead between Belgium, Malta, Mexico and Sweden, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 59, (1987), 31-41.
300. Rončević N., Siriški J., Bukurov D., Djarmati D., Đorđević M., Vajagić L., Kristiforović-Ilić M., Izloženost dece olovu u Novom Sadu i okolnim selima, *Acta medica Medinae* 1, (1994), 31-35.
301. Bowen H.J.M., *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London, (1979).
302. Ala-Opas M., and Tahvonen R., Concentrations of Cadmium and Lead in Renal Cell Cancer, *J. Trace Elements Med. Biol.*, 9, (1995), 176-180.
303. Pavlović Z., Jokić A., Uticaj aerozagađenja na prisustvo i koncentraciju teških metala u krvi i mleku dojlja, *Hrana i ishrana*, 1-2, (1994), 1-4.
304. Ojars J. Lucis, et. al., Cadmium and Zinc in Pregnancy and Lactation, *Arch. Environ. Health*, 25, (1972), 14-22.
305. Bousquet W.F., Cardiovascular and renal effects of cadmium. (in: *Cadmium Toxicity*, Mennear J.E., Ed.), M. Dekker, New York, (1979), 133-157.
306. Nogawa K., Cadmium, (in: *Changing Metal Cycles and Human Health*, Nriagu, J.O., Ed.), Dahlem Konferenzen, Springer Verlag, New York, (1984), 275-284.
307. Nomyama K., Renal effects of cadmium, (in: *Cadmium in the Environment. Part II*, Nriagu, J.O., Ed.), Health Effects, Wiley, New York, (1981), 643-689.
308. Piscator M., The dependence of toxic reactions on the chemical species of the elements, (in: *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*, Bernhard, M., Brincman, F.E. and Sadler, P.J., Eds.), Dahlem Konferenzen, Springer Verlag, New York, (1986), 59-70.
309. Scott R., Rundle J., Fell G., Cunningham C., Ottaway J. and Willemsse P., The urological significance of chronic cadmium poisoning, (in: *Management and Control of Heavy Metals in the Environment*) Int. Conf. London: CEP Consultants, London, (1979), 27-30.
310. Vidović M., Bogunović D., Čupić S., Vidović D., Cadmium residue in placenta tissue, Fourth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Symposium Proceedings, Warsaw (1998), manuscript 407.

311. Vidović M., Vajagić L., Sudi J., Čupić S., Bogunović D., Cadmium exposition from air of certain population categories in Kikinda and Novi Sad, VII International congress of ecology, INTECOL Proceedings, Florence, Italy, (1998), 292.
312. Bogunović D., Vidović M., Vidović D., Rezidue kadmijuma u krvi pupčane vrpce novorođenčadi, II kongres pedijataru Jugoslavije, Zbornik sažetaka, Novi Sad (1998), 270.
313. Labar C., Lamberts L., Determination of Metals in Animal-Tissues by Potentiometric Stripping Analysis Without Chemical Destruction of Organic-Matter. *Electroch. Acta*, **39**, (1994), 317-325.
314. Lauwerys R., Buchet J. P., Roels H. and Hubermont G. Placental transfer of lead, mercury-cadmium and carbon monoxide in women, *Environ. Res.*, **15**, (1978) 278-289.
315. Vidović M., Bogunović D., Vidović M., Cadmium residue in placenta tissue and umbilical cord blood, (in: *Trace Elements in the Environment-Their Distribution and Effects*, B. Markert and K. Friese), Elsevier Science, Oxford, (2000), 507-514.
316. Vivoli G., Bergoni M., Borella P., Fantuzzi and Caselgrandi E., Cadmium in Blood, Urine and Hair Related to Human Hypertension; *J. Trace Elements Electrol. Health and Disease*, **3**, (1989), 139-145.
317. Đurić D., *Biohemija i biofizika industrijskih otrova*, Zavod za stručno usavršavanje, Sveska 10, Beograd, (1966).
318. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin-Elmer, Norwalk, (1982).
319. Akcyn G., Saltbap O., Bomb Decomposition of Organic Material For Determination Of Heavy-Metals by Atomic-Absorption Spectroscopy, *Anal. Lett.*, **29**, (1996), 477-486.
320. Beatty R. D., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin Elmer, Norwalk, USA, (1988).
321. Pinto C.G., Pavon J.L.P., Cordero B.M., Beato E.R., Sanchez S.G., Cloud Point Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometry – Application to the Determination of Cadmium, *J. Anal. Atom. Spect.*, **11**, 1996, pp 37-41.
322. Vickackaite V., Tautkus S., Kazlauskas R., Determination of Heavy-Metals in Natural-Waters by Flame Atomic-Absorption Spectrometry, *Chem. Anal.*, **41**, (1996), 483-488.
323. Almeida A.A., Lima J.L.F.C., Determination of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb in Industrial Atmospheric Particulate Matter by Eta-AAS Using Solid Samples Directly from Trapping Filters, *Atom. Spectros.*, **16**, (1995), 261-265.
324. Carlosens A., Prada D., Andrade J.M., Lopez P., Muniategui S., Cadmium Analysis in Soil by Microwave Acid Digestion and Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, (1996), 289-291.
325. Lopezgarcia I., Sanchezmerlos M., Hernandezcordoba M., Slurry Sampling for the Determination of lead, Cadmium and Thallium in Soil and Sediments by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry with Fast-Heating Programs, *Anal. Chim. Acta*, **328**, (1996), 19-25.
326. Allen L.B., Siitonen P.H., Thompson H.C., Aerosol-Phase Assisted Sample Digestion for the Determination of Trace-Metals in Organic-Samples by Plasma-Atomic Emission-Spectrometry, *J. Anal. Atom. Spect.*, **11**, (1996), 529-532.

327. Vinas P., Campillo N., Garcia L., Hernandez Cordoba M., Slurry procedures for the determination of cadmium and lead in cereal-based products using electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**, (1994), 306-310.
328. Mirić M., Trajković J., Baras J., Šiler S., *Analiza životnih namirnica*, TMF, Beograd, (1983).
329. Official Methods of Analysis of AOAC International, 16th edition, (1995).
330. Jan Rud Andersen, Zeeman-corrected Graphite Furnace Atomic-absorption Spectrometric Screening Method for the Determination of lead in Infant Formulas and Powdered Milks, *Analyst March*, **110**, (1995), 315-316.
331. Baranowska I., Lead and Cadmium in Human Placentas and Maternal and Neonatal Blood (in a Heavily Polluted Area) Measured by Graphite-Furnace Atomic-Absorption Spectrometry, *Occup. Environ. Med.*, **52**, (1995), 229-232.
332. Cheng-Chieh Yen, et. al. Lead Determination in Whole Blood by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Atom. Spectros.*, **18**, (1997), 64-69.
333. Francisco J. Krug, Marcia M. Silva, Pedro V. Oliveira, Joaquim A. Nobrega, Determination of lead in blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **50**, (1995), 1469-1474.
334. Pizent A., Telisman S., Analysis of Reference Materials for Serum Copper and Zinc by Flame AAS, *Atom. Spectros.*, **17**, (1996), 88-91.
335. Snee R.D., Models for the relationship between blood lead and air lead, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **50**, (1982), 303-319.
336. Janošević S., Dotlić R., Erić-Marinković J., *Medicinska statistika*, Medicinski fakultet, Beograd, (1998).
337. Stanišić V., *Osnovne statističke metode za medicinare*, Medicinski fakultet, Niš, (1994).

9. PRILOG

Tabela P-1.

Prosečna koncentracija i interval poverenja za vrednosti kadmijuma

		N	Prosek	SD	95% CI
Cd u placenti ($\mu\text{g/g}$) $p = 0,010$	Novi Sad	30	0,0749	0,0196	0,0676 - 0,0822
	Kikinda	31	0,0613	0,0188	0,0544 - 0,0682
	Total	61	0,0680	0,0202	0,0628 - 0,0713
Cd u krvi pupčanika ($\mu\text{g/ml}$) $p = 0,462$	Novi Sad	30	0,0016	0,0004	0,0014 - 0,0017
	Kikinda	31	0,0018	0,0009	0,0014 - 0,0021
	Total	61	0,0017	0,0007	0,0014 - 0,0018
Cd u plodovoj vodi ($\mu\text{g/ml}$) $p = 0,001$	Novi Sad	19	0,0145	0,0063	0,0114 - 0,0175
	Kikinda	28	0,0070	0,0067	0,0044 - 0,0096
	Total	47	0,0100	0,0075	0,0078 - 0,0122

Tabela P-2.

Distribucija izmerenih koncentracija kadmijuma u humanim medijumima

		N	Min	PERCENTIL (C)									Max
				10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Cd u placenti ($\mu\text{g/g}$)	NS	30	0,0350	0,0522	0,0562	0,0603	0,0684	0,0740	0,0780	0,0862	0,0964	0,1025	0,1190
	KI	31	0,0060	0,0416	0,0510	0,0562	0,0590	0,0600	0,0626	0,0690	0,0742	0,0774	0,1240
Cd u krvi pupčanika ($\mu\text{g/ml}$)	NS	30	0,0006	0,0006	0,0014	0,0015	0,0016	0,0016	0,0017	0,0017	0,0018	0,0019	0,0021
	KI	31	0,0010	0,0011	0,0012	0,0014	0,0014	0,0015	0,0016	0,0018	0,0019	0,0026	0,0059
Cd u plo- dovoj vodi ($\mu\text{g/ml}$)	NS	19	0,0050	0,0080	0,0090	0,0100	0,0120	0,0120	0,0150	0,0160	0,0200	0,0280	0,0370
	KI	28	0,0020	0,0029	0,0040	0,0040	0,0046	0,0050	0,0060	0,0063	0,0084	0,0124	0,0290

Tabela P-3.

Prosečna koncentracija i interval poverenja za vrednosti olova

		N	Prosek	SD	95% CI
Pb u placenti ($\mu\text{g/g}$) $p = 0,049$	Novi Sad	30	0,164	0,052	0,145 - 0,184
	Kikinda	31	0,206	0,080	0,176 - 0,235
	Total	61	0,186	0,070	0,167 - 0,204
Pb u krvi pupčanika ($\mu\text{g/ml}$) $p = 0,002$	Novi Sad	30	0,165	0,118	0,120 - 0,208
	Kikinda	30	0,285	0,168	0,222 - 0,348
	Total	60	0,175	0,165	0,133 - 0,218
Pb u plodovoj vodi ($\mu\text{g/ml}$) $p = 0,642$	Novi Sad	19	0,230	0,080	0,192 - 0,269
	Kikinda	27	0,223	0,119	0,176 - 0,270
	Total	46	0,226	0,104	0,195 - 0,257

Tabela P-4.

Distribucija izmerenih koncentracija olova u humanim medijumima

		N	Min	PERCENTIL (C)									Max
				10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Pb u placenti ($\mu\text{g/g}$)	NS	30	0,095	0,106	0,114	0,123	0,129	0,158	0,170	0,192	0,221	0,237	0,296
	KI	31	0,099	0,124	0,134	0,150	0,177	0,184	0,213	0,223	0,261	0,324	0,464
Pb u krvi pupčanika ($\mu\text{g/ml}$)	NS	30	0,001	0,000	0,010	0,077	0,121	0,168	0,208	0,268	0,285	0,312	0,370
	KI	30	0,001	0,007	0,119	0,163	0,198	0,288	0,359	0,396	0,468	0,506	0,591
Pb u plo- dovoj vodi ($\mu\text{g/ml}$)	NS	19	0,059	0,111	0,169	0,180	0,199	0,239	0,244	0,272	0,309	0,341	0,365
	KI	27	0,033	0,091	0,121	0,148	0,177	0,198	0,210	0,275	0,348	0,440	0,467

Tabela P-5.

Prosečna koncentracija i interval poverenja za vrednosti cinka

		N	Prosek	SD	95% CI
Zn u placenti ($\mu\text{g/g}$) $p = 0,055$	Novi Sad	30	2,472	1,206	2,022 - 2,923
	Kikinda	31	3,199	1,178	2,767 - 3,631
	Total	61	2,842	1,237	2,525 - 3,159
Zn u krvi pupčanika ($\mu\text{g/ml}$) $p = 0,15$	Novi Sad	28	1,714	0,463	1,534 - 1,894
	Kikinda	31	1,498	0,700	1,241 - 1,754
	Total	59	1,600	0,604	1,443 - 1,758
Zn u plodovoj vodi ($\mu\text{g/ml}$) $p = 0,072$	Novi Sad	19	0,772	0,454	0,553 - 0,991
	Kikinda	27	2,031	2,409	1,078 - 2,984
	Total	46	1,511	1,956	0,930 - 2,092

Tabela P-6.

Distribucija izmerenih koncentracija cinka u humanim medijumima

	N	Min	PERCENTIL (C)										Max
			10	20	30	40	50	60	70	80	90		
Zn u placenti ($\mu\text{g/g}$)	NS	30	0,918	1,070	1,374	1,540	1,883	2,194	2,770	3,031	3,496	4,138	5,412
	KI	31	1,458	1,837	2,073	2,489	2,729	3,039	3,482	3,618	3,939	5,248	6,452
Zn u krvi pupčanika ($\mu\text{g/ml}$)	NS	28	0,995	1,046	1,427	1,501	1,521	1,558	1,680	1,826	2,270	2,410	2,943
	KI	31	0,398	0,859	1,098	1,217	1,243	1,278	1,425	1,553	1,801	2,329	4,225
Zn u plodovoj vodi ($\mu\text{g/ml}$)	NS	19	0,056	0,136	0,244	0,430	0,705	0,819	0,975	1,204	1,208	1,326	1,409
	KI	27	0,192	0,253	0,387	0,462	0,635	1,086	1,237	2,653	3,717	5,692	9,310



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Садржај тешких метала у хуманом материјалу као последица загађења животне средине

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, 14.03.2014.

